



Vers la maîtrise des limites de détection dans l'analyse des ultra-traces

Rémi Losno, Université Paris7

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques



Remerciements: E. Nicolas (LOV, Villefranche/mer), J.P. Quisefit (LISA), O. Donard, F. Monna (Université de Dijon),

Evolution de la sensibilité des techniques d'analyse

	XRF	ICP-AES	ICP-MS
1980	Tube 1,5 kW 80 ng	Torches radiales, PM 50 ppb	Quadrupôle ppb-ppt
2010	Tube 4 kW 5 ng	Torches axiales, nébuliseur US 0,1 ppb	HR ppq-ppt

GFAAS: ppt-ppb, FA: ppt

**Analyses massivement multiélémentaire
=
problèmes massifs**

Limite de détection

- Valeur du signal pour laquelle on est sûr d'avoir vu de la substance à analyser dans l'échantillon.
- Limite inférieure de la quantité mesurable lorsque l'incertitude relative tend vers 100%

Acteurs intrinsèques de la DL

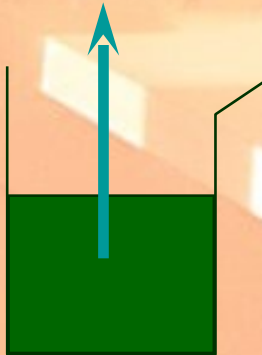
- Bruit électronique, différence entre pic et fond.
- Bruit chimique (flammes, four)
- Interférences
- Bruit quantique

$$\sigma_I = \sqrt{\frac{I}{\tau}}$$

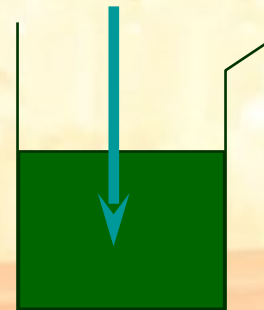
Perturbation de la DL: l'air ambiant

- Echange avec l'air ambiant
 - évaporation de gaz
 - dépôt de particules ou de gaz

