

## SOMMAIRE

<b>LA SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE</b>	<b>2</b>
L'émission atomique	2
Détection et enregistrement des spectres	4
Sources d'émission	6
L'introduction de l'échantillon dans la torche	6
L'ICP-AES, les instruments	7
L'évaluation d'un appareil	8
<b>TRAITEMENT DES RESULTATS.</b>	<b>9</b>
Statistique et distribution	9
Étalonnage.	12
Variabilité des comptages:	12
Statistique de comptage.	13
Expression du résultat de l'analyse.	14
<b>EXEMPLE DE MISE AU POINT D'UNE METHODE</b>	<b>15</b>
Conditions générales	15
Optimisation des conditions opératoire	16
<b>LA MANIPULATION DES TRACES.</b>	<b>17</b>
<b>PROTOCOLES DE LAVAGE DES CONTENANTS</b>	<b>17</b>
Qualité de l'eau	20
<b>LES EXIGENCES POUR L'ANALYSE DE TRACES</b>	<b>22</b>
I) Résumé de la situation:	22
II) Les scénario possibles:	22
III) L'effet de paroi:	22
IV) Le prélèvement:	23
V) Du flacon à la cellule d'analyse:	23
VI) Les outils pour maîtriser l'analyse de trace:	23
VII) Qualité de l'analyse:	24
VIII) Conclusion:	24
<b>LE COMPORTEMENT EN SALLE BLANCHE CHIMIQUE</b>	<b>25</b>
La contamination continue	25
La contamination accidentelle	26

# LA SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE

## L'émission atomique

### Principes de l'émission

#### Historique

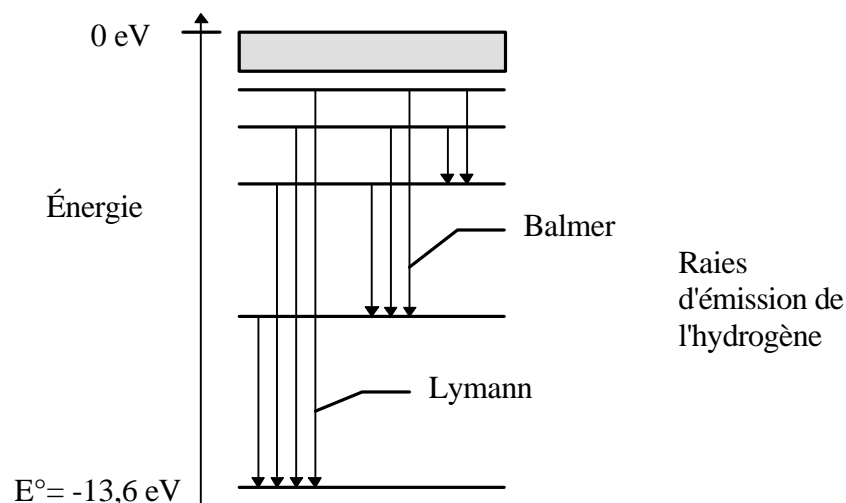
Premiers travaux de Bunzen et Kischoff (1860): longueurs d'ondes caractéristiques des éléments chimiques sous forme d'atomes.

Spectre de l'hydrogène

Séries de Lyman, Balmer, Paschen ...

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ où } R \text{ est la constante de Rydberg } (109\,678 \text{ cm}^{-1}, \text{ h.c. } R = 13,59 \text{ eV}).$$

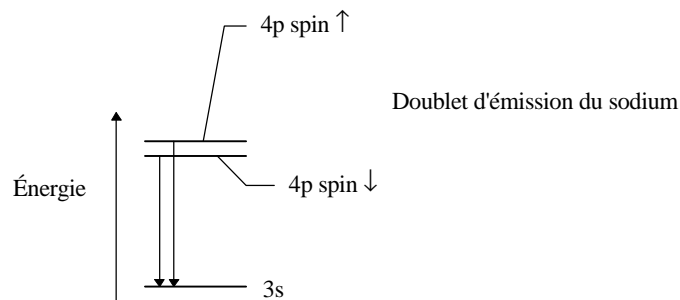
Les raies d'absorption sont au même endroit que les raies d'émission et correspondent aux variations d'énergie de l'électron.



#### Atomes polyélectroniques:

Comportement similaire, absorption ou émission d'énergie par quantum correspondant à un changement d'état électronique (termes de répulsion interélectroniques).

Des cas simples: les alcalins avec  $\frac{1}{\lambda} = Z^{*2} \cdot R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ ,  $Z^*$  étant la charge du noyau vue par l'électron périphérique (charge effective). Il faut alors tenir compte du couplage spin-orbite de l'électron qui a pour effet de découper les raies en deux composantes rapprochées: par exemple, le doublet du sodium. Pour les atomes à 2 électrons périphériques, on observe alors un triplet (calcium).



