



HAL
open science

Optimisation de l'analyse de l'arsenic à l'état d'ultra-traces en milieu acide chlorhydrique par ICP-MS

Alexandre Labet, Nadege Tudela, Peio Riss

► To cite this version:

Alexandre Labet, Nadege Tudela, Peio Riss. Optimisation de l'analyse de l'arsenic à l'état d'ultra-traces en milieu acide chlorhydrique par ICP-MS. 60 ans de la CETAMA - Métrologie et analyses chimiques, Oct 2021, Nîmes, France. 2021. cea-03699732

HAL Id: cea-03699732

<https://cea.hal.science/cea-03699732>

Submitted on 20 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

A. LABET¹, N. TUDELA¹, P. RISS².

¹ CEA, DES, IRESNE, DEC, Cadarache, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France

² Analytik Jena France, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

Introduction

Le LARC (Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques) du CEA Cadarache développe et met en œuvre des méthodes d'analyses chimiques et radiochimiques sur différents types de matériaux associés aux circuits réacteurs, combustibles nucléaires, déchets nucléaires, etc.

L'amélioration des performances analytiques des instruments ICP-MS constitue plus que jamais la clé d'une analyse fiable et efficace pour de nombreuses applications. L'un des grands défis auxquels la technique ICP-MS est confrontée consiste à mesurer l'arsenic dans les échantillons contenant des teneurs élevées en chlore, en raison des interférences polyatomiques formées dans le plasma, de l'isotope unique de l'arsenic disponible et de la faible ionisation de cet élément dans un plasma d'argon. L'élément As est souvent demandé dans les spécifications des clients du LARC avec des exigences très basses en termes de concentration ($[As] < \mu\text{g/L}$ dans des échantillons minéralisés en milieu HNO_3/HCl concentré).

Instrumentation et méthodologie

Les tests ont été réalisés sur l'appareil ICP-MS de modèle Analytik Jena PlasmaQuant MS Elite (figure 1). Ce système est équipé de plusieurs technologies innovantes brevetées qui ont été évaluées pour atteindre les limites de quantification d'arsenic les plus basses possibles dans des matrices d'échantillons contenant 1% HCl et 2% HNO_3 (v/v) : cellule de collision/réaction intégrée (iCRC), Nitrox et BOOST. La limite de quantification (LQ) a été déterminée en injectant une quantité connue d'As dans les échantillons de matrice sur 10 répétitions ($n = 10$). La moyenne de ces 10 mesures a été calculée et l'écart maximal par rapport à la valeur théorique a été fixé à $\pm 20\%$.



Figure 1 : appareil ICP-MS Analytik Jena PQMS Elite au LARC

iCRC

La conception brevetée de l'iCRC fonctionne en injectant des gaz collisionnels (He) et réactionnels (H_2) dans l'expansion du plasma à l'extrémité du cône skimmer, éliminant ainsi les interférences courantes formées par le plasma et la matrice qui détériorent les limites de détection d'éléments importants comme As, Se, Cr, V et Fe (figure 2). L'iCRC permet d'atteindre des limites de détection beaucoup plus basses, en particulier pour les échantillons avec des matrices complexes (figure 3).

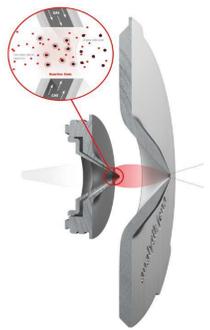


Figure 2 : principe de l'iCRC

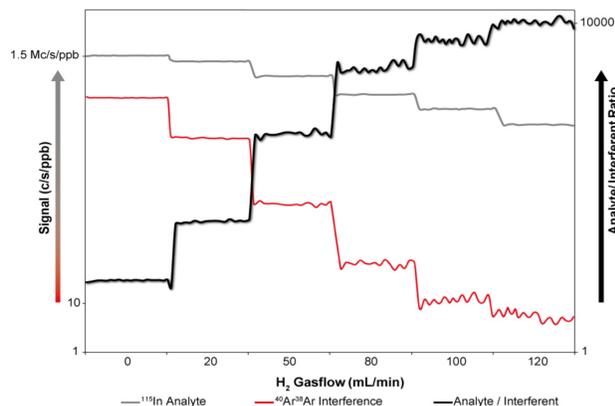


Figure 3 : Augmentation du rapport entre le signal d'analyte ($^{115}\text{In}^+$) et l'interférence des dimères d'argon (Ar_2^+) avec iCRC

Dans cette étude, l'hydrogène s'est avéré le gaz iCRC le plus efficace et un débit de 130 mL/min a fourni les meilleures performances. Dans ces conditions, une LQ de 0,6 $\mu\text{g/L}$ a été atteinte.

Nitrox

Avec l'accessoire Nitrox, l'azote est ajouté via la ligne de gaz auxiliaire dans le plasma. L'ajout d'un faible débit d'azote améliore considérablement la sensibilité globale pour une gamme d'éléments faiblement ionisés, notamment l'arsenic et le sélénium. L'ajout d'azote au plasma d'argon augmente la température du plasma, aidant à s'affranchir plus efficacement des oxydes et autres interférences matricielles. Il favorise également la recombinaison de l'oxygène avec l'azote par la formation de N-O qui élimine efficacement une partie importante de l'oxygène libre du plasma pour une réduction supplémentaire des interférences. Plusieurs débits d'azote (0 à 60 mL/min) et puissances plasma RF (1300 à 1500 W) ont été testés et le rapport signal/fond (S/B) a été comparé pour chaque réglage (figure 4). Le RSD du signal a également été évalué.

