

Francis SONDAG
Laboratoire des formations superficielles
ORSTOM, Bondy

DÉTERMINATION DES INFRA-TRACES PAR ICP-MS ET PROBLÈMES LIÉS À LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET À L'ANALYSE EN MILIEU ULTRA-PROPRE

1. Introduction

La mise au point de méthodes analytiques offrant des seuils de détection de plus en plus bas répond aux besoins croissants rencontrés dans de nombreux champs de recherche. Dans le domaine des Sciences de la Terre par exemple, on s'est aperçu que des éléments en infra-traces et leurs isotopes pouvaient donner des informations fondamentales pour l'interprétation de la genèse des roches mantelliques, pour retracer les circuits des eaux hydrothermales ou supergènes ou pour expliquer la cristallogénèse de nombreux minéraux.

Ces progrès analytiques ont toutefois comme corollaire la nécessité de contrôler de manière de plus en plus rigoureuse les étapes de préparation, minéralisation et conservation des échantillons afin d'éviter les contaminations accidentelles, mais aussi de s'assurer de la pureté de tous les réactifs et de la vaisselle utilisée. Dans ce cas, les méthodes de minéralisation plus au moins automatisées, comme l'utilisation de four à micro-ondes, peuvent être d'un grand intérêt. La propreté de l'enceinte de travail des équipements analytiques pose également des problèmes spécifiques car il s'agit alors de minimiser l'entrée de polluants dans de grands volumes qui nécessitent souvent simultanément une ventilation importante afin d'évacuer la chaleur produite par leur fonctionnement. Ceci est particulièrement vrai lorsque les laboratoires d'analyse sont situés dans des environnements urbains de plus en plus contaminés.

2. La spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS)

Le couplage d'un spectromètre de masse à une source plasma à couplage inductif a été mis au point il y a une dizaine d'années et divers constructeurs sont actuellement présents sur le marché.

Appareillage

L'appareil (fig. 1) est constitué d'une torche ICP très similaire à celle utilisée en spectrométrie ICP optique ; elle utilise un générateur radiofréquence à 27,12 ou 40,68 MHz dont l'énergie permet d'amener l'argon à l'état de plasma, ce qui correspond à un gaz ionisé globalement neutre. L'échantillon

est introduit après passage dans une chambre de nébulisation pneumatique utilisant également les mêmes types de nébuliseur que l'ICP optique (Meinhard ou V-groove p. ex.). Les ions produits sont ensuite échantillonnés pour être introduits dans le spectromètre de masse par une interface constituée d'un premier cône en nickel percé d'un trou d'un diamètre de 0,8 mm suivi d'un second cône, lui aussi en nickel, appelé « skimmer » ou « écremeur », perforé à 0,5 mm. L'interface est suivie d'un dispositif destiné à focaliser les ions et à éliminer les photons et espèces neutres. Les ions arrivent ensuite sur le détecteur après séparation en fonction de leur masse par un filtre de masse quadripolaire.

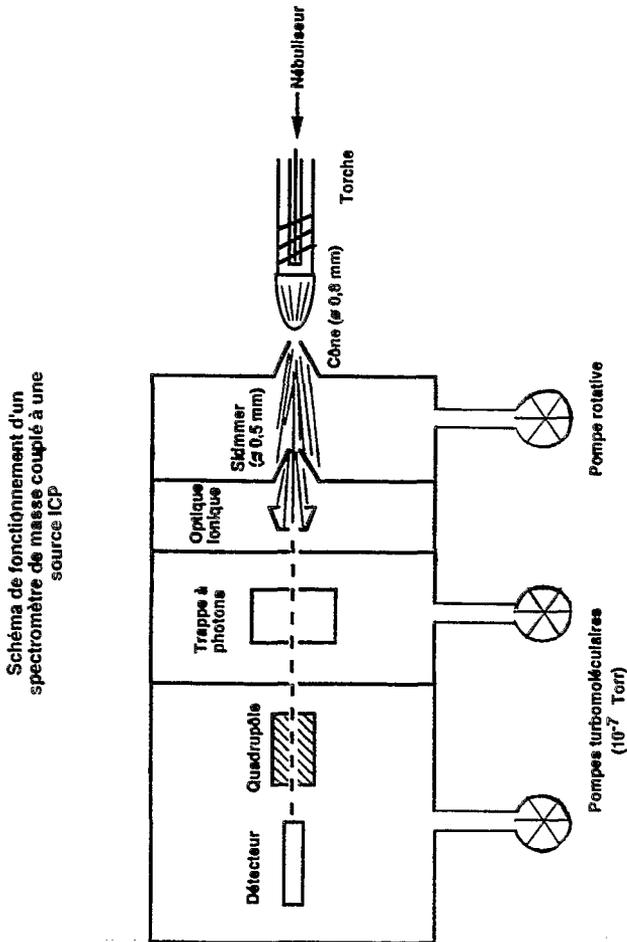


Figure 1

L'ensemble optique ionique - filtre de masse - détecteur est maintenu sous un vide d'environ 10^{-6} - 10^{-7} mm de Hg. Le rôle de l'interface entre la torche et le spectromètre de masse est donc, en plus de son rôle d'échantillonnage, d'assurer le passage entre un milieu à la pression atmosphérique et très haute température à un milieu à très basse pression et température ambiante.