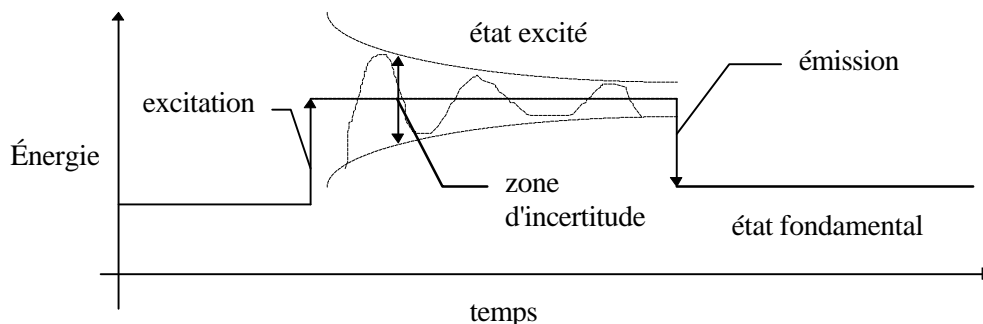
### Excitation des atomes

- Par la lumière, on parle alors de fluorescence.
- Par une décharge électrique dans un gaz à faible pression (lampes à cathode creuse).
- Par une forte élévation de température (émission de flamme).

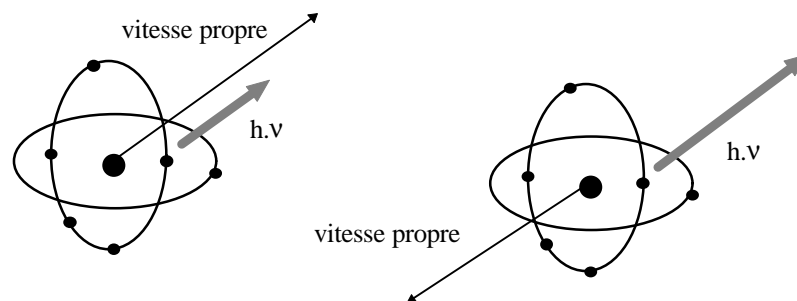
### Largeurs de raies et étendue du spectre

#### Principe d'incertitude de Heisenberg, effet Doppler

$\Delta t \Delta E > \frac{\hbar}{2}$ , définition des énergies des niveaux proportionnelle à leur stabilité. Cette stabilité est gouvernée d'une part par la probabilité de transition d'état électronique de l'atome isolé, et d'autre part par les chocs que subit l'atome excité à l'état gazeux qui déstabilisent cet état excité en offrant chaque fois une opportunité de relaxation supplémentaire.



L'effet Doppler provoque un élargissement des raies dû à la dispersion des vitesses d'une population d'atomes excités.

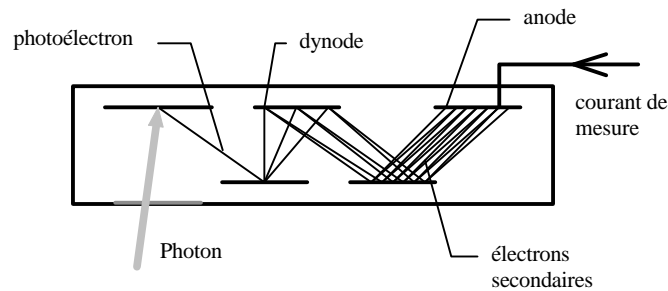


Dans un gaz chaud à la pression atmosphérique, ce sont les chocs qui sont responsables de la largeur des raies atomiques qui sont de l'ordre de 0,1 à 1 picomètre.

#### Étendue du spectre

Suivant les éléments, on peut observer des transitions des rayons X (quelques dixièmes de nm) aux infrarouges (quelques centaine de nm). Pour une excitation thermique au laboratoire, seuls les





Les dynodes sont soumises à un potentiel croissant en partant de la plaque photoémissive, ce potentiel est souvent obtenu par un réseau de résistances en série. Le courant de mesure est proportionnel à l'intensité lumineuse reçue dans son domaine de linéarité.

Il existe une émission spontanée d'électrons qui est appelé courant de noir. Cette émission croit avec la température.

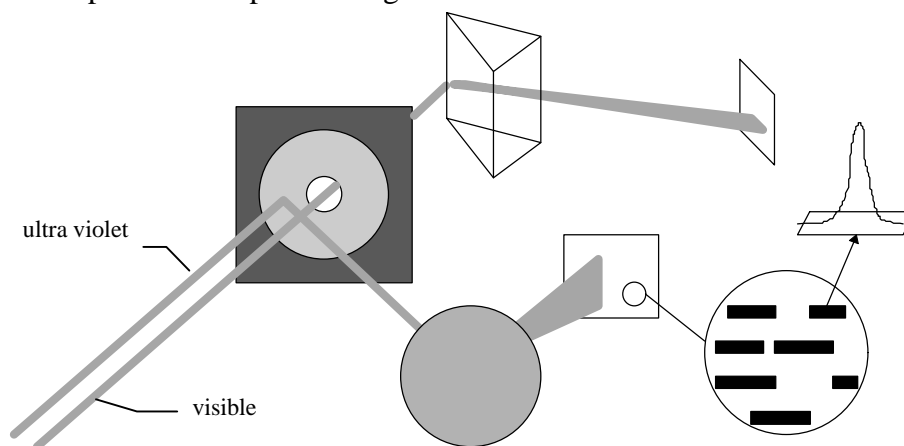
### *Monochromateur à tube photomultiplicateur*