Evaporation



Piégeage

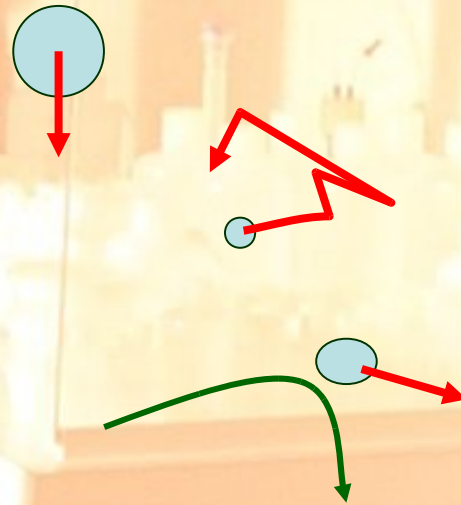


**Beaucoup de contaminants sous forme
particulaire**

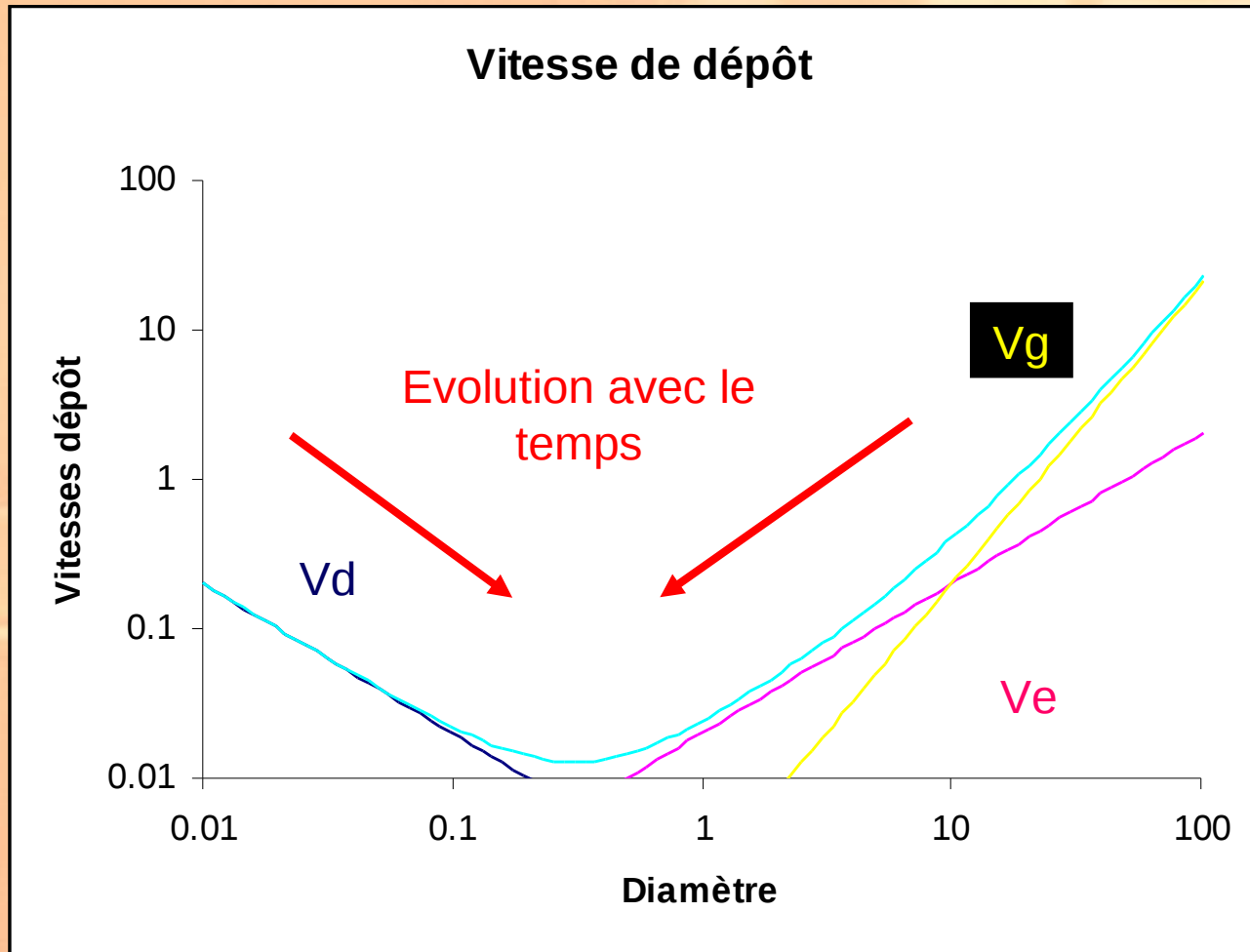
La contamination par les particules

- Métaux et métalloïdes.

