

Florence LE CORNEC, Christian RIANDEY, Marie-Louise RICHARD
Laboratoire des formations superficielles, ORSTOM, Bondy

MINÉRALISATION PAR MICRO-ONDES DE MATÉRIAUX GÉOLOGIQUES (ROCHES ET SOLS) ET COMPARAISON AVEC LES MÉTHODES CLASSIQUES DE MISE EN SOLUTION

1. Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS), la spectrométrie d'émission atomique par plasma induit par haute fréquence (ICP-AES) et depuis peu la spectrométrie de masse à ionisation par plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) sont devenues les techniques les plus couramment utilisées pour l'analyse des éléments majeurs et traces dans les matériaux géologiques (THOMPSON and WALSH, 1989 ; JARVIS *et al.*, 1991). Cependant devant les difficultés rencontrées par ces appareils de mesure pour analyser directement des échantillons solides (effet de matrice important, mauvaise homogénéité de l'échantillon, etc.), la mise en solution préalable des matériaux avant dosage reste la méthode largement préférée, mais souvent longue et entièrement manuelle (VERNET and GOVINDARAJU, 1992). Le débit d'échantillons analysés est imposé non pas par l'appareil de mesure, dont les temps d'analyse sont courts (quelques minutes) mais par la minéralisation des échantillons.

Pour réaliser une analyse élémentaire complète (c'est-à-dire éléments majeurs, traces et volatils) d'un échantillon géologique, une seule digestion, en général ne suffit pas et plusieurs minéralisations doivent être effectuées. Au laboratoire, les méthodes aujourd'hui les plus utilisées sont (fig. 1) :

- la fusion au métaborate de lithium (LiBO_2) pour la mesure des éléments majeurs (dont SiO_2) et de quelques éléments traces (Cr, V, Zr, Y). Cette méthode très efficace, même pour les matériaux réfractaires (tels que la chromite ou la zirconite) et très rapide (30 mn avec un four à induction) permet de mettre en solution jusqu'à 60 échantillons par jour. Son principal inconvénient est de donner des solutions finales dont la concentration en solides dissous est élevée, ce qui peut entraîner des perturbations dans la mesure des éléments par ICP-AES ou surtout ICP-MS. Cette méthode n'est pas recommandée pour l'analyse des éléments traces (tableau 1).
- l'attaque acides HF - HClO_4 dans des capsules en platine sur plaque chauffante pour l'analyse des éléments traces (Ba, Co, Ni, Sr, Zn, terres rares...).
- l'attaque acides HF - HCl - HNO_3 en bombe Téflon pour le dosage des éléments volatils en traces et ultra-traces tels que Pb, Cd, As...

Ces deux attaques donnent des solutions peu chargées en sel et toute la silice a été volatilisée sous forme SiF_4 , ce qui est tout à fait favorable à la mesure des éléments traces par ICP-MS. En revanche, elles peuvent être incomplètes pour certains matériaux réfractaires et sont très longues : 3 à 4 jours (tableau 2).