- Le PM détecteur est monté sur une roue lui faisant parcourir le cercle de Rowland. On observe cette configuration lorsque l'on désire balayer toutes les longueurs d'onde sur un appareil à polychromateur.
- L'optique est fixe et on fait varier la longueur d'onde par rotation du réseau dispersif sur un goniomètre (par exemple montage Czerny-Turner).

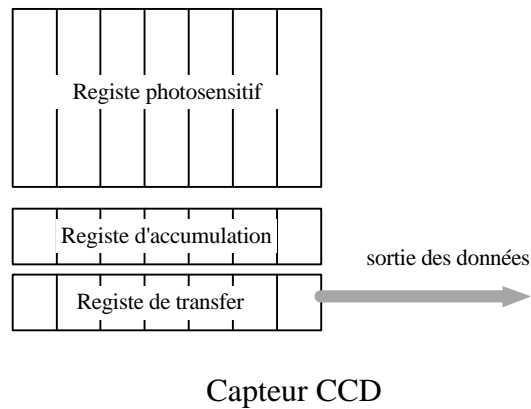
### *Polychromateur à détecteur solide*

On utilise une plaque CCD ou CID pour collecter les photons arrivant sur un plan  $xOy$ . La longueur d'onde est alors fonction des coordonnées  $x$  et  $y$  sur la plaque. Il y a deux systèmes dispersifs successifs, l'un suivant l'axe  $x$  et l'autre suivant l'axe  $y$ . Ce dispositif permet en outre de sélectionner les ordres de travail des réseaux.

On ne sait pas construire un système dispersif efficace de 200 nm à 800 nm, on sépare donc le faisceau en deux respectivement pour les régions du visible et de l'ultra violet.

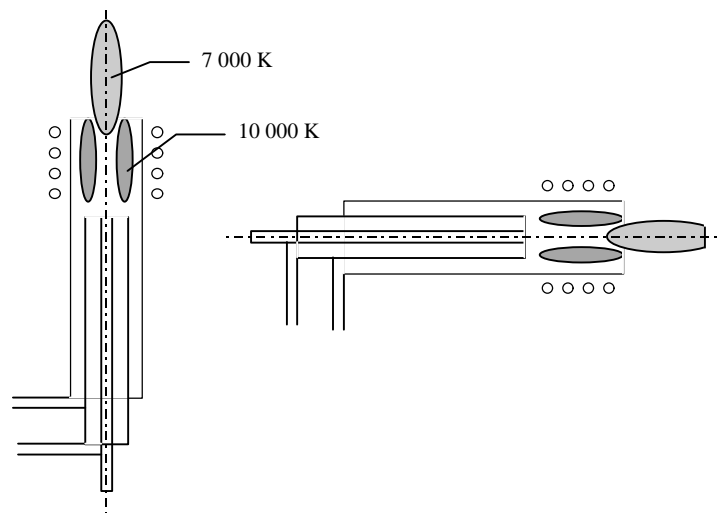


Le capteur CCD est nécessairement segmenté car il y a diffusion des charges photoélectriques entre deux pixels successifs. Le capteur CID peut être continu.



## Sources d'émission

### *Torches latérales ou axiales*



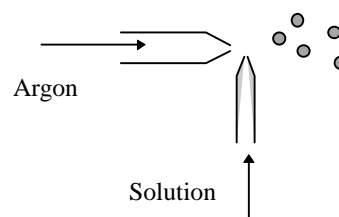
## L'introduction de l'échantillon dans la torche

L'échantillon est le plus souvent en solution aqueuse, parfois organique. On produit un aérosol solide par séchage d'une dispersion de la solution en très fines gouttelettes.

Cet aérosol est ensuite transporté au sein de la torche où il est atomisé puis excité.

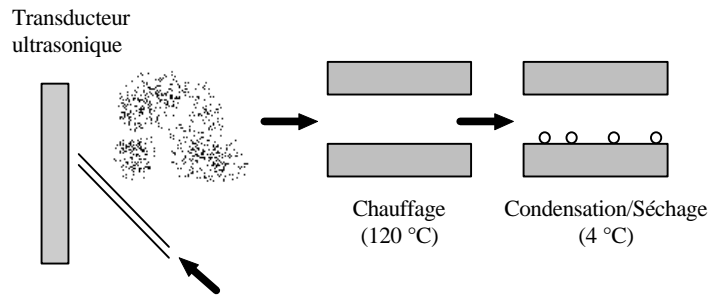
### *Les différents nébuliseurs*

- nébuliseur radial (Mehart par exemple)
- nébuliseur à flux croisé (cross-flow)