- Dépôt
 - sédimentation
 - diffusion
 - diffusion turbulente



Le dépôt des particules



Génération des particules: modèle de Whitby

Composition chimique en relation avec la taille

0,001 μm

Condensation
Conversion Gaz Particule
Nucléation
Aggrégation

Origine Chimique

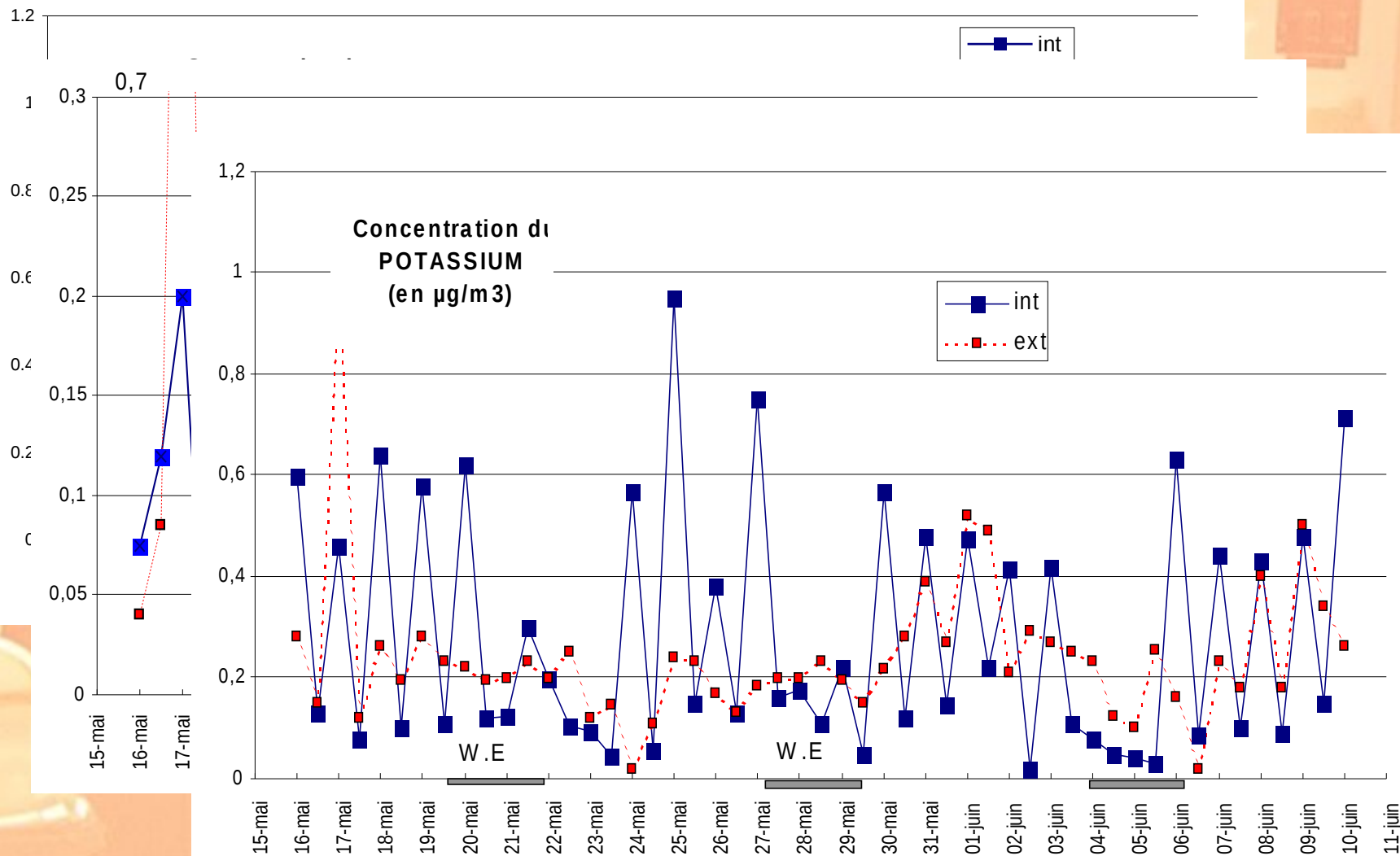
1 μm