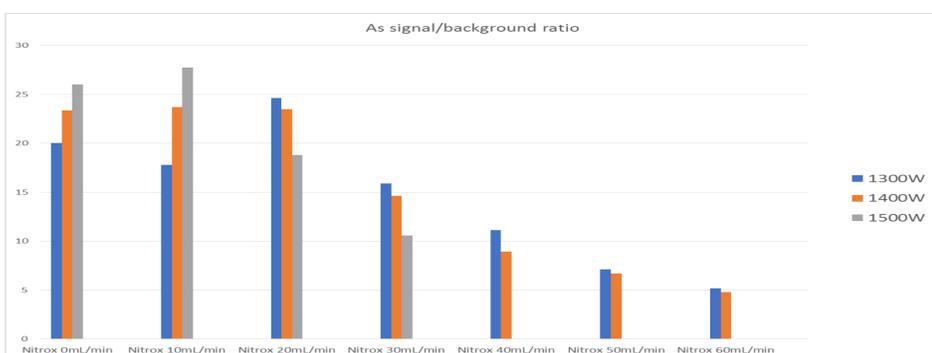


Figure 4 : Rapports signal/fond de As utilisant différents débits de N_2 et puissances de plasma RF

Les meilleurs réglages, en termes de rapport S/B et RSD (non affichés ici), ont été obtenus en utilisant un débit de N_2 de 20 mL/min et une puissance RF de 1300 W. En utilisant une combinaison de H_2 et N_2 respectivement à 130 et 20 mL/min, une LQ de 0,06 $\mu\text{g/L}$ pour l'arsenic dans la matrice de l'échantillon a pu être atteinte.

BOOST

La présence de molécules de gaz réactives dans le trajet des ions entraîne des collisions de ces molécules et d'ions analytes. En conséquence, l'énergie cinétique des ions analytes est réduite et seule une fraction peut être extraite des lentilles d'extraction réduisant par la suite la sensibilité. En appliquant une tension positive sur le cône skimmer, les ions sont réaccélérés de manière uniforme permettant à une grande fraction d'entrer dans l'optique ionique. Avec la technologie BOOST, la sensibilité est conservée dans une large mesure, améliorant directement les limites de détection (figure 5).

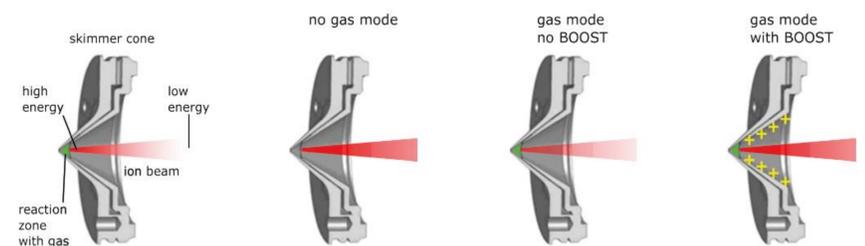


Figure 5 : principe du BOOST

En combinaison avec le mode iCRC (H_2 à 130 mL/min) et Nitrox (N_2 à 20 mL/min), différentes tensions ont été appliquées au cône skimmer et la valeur optimale a été trouvée à 4V. La limite de quantification de l'arsenic dans ces conditions était de 0,02 $\mu\text{g/L}$ (figure 6) et elle a été validée sur 10 solutions.

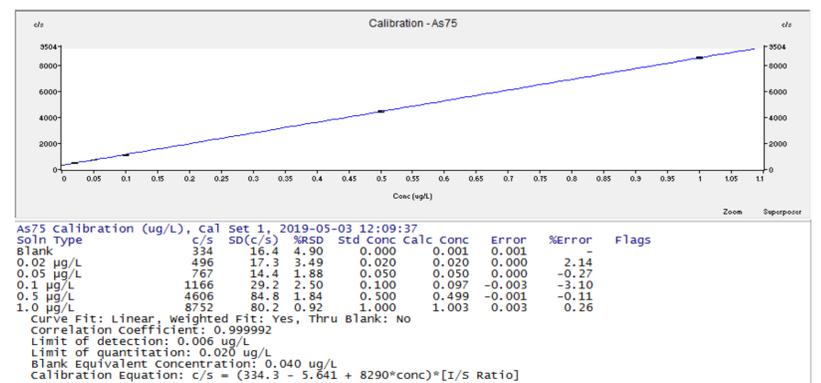


Figure 6 : Courbe d'étalonnage de As dans 1% HCl / 2% HNO_3 (v/v)

Conclusion

Avec l'appareil ICP-MS de modèle Analytik Jena PlasmaQuant MS Elite, la combinaison de plusieurs technologies innovantes a permis d'augmenter d'un facteur 30 les limites de quantification de l'arsenic dans les échantillons contenant 1% d'HCl (v/v) par rapport au mode iCRC seul (tableau 1).

Conditions	LQ As [$\mu\text{g/L}$]
mode iCRC	0.6
mode iCRC + Nitrox	0.06
mode iCRC + Nitrox + BOOST	0.02

Tableau 1 : LQ de As utilisant différentes conditions avec un écart maximum de $\pm 20\%$ par rapport à la valeur théorique ($n = 10$)