- nébuliseur Babington

- nébuliseur ultrasonique

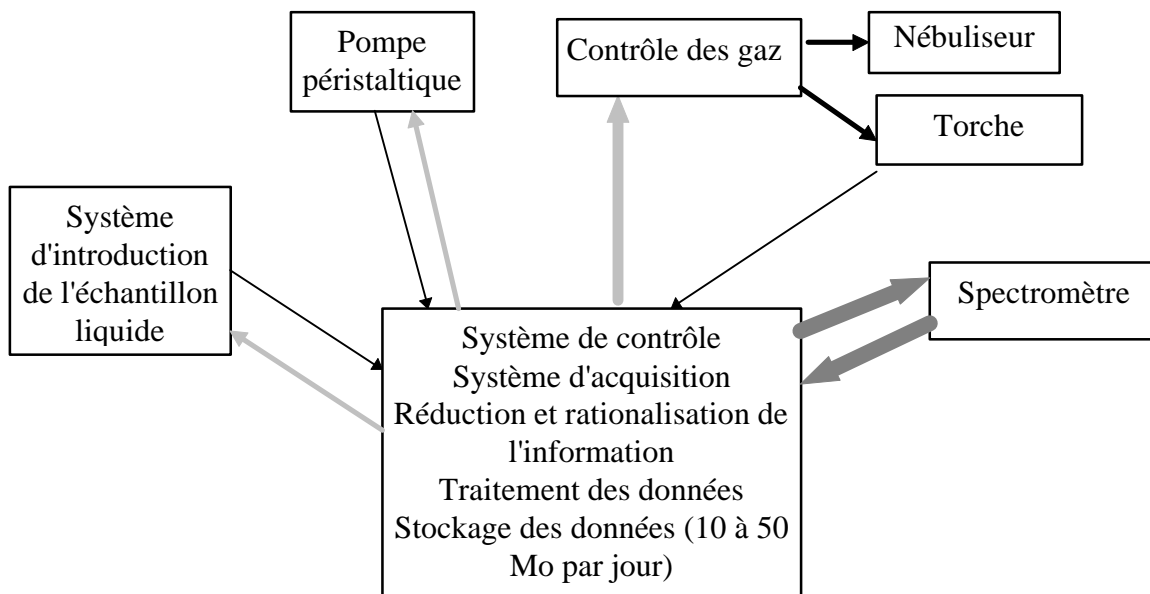


- décantation ou chambre cyclonique

La reproductibilité du nébuliseur est essentielle pour la reproductibilité de l'analyse. Elle doit l'être aussi bien en débit qu'en distribution en taille des gouttelettes générées. C'est souvent un dépôt salin à l'embouchure du nébuliseur qui altère cette reproductibilité.

## L'ICP-AES, les instruments

### *Schéma synoptique d'un système performant*



### *Différents types de spectromètres*

#### description

- séquentiels
- simultanés à polychromateurs
- séquentiels/simultannés
- simultanés à capteur CCD
- simultanés à capteur CID

Les avantages et les inconvénients des différentes technologies s'expliquent d'une part par le mode séquentiel et simultané, et d'autre part par la technologie du détecteur. Tous ces instruments se déclinent suivant les deux modes: torche axiale ou torche radiale. Certains ont une optique qui peut basculer d'un mode à l'autre suivant les besoins du moment.

Les principaux constructeurs

- Hitachi (ex. Jobin-Yvon): Détections par tubes photomultiplicateurs.
- Perkin-Elmer: Une gamme de séquentiels utilisant un tube photomultiplicateur, et une gamme simultanée utilisant les capteurs solides CCD segmentés (SCD).
- Thermo-Jarrel: Une gamme de séquentiels utilisant un photomultiplicateur, et une gamme simultanée utilisant les capteurs solides CID.
- Spectro: Détecteur solide
- Varian: Capteur CCD

**L'évaluation d'un appareil***Les bonnes questions*

Le premier travail est d'identifier avec pertinence les besoins des utilisateurs et la durée d'amortissement du système. En effet, les technologies peuvent évoluer assez rapidement, en particulier en ce qui concerne les détecteurs.

- Ai-je besoin d'un simultané ou d'un séquentiel ?
- Faut-il prendre un photomultiplicateur, un SCD ou un CID ?

Les réponses à ces deux questions orientent aujourd'hui obligatoirement vers une seule marque. Malheureusement, on ne peut répondre directement à ces questions qui sont trop globales.

*Quelle différence entre un séquentiel et un simultané ?*Position du problème

Avec un séquentiel, on balaye les longueurs d'onde de 180 à 800 nm. Toutes les raies atomiques de tous les éléments sont donc accessibles. Pour un simultané, il faut distinguer 3 cas suivant la technologie du détecteur:

1. polychromateur à PM: seul un petit nombre (20 à 50) de raies fixés pratiquement pour toute la durée de vie de l'appareil seront disponibles.
2. capteur SCD: un grand nombre de raies (5000) est accessible sur les différents segments du capteur, ce qui donne accès à tous les éléments du tableau périodique, au moins sur une raie.
3. capteur CID: l'ensemble du spectre est accessible.