Erosion
Abrasion
Broyage
Concassage

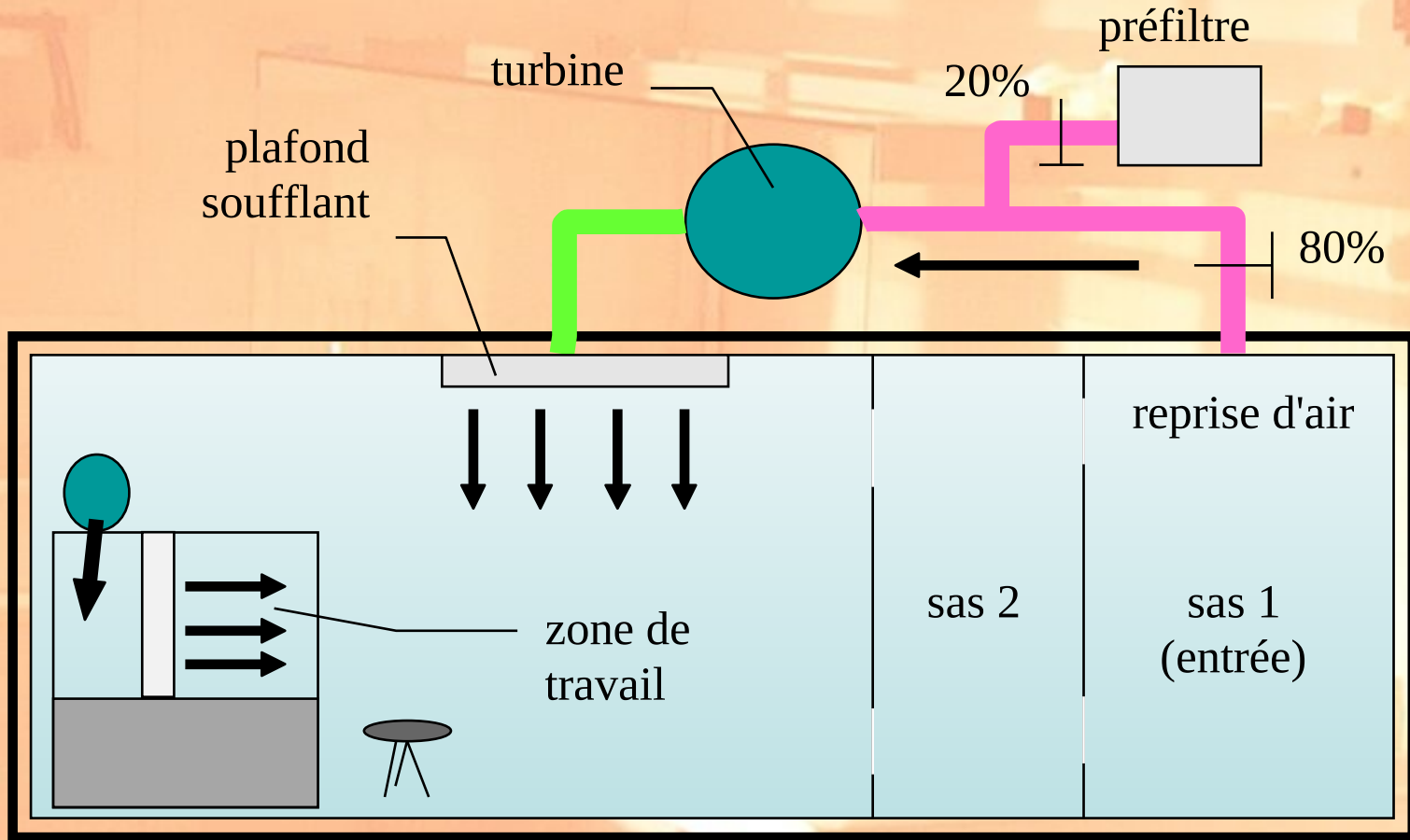
Origine Physique

1 mm

Laboratoire: évolution des concentrations



La salle blanche chimique pour travailler en paix



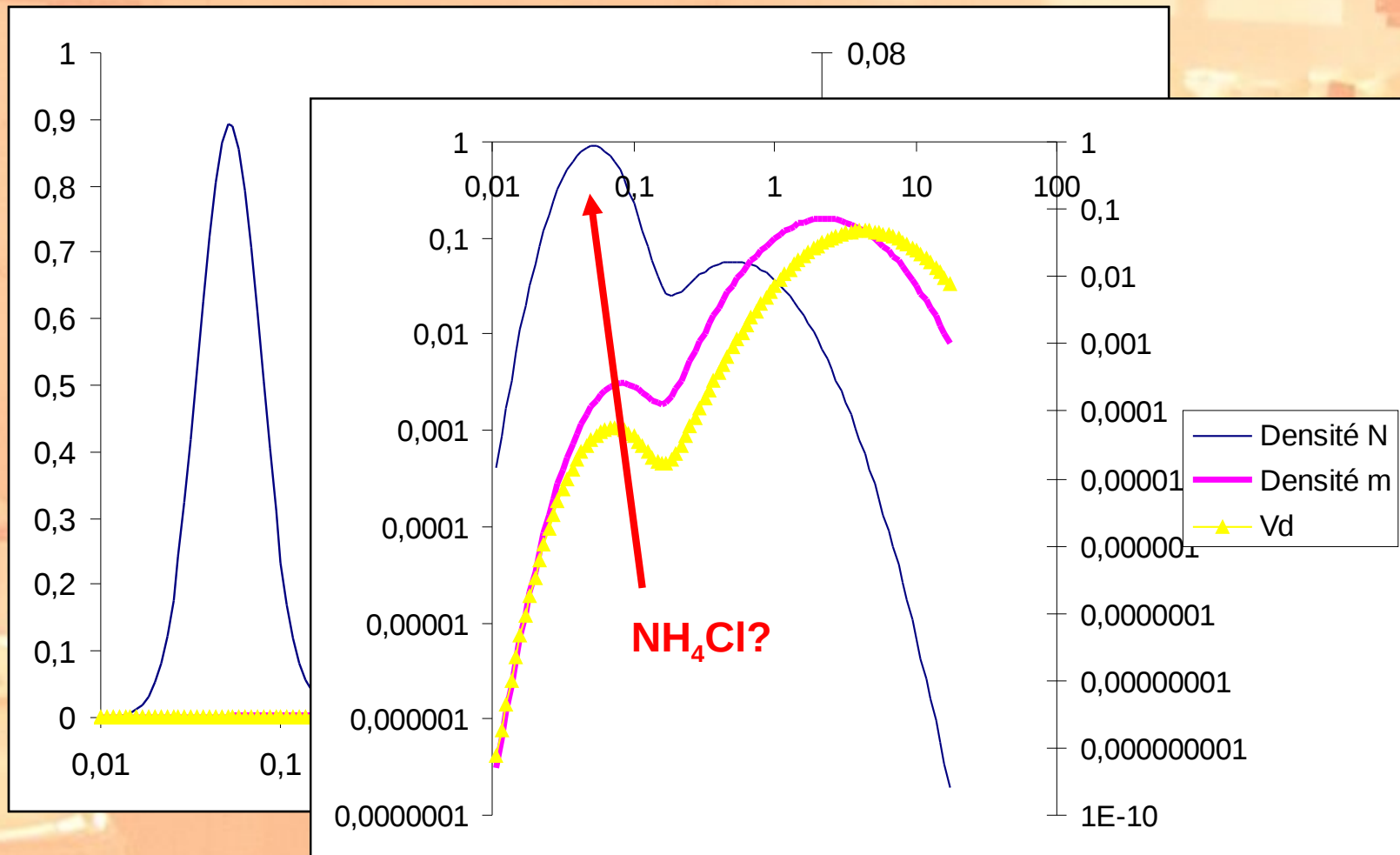
Hotte à
flux
laminaire

Effacité d'une salle blanche

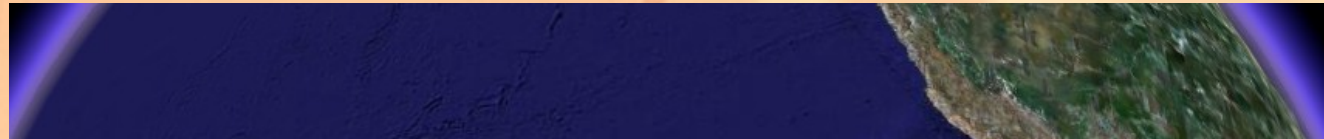
Moy ng/m ³	Ext	Int	SB	Rapport
Si	120-3100	40-3000	1.5	0.1%
Al	30-1000	20-1000	0.7	0.1%
Ca	80-6000	100-13800	1.5	0.03%
K	100-1000	40-950	0.7	0.1%
S	60-3000	280-6800	0.5	0.02%
Fe	50-1000	30-680	0.3	0.06%
Pb	10-800	5-170	0.7	0.3%
Zn	20-1300	5-200	0.1	0.02%
Cl	30-6000	1-820	2.8	0.2%
Na	200-4200	140-2500	0.7	0.04%