Fig. 1 : Mises en solution pratiquées au laboratoire de géochimie de Bondy

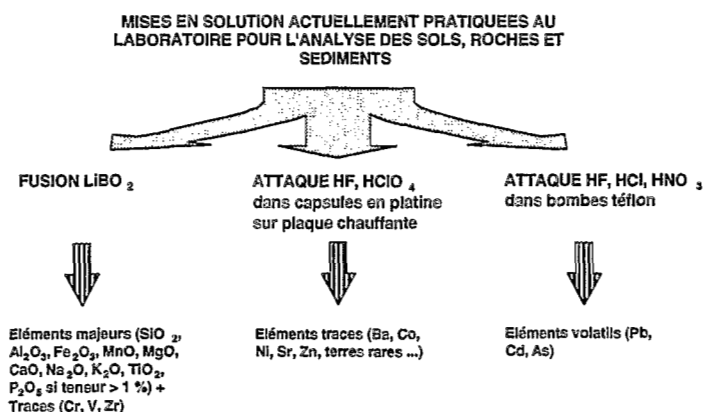


Tableau 1 : Caractéristiques des fusions au LiBO_2

Solutions finales :	- Majeurs : 0,06 g éch. dans 200 mL HCl 1 %, LiBO_2 0,25 % - Cr, V, Zr : 0,1 g éch. dans 50 mL HCl 5%, LiBO_2 1%
Durée d'une minéralisation :	30 mn
Rendement :	60 éch. / jour
Avantages :	- Durée de minéralisation courte - Dosage de SiO_2 possible - Méthode de mise en solution très efficace, même pour les minéraux réfractaires peu solubles à l'attaque acides HF-HClO_4 .
Inconvénients :	- La concentration en solides dissous dans la solution finale est élevée, ce qui peut entraîner des perturbations dans la mesure quantitative des éléments par spectrométries ICP-AES ou surtout ICP-MS. Cette méthode n'est pas recommandée pour l'analyse des éléments traces. - Perte des éléments volatils

Tableau 2 : Caractéristiques des attaques acides

Solutions finales :	- Éléments traces : 0,5 g éch. dans 50 mL HCl 5 %, - Éléments volatils : 0,25 g éch. dans 25 mL HNO ₃ 4%
Durée d'une minéralisation :	3 à 4 jours
Rendement :	40 éch. / 4 jours
Avantages :	- Les solutions sont peu chargées en sel et la silice a été volatilisée sous forme SiF ₄ . Les analyses par spectrométries d'absorption et d'émission atomiques sont par conséquent plus faciles, il est même possible de mesurer les éléments traces par ICP-MS.
Inconvénients :	- Durée de minéralisation longue - Impossibilité de doser SiO ₂ - Minéralisation incomplète de certains minéraux résistants

Les méthodes de minéralisation par micro-ondes apparues en 1975, sont présentées comme une alternative à ces deux derniers modes d'attaque car beaucoup plus rapides (KINGSTON and JASSIE, 1988). En effet, si un échantillon est placé dans un réacteur transparent aux micro-ondes avec un liquide polaire ou une solution ionique (généralement un acide), les micro-ondes provoquent une agitation des molécules, suivant deux mécanismes : conduction ionique et rotation dipolaire, ce qui entraîne un chauffage rapide de la solution. Les facteurs qui influencent ces phénomènes sont d'une part la viscosité, la température et la constante diélectrique de la solution, d'autre part la concentration, la charge, la taille et la mobilité des ions dissous. Aujourd'hui très largement répandues pour la digestion de nombreux échantillons biologiques (KINGSTON and JASSIE, 1986 ; MATUSIEWICZ, 1994), alimentaires (TEISSÈDRE *et al.*, 1993), végétaux (NADKARNI, 1984 ; KINGSTON and JASSIE, 1986 ; LAJUNEN *et al.*, 1992)..., les micro-ondes sont encore peu utilisées en routine pour la minéralisation totale et difficile des matériaux géologiques, sols et roches (LAMOTHE *et al.* 1986, TOTLAND *et al.* 1992 ; ZEHR *et al.*, 1994).

Afin de mesurer la qualité de la mise en solution par ce procédé, nous avons testé plusieurs appareils existant sur le marché et permettant de travailler en milieu ouvert (le MICRODIGEST de Prolabo) ou fermé (les fours micro-ondes CEM et MILESTONE). Nous avons d'abord comparé les caractéristiques techniques de chaque système, puis développé des modes

opératoires et étudié les résultats de ces minéralisations. Ces essais ont été réalisés sur des matériaux de référence (Géostandards) et différents échantillons de sols et roches. Après minéralisation, les éléments (majeurs et traces) présents dans les solutions ont été analysés par ICP-AES. Les teneurs trouvées ont été comparées aux teneurs recommandées pour les matériaux de référence et/ou à celles mesurées dans les solutions obtenues par une minéralisation classique (fusion ou attaque sur plaque chauffante). La reproductibilité de chacune des méthodes a également été testée.

2. Instrumentation

2.1. Systèmes micro-ondes

Nous avons travaillé sur trois appareils différents :

- Système ouvert : - MICRODIGEST 301 (PROLABO)
- Systèmes fermés : - CEM MDS (OSI)
- MILESTONE (ROUCAIRE)

Les caractéristiques techniques de chaque système ouvert et fermé sont données tableau 3.