Ces propriétés doivent être pondérées par les remarques suivantes:

- la sensibilité intrinsèque d'un photomultiplicateur est très supérieure à un capteur solide, et l'optique associée est beaucoup plus lumineuse. On peut arriver à un facteur 400 dans le rendement global de la mesure.
- l'acquisition du spectre avec un séquentiel est globale car les photons de toutes les longueurs d'onde sont lus en même temps

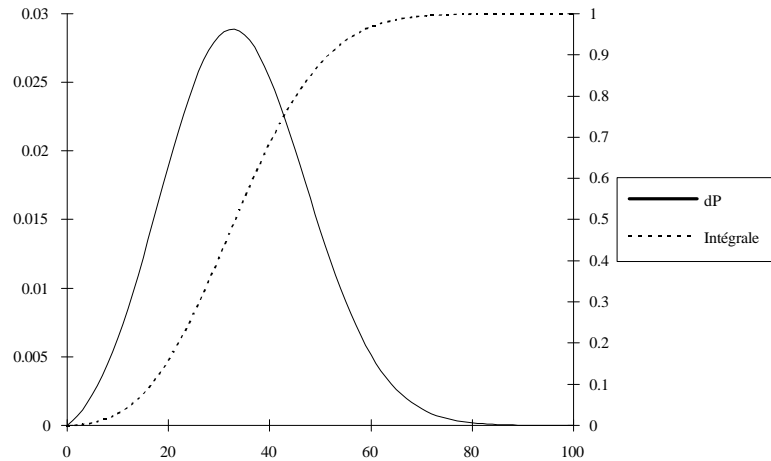
Le choix de la technologie de l'appareil sera donc la conséquence du croisement de ces deux groupes d'avantages et d'inconvénients. Les prix sont aussi assez variables, les appareils les moins chers étant les simultanés à photomultiplicateur dont la technologie est éprouvée et les coûts de développement amortis.



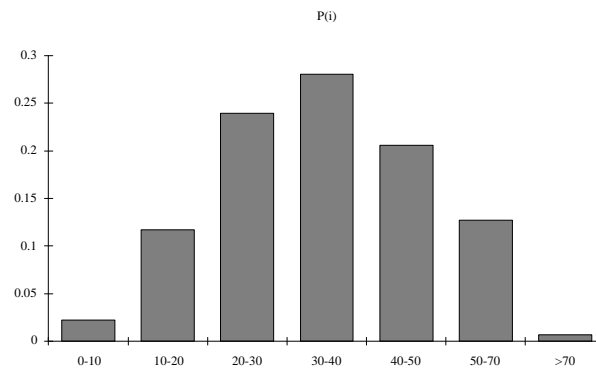
# TRAITEMENT DES RESULTATS.

## Statistique et distribution

*Distribution continue:*



*Discrétisation de la distribution*



### Calculs

Il faut considérer deux sortes de distributions:

- continues:  $dp = f(x).dx$
- discrètes où  $p(i)$  est la probabilité d'occurrence de l'événement  $i$ .

On peut toujours discrétiser une distribution continue en définissant des classes délimitées par des bornes  $x_i$ .

$x$  appartient à la classe  $x_i \Leftrightarrow x_i \leq x < x_{i+1}$

avec:

$$p(i) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x).dx$$

Loi normale ou **loi de GAUSS**:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right)$$

où  $\sigma$  est l'écart type de la distribution et  $m$  la valeur centrale. Dans ce cas,  $m$  est à la fois la moyenne arithmétique, la médiane et la valeur la plus probable.

Loi normale réduite:  $y = \frac{x-m}{\sigma}$

et alors:

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$$

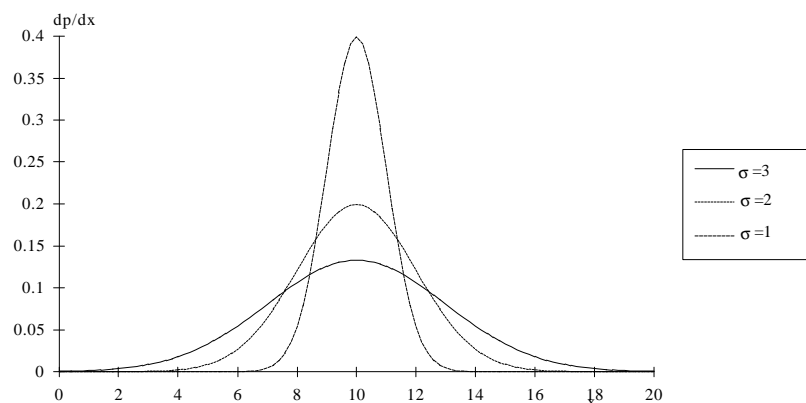
la probabilité d'obtenir  $m \pm a \cdot \sigma$  est donné dans le tableau suivant:

Intervalle centré sur $m$ ( $a$ )	Probabilité
0,67	50%
1	68%
1,96	95%
2,58	99%
3,09	99,8%

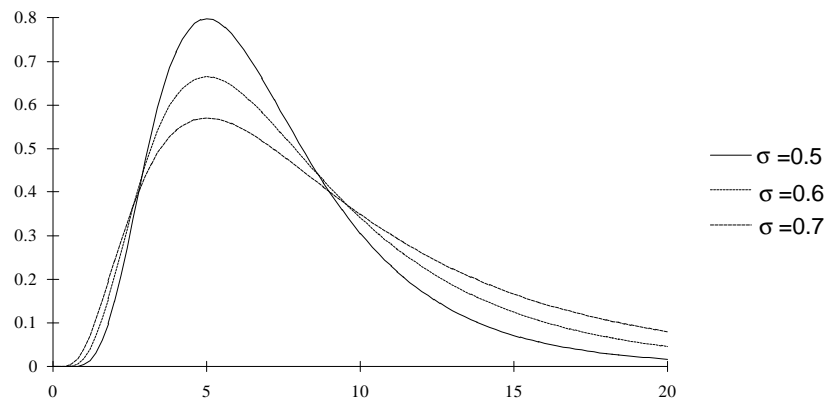
Loi LogNormale:

$$f(x) = \frac{1}{x \cdot \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\text{Log } x - \text{Log } m)^2}{2\sigma^2}\right)$$

dans ce cas,  $m$  est à la fois la moyenne géométrique, la médiane et la valeur la plus probable.  
Exemples de distributions:



Loi de distribution normale (effets additifs)



Loi de distribution Lognormale (effets multiplicatifs).

**Echantillonnage aléatoire dans une distribution:**

$$\text{Résultat} = \text{Valeur} * \text{étalonnage} * \text{réponse}(t) + \text{bruit}(t)$$

**Interprétation des chiffres obtenus:**

On désire obtenir la valeur la plus probable parmi les n mesures obtenues, assortie d'un intervalle de confiance encore appelé incertitude de la mesure.

**Loi NORMALE:**

Valeur la plus probable: moyenne arithmétique ou médiane.

Largeur de la distribution: écart type  $\sigma$  estimé par (m est la valeur moyenne):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - m)^2}{n-2}}$$

**Médiane ou moyenne ?**

C'est la valeur la plus probable que l'on cherche.

Distribution normale: moyenne arithmétique ou **médiane**.

Distribution lognormale: moyenne géométrique ou **médiane**.

La médiane: insensible aux valeurs aberrantes.

8.5, 8.4, 8.8, 8.3, 8.6 a une médiane de 8.5 et une moyenne de 8.52

8.5, 8.4, 12.2, 8.3, 8.6 a une médiane de 8.5 et une moyenne de 9.2

La médiane: tient compte des valeurs en dessous du seuil analytique.

<1, 1.1, 1.2, <1, 1.2 a une moyenne de ??? et une médiane de 1.1

Inconvénient: difficultés de calcul car rarement implanté.

## Étalonnage.

Régression linéaire :  $Y = a.X + b$

$$b = \frac{\sum X_i Y_i - n \cdot X_{\text{moy}} \cdot Y_{\text{moy}}}{\sum X_i^2 - n \cdot X_{\text{moy}}^2} \quad a = Y_{\text{moy}} - b \cdot X_{\text{moy}} \quad r = \frac{\sum (X_i - X_{\text{moy}}) \cdot (Y_i - Y_{\text{moy}})}{\sqrt{\sum (X_i - X_{\text{moy}})^2 \cdot \sum (Y_i - Y_{\text{moy}})^2}}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - a \cdot X_i - b)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2} \cdot \sum (Y_i - Y_{\text{moy}})^2}$$

$$\sigma_a^2 = \left( \frac{1}{n} + \frac{X_{\text{moy}}^2}{\sum (X_i - X_{\text{moy}})^2} \right) \sigma^2 \quad \text{et} \quad \sigma_b^2 = \frac{\sigma^2}{\sum (X_i - X_{\text{moy}})^2}$$

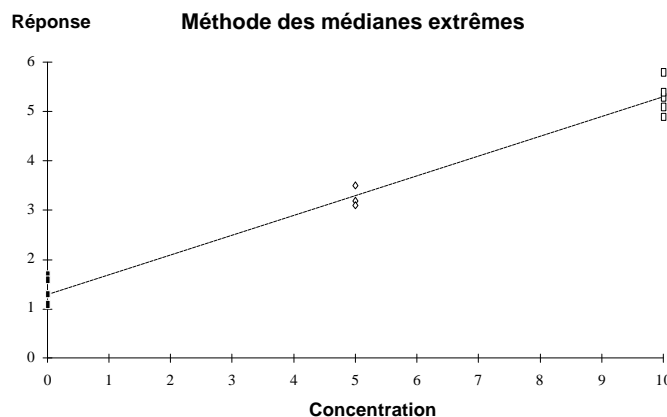
**Coefficients de STUDENT  $t(z\%, n)$** , avec une confiance de  $z\%$  et  $n$  points de mesure, on peut en déduire l'incertitude sur  $a$  et  $b$  de:

$t(z\%, n - 2) \cdot \sigma_a$  pour  $a$

$t(z\%, n - 2) \cdot \sigma_b$  pour  $b$ .