Performances et mise en œuvre

Cette technique permet d'atteindre des limites de détection très basses (tableau 1), de l'ordre de ou inférieures à 10^{-12} g/g (ppt) pour de nombreux éléments y compris les plus légers (rapports m/z compris entre 7 et 250 Daltons) et de déterminer les différents isotopes d'un même élément. Le tableau I compare les valeurs théoriques en solution par rapport à la spectrométrie ICP optique et d'absorption atomique flamme et four. On constate l'abaissement notable des limites de détection par ICP-MS, notamment pour divers métaux, pour les éléments du groupe des Terres rares ainsi que pour U.

Cette technologie ne doit toutefois pas être considérée comme la panacée pour résoudre tous les problèmes d'analyses minérales. En effet, non seulement elle demande un investissement assez lourd mais aussi elle est totalement inadaptée au dosage d'éléments en traces ou mineurs. Elle n'est pas exempte non plus d'interférences. Les principales d'entre elles sont les suivantes :

- isobariques : existence d'isotopes de même masse (^{58}Ni avec ^{58}Fe , ^{40}Ar avec ^{40}Ca).

Corrections possibles par l'utilisation d'un autre isotope.

- ions polyatomiques : Cl, P, S, O, Ar combinés ($^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}$ avec ^{75}As , $^{35}\text{Cl}^{416}\text{O}$ avec ^{51}V).

Ces interférences peuvent être minimisées par la préparation en milieu nitrique.

- ions doublement chargés ayant le même m/z (^{138}Ba avec ^{69}Ga , ^{208}Pb avec ^{104}Ru).

Ces interférences sont peu nombreuses, bien répertoriées et peuvent être corrigées par le calcul grâce à des coefficients fournis.

- effet de matrice : lié aux concentrations en sels (viscosité, ionisation par les alcalins).

On peut y remédier par l'adaptation du milieu de calibrage et par l'utilisation d'un étalon interne.

Tableau 1 : Comparaison des limites de détection (en µg/l)

Élément	ICPMS	ICPAES	SAA Four	ICP AES /	SAA Four /	SAA Flamme
				ICPMS	ICPMS	
As	0,050	20	1,00	400	20	500
Al	0,010	3	0,50	300	50	50
Ba	0,005	0,2	1,50	40	300	50
Be	0,050	0,5	0,05	10	1	5
Bi	0,005	20	1,00	4 000	200	100
Cd	0,010	3	0,05	300	3	5
Ce	0,005	15		3 000		200 000
Co	0,005	10	0,50	2 000	100	10
Cr	0,005	10	0,15	2 000	30	10
Cu	0,010	5	0,50	500	50	5
Gd	0,005	5		1 000		4 000
Hb	0,005	1		200		80
In	0,010	30	0,50	3 000	50	80
La	0,005	0,05		10		4 000
Li	0,020	1	0,50	50	25	5
Mn	0,005	0,5	0,06	100	12	5
Ni	0,005	10	0,50	2 000	100	20
Pb	0,005	20	0,50	4 000	100	20
Se	0,100	50	1,00	500	10	1 000
Tl	0,010	30	1,50	3 000	150	40
U	0,010	30		3 000		100 000
Y	0,005	0,5		100		500
Zn	0,020	1	0,01	50	0,5	2

3. Implications pour le laboratoire

L'analyse d'éléments en ultra-traces implique naturellement une série de contraintes au cours des différentes étapes de préparation et d'analyse. On peut citer principalement :

- la nécessité d'utiliser des réactifs de hautes puretés (type « Suprapur » ou « Normatom »), ou éventuellement de les redistiller, ainsi que de l'eau ultra pure de résistivité proche de 18 MΩ ;
- l'emploi d'une vaisselle spécifique, réservée à un type d'analyse particulière ;
- le travail dans des salles « blanches » spécialement conçues au niveau des peintures, revêtement de sol, étanchéité des portes et des fenêtres et comportant généralement un sas d'entrée et un système de mise en surpression ;
- le port de vêtements appropriés et réservés au travail dans ces salles.

Il est en outre conseillé de travailler sous flux laminaire (vertical de préférence) afin de diminuer encore les risques de contaminations. Ces dispositifs garantissent moins de 0,0001 % particules de 0,3 µm grâce à l'utilisation de filtres absolus. Ils répondent généralement à la norme américaine dite « Classe 10 » qui prévoit moins de 10 particules supérieures à 0,5 µm par pieds cube (± 28,3 L).

4. Conclusions

La mise en œuvre de techniques de plus en plus performantes sur le plan de la sensibilité, de la rapidité et de la spécificité réclame une adaptation des modes de travail au laboratoire. Cette adaptation concerne non seulement l'apprentissage et la formation aux techniques et méthodologies mais tout l'environnement physique de travail. Elle implique aussi un contrôle encore plus rigoureux de toutes les étapes de préparation des échantillons ainsi que des produits utilisés.