Pour les systèmes ouverts, ce sont la puissance programmée des micro-ondes et la durée à cette puissance qui déterminent la température et le temps de chauffe du mélange échantillon-acides.

Avec les systèmes opérant sous pression, la programmation peut se faire selon deux modes différents :

- soit on procède de façon analogue au système ouvert, et dans ce cas, la pression à l'intérieur du réacteur dépend d'une part de la puissance et de la durée programmées, d'autre part de l'échantillon et du mélange d'acides ajoutés (MILESTONE). Si le maximum de puissance autorisé est atteint, les disques de rupture jouent leur rôle de contrôle et se déforment pour

Tableau 3 : Caractéristiques techniques des différents appareils

	MICRODIGEST 301	MILESTONE MLS-1200 MEGA	CEM MDS-2000
	Milieu ouvert chauffage par micro-ondes focalisées	Milieu fermé	Milieu fermé
<i>Pression</i>	Pression atmosphérique	Pression maxi 110 bars	Pression maxi 40 bars (600 psi)
<i>Paramètre contrôlé</i>	Puissance des micro-ondes (% de la puissance maxi)	Puissance des micro-ondes(en W). Si la pression est supérieure à 110 bars, la valve de sécurité se déforme et on a décompression (en option contrôle de la pression et de la température)	Pression dans un réacteur (en option contrôle de la température)
<i>Nombre d'échantillons</i>	1 éch. à la fois mais possibilité de traiter successivement 16 éch. automa- tiquement (Microdigest™ A 301)	6 éch. simul- tanément	12 éch. simul- tanément si digestion à pression < 200 psi 6 éch. simul- tanément si digestion à pression > 200psi
<i>Ajout des réactifs</i>	automatique (maxi 6)	manuel avant introduction des réacteurs dans le four	manuel avant introduction des réacteurs dans le four
<i>Evaporation des acides</i>	à l'aide d'une tête d'aspiration à 2 positions placée au-dessus du matras	réacteurs ouverts placés sur un carrousel spécial pour l'évaporation	réacteurs ouverts placés sur le carrousel de minéralisation

2.2. ICP-AES

Toutes les analyses élémentaires ont été réalisées sur un spectromètre d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence VARIAN Liberty 200. Pour les minéralisations micro-ondes, les éléments majeurs sont dosés après dilution au 1/20 de la solution finale.

3. Mode opératoire

Le mode opératoire général pour les différents appareils testés est le suivant :

- *Prise d'essai* : 0,5 g échantillon
- *Étapes de la mise en solution* :
 - 1 ou 2 attaques avec les acides :

fluorhydrique
perchlorique
chlorhydrique
nitrique
 - Évaporation des acides ;
 - Reprise(s) avec HCl 1/2 puis avec de l'eau bi-échangée à chaud.
- A froid, *dilution* des solutions obtenues dans des fioles jaugées de 50 mL avec de l'eau bi-échangée.

L'utilisation des quatre acides HF, HClO₄, HCl et HNO₃ n'est pas nécessaire pour tous les échantillons mais nous avons recherché une méthode commune pour un maximum de matériaux.

Enfin pour toutes les minéralisations, nous avons utilisé des matras ou réacteurs en téflon.

3.1. Système MICRODIGEST

Avec le système MICRODIGEST, toutes les étapes de la minéralisation (attaques, évaporation, reprise(s) avec les volumes d'acides injectés, les puissances et les durées de chauffe) sont rentrées sur un programmateur et ensuite effectuées successivement de façon automatique (tableau 4). Au moins deux attaques ont été systématiquement effectuées. Ce programme peut être répété sans intervention de l'opérateur pour 16 échantillons placés sur un carrousel avec l'appareil Microdigest A 301. La durée de la minéralisation est d'environ 1 heure par échantillon. Pour certains matériaux plus difficiles à mettre en solution, il est intéressant après l'ajout des acides HF-HClO₄ de laisser réagir à froid une nuit, puis éventuellement de faire des attaques supplémentaires à l'acide fluorhydrique. Dans ce cas, la durée de la minéralisation sera rallongée.

La dernière évaporation à sec avant reprise devra être la plus totale possible sans calcination de l'échantillon et formation d'espèces insolubles ensuite dans HCl 1/2 en volume. C'est pourquoi, la durée de cette mise à sec peut varier de quelques minutes d'un échantillon à l'autre. On peut également effectuer une première reprise à l'acide chlorhydrique, qui sera évaporé, avant la mise en solution finale.