### Méthode des médianes extrêmes:

Lorsque l'on est sûr de la linéarité de la réponse, une régression linéaire n'apporte pas d'information sur cette linéarité. On peut alors se contenter d'un étalonnage à 2 points: un zéro (blanc) et un point haut.



## Variabilité des comptages:

### Mécanique quantique:

pour 1 atome

$dp$  d'obtenir un photon pendant  $dt$   $p(t)$  d'obtenir un photon pendant  $t$

$p(t) \rightarrow 1$  si  $t \rightarrow \infty$

pour  $M$  atomes

$M \cdot p(t) = N$

Loi des grands nombres

plus  $M$  est grand et plus  $p$  est grand, plus la probabilité d'obtenir  $N$  à  $\%$  près sera grande.

Un tirage donne  $N \pm \Delta N$  où  $\Delta N$  varie en  $(\sqrt{N})$

## Statistique de comptage.

Distribution normale de  $\sigma = \sqrt{N}$

$$N = \tau \cdot I \qquad \sigma_I = \frac{1}{\tau} \sqrt{\tau \cdot I} = \sqrt{\frac{I}{\tau}} \qquad \Delta I = 3 \cdot \sigma_I$$

n mesures assemblées (moyennes):  $\Delta I_n = \frac{\Delta I}{\sqrt{n}}$

Pic net:

$$I_{\text{net}} = I_{\text{pic}} - I_{\text{fond}}$$

$$\Delta I_{\text{net}} = \Delta I_{\text{pic}} + \Delta I_{\text{fond}}$$

Limite de détection:

$$D.L. = I_{\text{blanc}} + \Delta I_{\text{blanc}} \qquad D.L. = 3 \cdot \sqrt{\frac{I_{\text{blanc}}}{n \cdot \tau}} \qquad D.L. = 6 \cdot \sqrt{\frac{I_{\text{net, blanc}}}{n \cdot \tau}}$$

### Exploitation des données de comptage pour:

- Vérifier la variabilité instrumentale pure donnée par RSD% entre les n mesures.
- Vérifier la variabilité de la préparation des blancs et des standards par une étude de répétabilité des analyses.

### Exemple

Echantillon	Comptage 1	Comptage 2	Comptage 3	Moyenne	RSD%	RSD Quantique
Blanc 1	334	371	369	358	17%	16%
Blanc 2	328	342	368	346	18%	16%
Blanc 3	329	287	308	308	20%	17%
Blanc 4	362	332	347	347	13%	16%
Moyenne				340	6%	5%

### Instrumentation:

- Déformation mécanique, variabilité électronique
- Contamination, évolution de l'échantillon ...

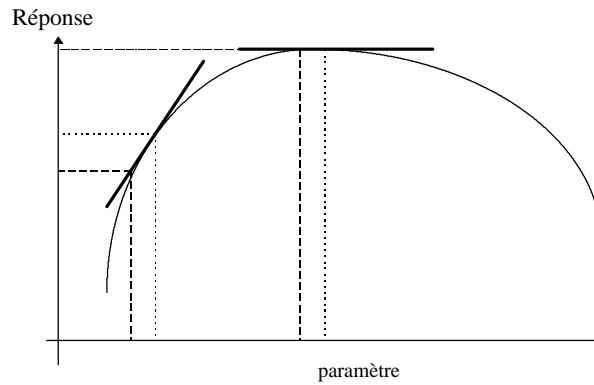
### VARIABILITÉ:

- Oscillante (bruit de fond)
- Monotone (dérive)

### Remèdes

BUT: Obtenir une variabilité instrumentale petite devant  $\Delta N$

- Contrôle de la dérive par l'analyse régulière de standards.
- Comparer la répétabilité à la répétabilité quantique.
- optimiser la réponse instrumentale



## Expression du résultat de l'analyse.

Une analyse produit un nombre  $Y$  accompagné de son incertitude  $\Delta Y$ .

On a tout d'abord mesuré la pente de réponse  $p \pm \Delta p$  et l'ordonnée à l'origine  $Y^\circ \pm \Delta Y$  au cours de l'étalonnage.

*Mesure:*

$$X = \frac{Y - Y^\circ}{p} \quad \text{l'incertitude est:} \quad \frac{DX}{X} = \left( \frac{\Delta Y + \Delta Y^\circ}{Y - Y^\circ} + \frac{\Delta p}{p} \right)$$

sur  $n$  mesures de  $Y$  répétées, on peut estimer le  $\Delta Y$  à  $z\%$  près par  $t(z\%, n-2) \cdot \sigma_Y$ ,  $t$  étant le coefficient de Student.