Sous hotte, au moins 100 fois moins de matière

Contrôle de l'environnement de travail



Mesures dans des zones reculées: échantillons solides



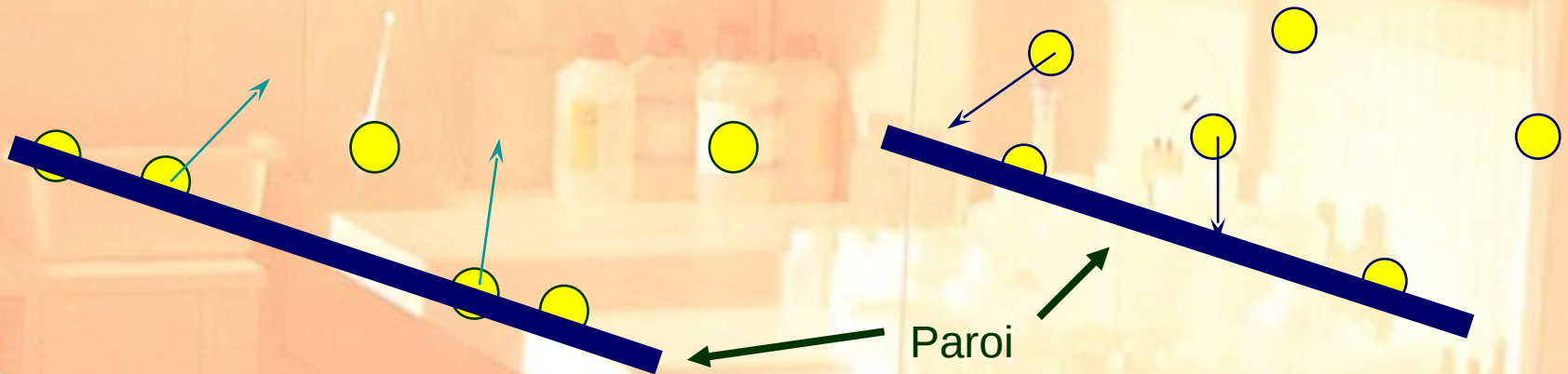
South East Pacific (BIOSOPE-SEPS)		Southern Ocean (KEOPS-SOKS)	
Sample	Al Conc	Sample	Al conc
BIO 1	0.19	K 2	0.79
BIO 2	0.26	K 3	1.12
BIO 3	0.54	K 4	0.38
BIO 4	0.29	K 5	0.32
BIO 5	0,30	K 6	0.79
BIO 7	0.24	K 7	0.44
BIO 8	12.2		
Mean (BIO1-BIO7) ± SD	0.30 ± 0.12	Mean ± SD	0.64 ± 0.30

SB: Al 0,7 ng/m³

Prélèvements en Sud Pacifique, mesures à Paris
(salle blanche) en SFX (Wagener et al. 2007)

Les parois

- Variation incontrôlée de la quantité d'analyte:
 - Apport aléatoire d'analyte.
 - Départ aléatoire d'analyte.



Action sur les échantillons peu concentrés, y compris les blancs

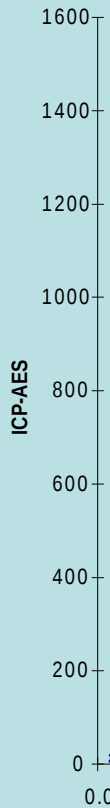
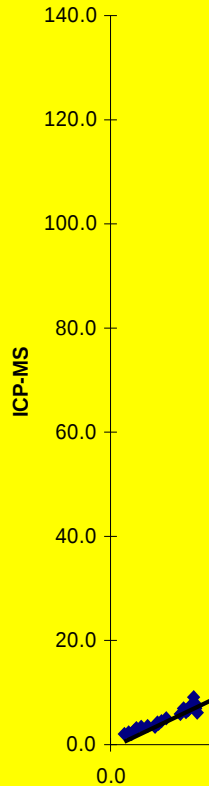
Echantillons en solution

- Conditionnement de l'échantillon
- Transport de l'échantillon
- Conservation de l'échantillon