Tableau 4 : Exemple de programme avec le MicrodigestTM 301

L'échantillon est légèrement humidifié par quelques gouttes d'eau bi-échangée.

Étape	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Réact	HF	HCl	HNO ₃	HClO ₄		HF	HCl		HCl (1/2)	H ₂ O
Vites.	10	10	10			10	10			
V.(ml)	10	3	3	5		10	3		5	25
P.(%)			35	35	50		45	50	40	40
Tps (min.)			10	5	10		10	10 à 15	5	5
Evap.					1			1		
DURÉE TOTALE : 55 à 60 MIN.										

3.2. Systèmes MILESTONE et CEM

Pour les systèmes fermés, l'intervention de l'opérateur est nécessaire entre chaque étape : ajouter les réactifs, mettre en place les réacteurs dans le four, après l'attaque acide mettre à refroidir les réacteurs dans l'eau, les ouvrir, les replacer dans le four pour l'évaporation etc. (tableau 5). De ce fait, nous nous sommes toujours limités à une seule attaque avec ces fours. La durée totale de la minéralisation est d'environ 1 heure 30 à 2 heures pour six échantillons.

Remarques

- La quantité ajoutée d'acides est en général plus faible dans les systèmes fermés que dans les systèmes ouverts, en particulier si on ne travaille pas avec contrôle de pression.
- La valeur de la puissance programmée dépend du nombre de réacteurs placés dans le four. Elle est plus élevée si le nombre de réacteurs est plus grand.

Tableau 5 : Exemple de programme avec le système Milestone

- *Réactifs*: HF 3 mL
HNO₃ 1 mL
HCl 1 mL
HClO₄ 1 mL

- *Attaque*:

Etape	1	2	3
Puissance (W)	250	400	500
t. de chauffe (mn)	5	5	6 à 8

- *Refroidissement des réacteurs et ouverture*

- *Evaporation*:

Etape	1	2	3
Puissance (W)	500	400	250
t. de chauffe (mn)	8 à 15	5 à 10	5 à 10

- *Reprise*:

Ajout de 5 mL HCl 1/2 en volume (étape 1) puis de 20 mL H₂O biéchangée (étape 2). Les réacteurs sont placés ouverts dans le four.

Etape	1	2
Puissance (W)	250	250
t. de chauffe (mn)	2	3

DURÉE TOTALE APPROXIMATIVE : 1 HEURE 15 A 1 HEURE 40

- Pour le système Milestone, sans contrôle de pression, il faut trouver un compromis entre la puissance imposée des micro-ondes, le temps de chauffe à cette puissance et les risques de surpression dans les réacteurs. Ces différents paramètres dépendent du type d'échantillon traité, des acides et de leurs quantités dans les réacteurs. Il est toujours préférable de ne pas commencer par chauffer trop fort, puis d'augmenter la puissance par palier successif.
- Pour refroidir plus rapidement, les réacteurs sont mis dans de l'eau. Il faut attendre environ 20 minutes avant leur ouverture afin d'être revenu à pression atmosphérique et de ne perdre aucun élément.
- La puissance et la durée de l'évaporation dépendent du nombre et du type d'échantillons. De grandes différences de temps entre échantillon ont été observées, ce qui complique la surveillance des échantillons dans le four.

- Pour le système CEM, les différentes étapes de programmation sont identiques à celles du digesteur Milestone, mais au lieu d'imposer une puissance en continu aux réacteurs fermés au moment de l'attaque, on programme une pression de consigne. La puissance programmée permet d'atteindre cette pression et ensuite de la maintenir.

3.3. Commentaires

Certains matériaux sont plus sensibles que d'autres à des températures de chauffe élevées ou des temps de chauffe trop longs. Cette caractéristique est vérifiée quel que soit le mode de chauffage utilisé mais elle est encore plus marquée avec les systèmes micro-ondes, qui permettent de monter rapidement à des températures très élevées et souvent non mesurables par l'opérateur. Sur plaque chauffante, il est d'une part plus facile de contrôler la température, d'autre part les variations sont moins brusques.

L'étape la plus délicate pour tous les appareils testés est l'évaporation des acides. Il est souvent difficile d'évaporer à sec complètement pour éliminer l'acide fluorhydrique sans calciner l'échantillon et/ou reformer des espèces insolubles ensuite dans HCl (ex : Basalte BE-N, 1 minute de chauffage en trop peut entraîner la calcination du résidu, qui ne se redissout ensuite pas dans HCl au 1/2 en volume).

4. Résultats analytiques et commentaires

4.1. Justesse

Plusieurs matériaux de référence (AN C, BE N, DR N, MPG 1, SY 4



d'autres types d'échantillons. Ainsi les différents programmes élaborés pour les systèmes fermés n'ont pas permis de minéraliser avec succès les granites (teneur en silice élevée), ou la bauxite (teneur en alumine élevée) alors que les

démontrée. De plus, les quelques essais effectués avec le système CEM à différentes pressions croissantes n'ont pas donné de meilleurs résultats. On peut se demander si une seule attaque est toujours suffisante pour ces échantillons. Mais exécuter deux attaques avec évaporation des réactifs entre chacune demanderait un temps de minéralisation et surtout une durée d'occupation de l'opérateur trop longs et serait peu envisageable pour notre laboratoire. L'emploi d'autres acides tels que les acides phosphorique ou sulfurique a également été recommandé par différents vendeurs d'appareils micro-ondes pour la dissolution notamment de l'alumine. Ces différents acides n'ont pas été utilisés dans le cadre de ce travail car leur évaporation difficile ne permettait pas une reprise des échantillons par les acides chlorhydrique ou nitrique, seuls milieux favorables à l'analyse des éléments traces par spectrométrie atomique.

Par rapport aux attaques sur plaque chauffante, les appareils micro-ondes n'ont pas amélioré la mise en solution des éléments particulièrement difficiles (ex : le chrome). Sur la figure 2 nous avons comparé sur trois matériaux très

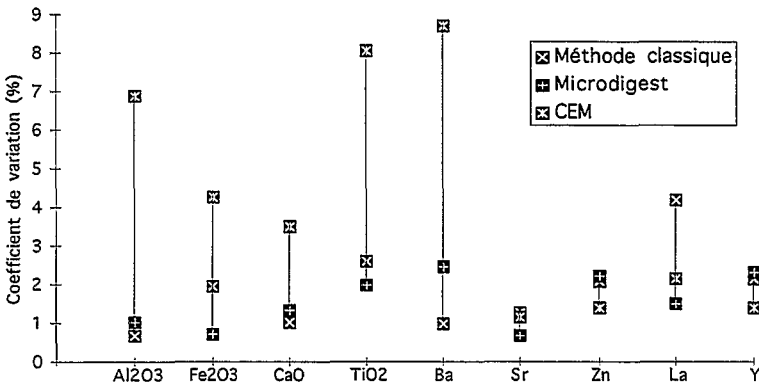
4.2. Répétabilité

Une méthode de préparation d'échantillons ne peut être validée que si elle est répétable. C'est cette caractéristique que nous avons testé dans un deuxième temps en réalisant 3 ou 5 mises en solution, consécutives pour l'appareil Microdigest, simultanées ou consécutives pour les fours, avec la même

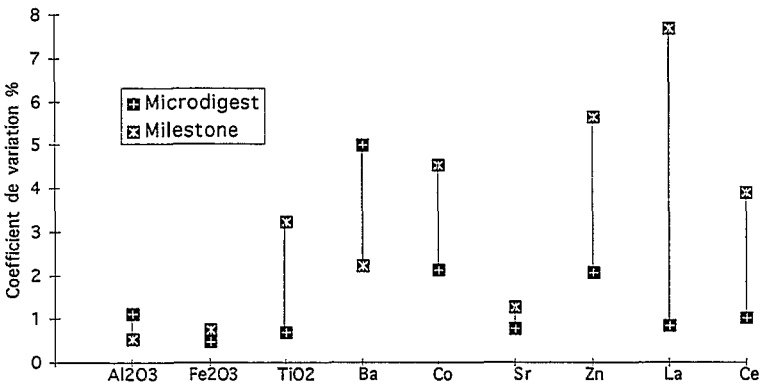
avantage de la méthode. Elle permet d'une part de donner une réponse analytique très rapide pour la détermination des éléments traces (1 journée pour appareil micro-ondes contre 3 ou 4 jours pour les attaques sur plaque chauffante), d'autre part, éventuellement de tester plusieurs programmes de minéralisation avec différents acides si l'échantillon est particulièrement difficile.