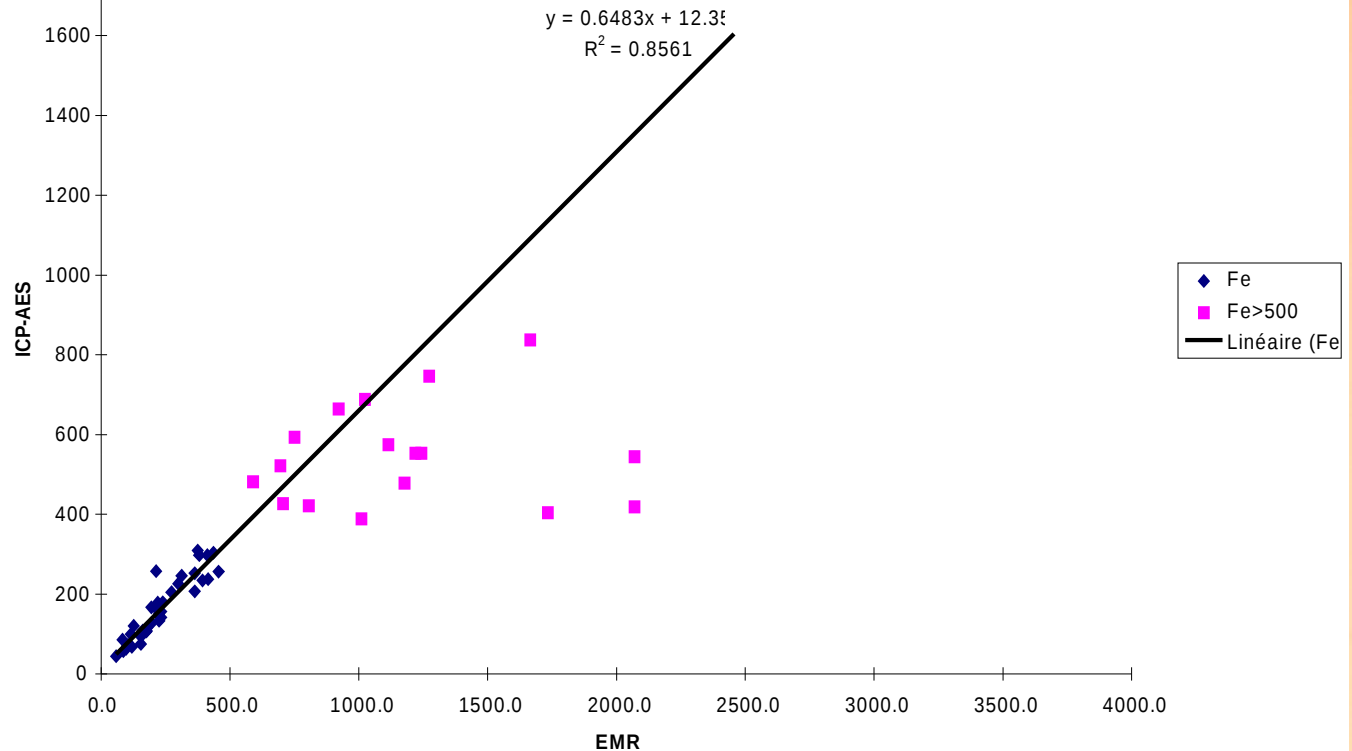
Les flacons !!

Conservation: 12 ans

Manganèse ICP-MS



Echantillons les moins concentrés les plus stables



Les matériaux contenantants

- Verre et quartz pour les non polaires.
- Téflon FEP, polyéthylène *basse densité*, polypropylène pour les ions.
- Saturation des sites d'adsorption possible (HCl, HNO₃).
- Lavage soigné:
 - Décapage des impuretés de surface (annulation de la mémoire à court terme).
 - Extraction des impuretés sub-surface (annulation de la mémoire à long terme).

Trace et ultra-trace?

- Présent en très faible quantité
- Détection limitée par l'appareil
- Détection limitée par l'environnement de travail:
 - Sr en ICP-AES, LD = 5 ppt (5 cps)
 - Ca en ICP-AES, LD = 100 ppt (100 cps)

Conclusion: combattons

- **La Contamination**
 - Echantillons déplacés de leur environnement de collecte
 - Impact dépendant de l'élément
- **L'Effet mémoire**
 - Instrument
 - Flaconnage (Hg)
- **La Perte d'analyte**

Notre travail de chimiste analytique doit être à la hauteur de la qualité de nos instruments de mesure

FIN



Pour accompagner les progrès techniques instrumentaux, il devient nécessaire d'assurer la maîtrise de l'environnement de travail accompagnant l'optimisation des instruments et des méthodes analytiques. La sensibilité toujours meilleure implique la plupart du temps de travailler en salle blanche. Il est alors particulièrement nécessaire d'effectuer la détermination et la validation expérimentale des limites de détection et d'adapter tous les outils (de la salle blanche au flacon en passant par le Milli-Q) à l'objectif analytique fixé. On montrera des exemples en FluoX, Absorption atomique à four graphite, ICP-AES et fluorescence atomique (mercure).