Figure 3 : Reproductibilité des minéralisations

1NBR Laser Graphique 1'' \a \p
SYENITE SY-4



1NBR Laser Graphique 3'' \a \p
MK1NBR



En revanche, les rendements, c'est-à-dire le nombre d'échantillons minéralisés sur une semaine, ne sont guère supérieurs avec les systèmes micro-ondes, à moins de posséder plusieurs appareils. Avec l'appareil Microdigest A 301, pouvant travailler 24 heures/24 heures, 16 à 24 échantillons peuvent être préparés en 24 heures, soit un rendement d'environ une centaine d'échantillons par semaine. Ce rendement est à peu près identique avec les fours. En effet, bien que plusieurs échantillons puissent être mis en solution simultanément, les appareils ne peuvent opérer en l'absence de l'opérateur. Les rendements obtenus avec la méthode d'attaque acide sur plaque chauffante dépendent du nombre de plaques et de creusets dont on dispose. Mais un opérateur peut avoir des rendements à peu près similaires à ceux cités précédemment car la surveillance des étapes de mise en solution n'est pas permanente. Le temps d'occupation de l'opérateur sera d'ailleurs moins important que pour l'utilisation des fours.

La sécurité, si les consignes sont respectées, est excellente pour tous les appareils micro-ondes. Il n'existe cependant aucun contact avec les réactifs, c'est-à-dire principalement les acides avec le système ouvert alors que ceux-ci sont introduits manuellement dans les réacteurs si on opère sous pression. Il faut également impérativement bien attendre le retour à pression atmosphérique après l'attaque sous haute pression pour la sécurité mais également afin de ne pas perdre de produits.

Tous ces éléments de comparaison sont rappelés dans le tableau 7.

5. Conclusion

Le principal avantage des systèmes micro-ondes est de permettre une mise en solution rapide des échantillons géologiques, surtout pour l'analyse des traces. Pour les échantillons particulièrement difficiles, il est donc possible de tester le même jour plusieurs programmes de minéralisation avec différents acides.

De part la conception même de l'appareil Microdigest, il a été plus facile de reproduire les manipulations effectuées au laboratoire sur le système ouvert que sur les systèmes fermés. En effet, il n'est pas toujours aisé d'évaluer l'importance des hautes pressions.

L'appareillage, quel que soit le modèle, est simple d'utilisation et présente une bonne sécurité pour l'opérateur. Mais seul Prolabo propose un digesteur entièrement automatique (MICRODIGEST A301).

L'étape la plus délicate de la minéralisation est l'évaporation, pour les matériaux géologiques. Indispensable pour éliminer l'acide fluorhydrique et la silice et afin de se retrouver en milieu acide chlorhydrique ou nitrique beaucoup plus favorable, elle nécessite une surveillance étroite. Si cette surveillance est facile sur plaque chauffante, elle devient beaucoup plus délicate dans un système

Tableau 7 : Comparaison des différents systèmes micro-ondes

	MICRODIGEST	MILESTONE	CEM
Durée d'une minéralisation	60 à 90 mn	75 à 105 mn	90 à 130 mn
Rendement	16 à 24 éch. / jour si appareil automatique	18 éch. / jour	18 à 24 éch. / jour
Temps opérateur	Minimum si appareil automatique	Présence quasi permanente	Présence quasi permanente
Sécurité	Excellente, aucun contact avec les réactifs	Excellente, mais contact avec les réactifs et ne pas ouvrir les réacteurs avant retour à pression atmosphérique	Bonne, mais contact avec les réactifs et ne pas ouvrir les réacteurs avant retour à pression atmosphérique. Faire attention au contrôle de

Références bibliographiques

JARVIS K.E., GRAY A.L. and HOUK R.S., 1991. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*. Blackie, Glasgow.

KINGSTON H.M. and JASSIE I.B. 1986. Microwave energy for acid decom-