*Seuil analytique:*

C'est la valeur de la réponse en deçà de laquelle le résultat sera "inférieur à". Il peut être aussi défini pour une incertitude supérieure ou égale à 100%.

Mesure de  $n$  blancs, le seuil étant alors donné pour:

$$Y = Y^\circ + \Delta Y.$$

$Y^\circ$  étant la valeur obtenue pour le blanc.

# EXEMPLE DE MISE AU POINT D'UNE METHODE

## Conditions générales

### *Choix des éléments à analyser*

- Problème analytique
- Problème d'interférence
- Temps d'analyse
- Nombre d'échantillons
- Volume de données

### *Choix des raies pour chaque élément*

- Vérifier les interférents
- Adapter la sensibilité...
- Utiliser les tables de longueurs d'onde fournies par le constructeur. Y figurent l'élément, la longueur d'onde avec son intensité relative, la valeur du BEC et parfois une note de qualité de la ligne choisie.
- Si possible, utiliser au moins deux raies par élément, au moins pour le contrôle.

### *Préparation des échantillons*

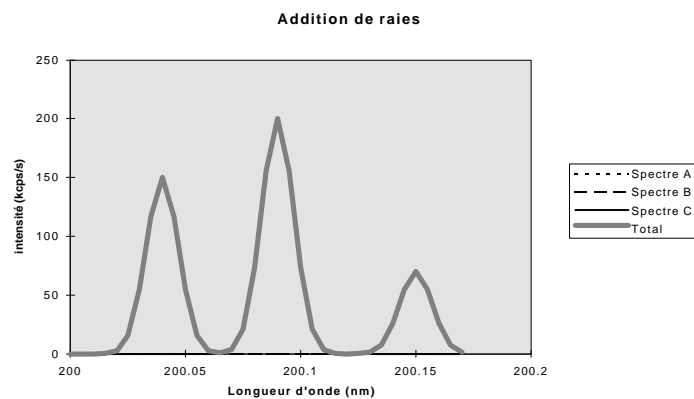
- Séparation des phases solides et en solution par filtration
- Mise en solution
- Dilution
- Préconcentration (évaporation, colonne)
- Séparation (colonne)

### *L'étalonnage et la préparation des étalons*

Émission, donc très grand domaine de linéarité du signal (plusieurs ordres de grandeur)

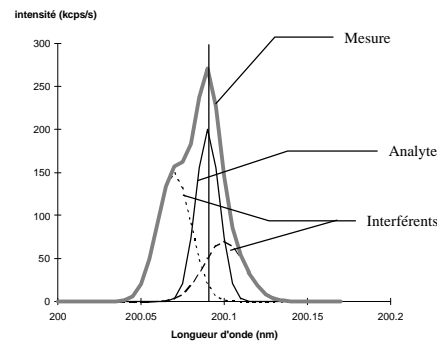
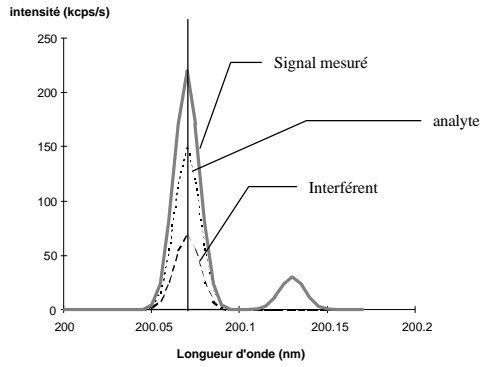
Les interférences

Traitement des interférences

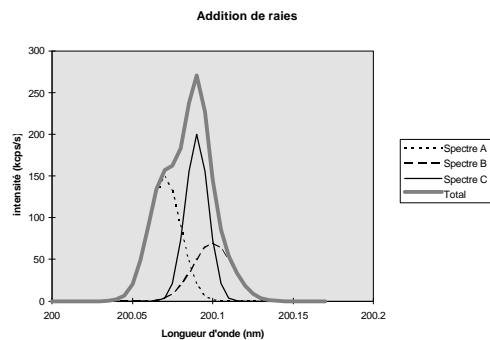
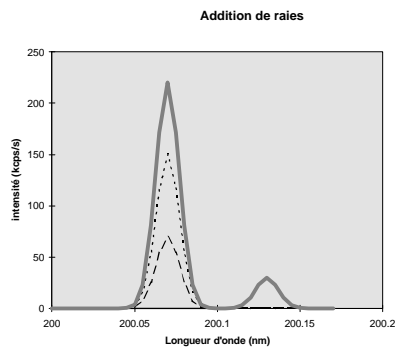


## IEC

Création d'une table d'interférents. Il faut passer tous les analytes purs, puis tous les interférents purs, un analyte pouvant d'ailleurs aussi être un interférent. Cette méthode nécessite une bonne stabilité spectrale de l'appareil.



### MSF



### *Préparation d'une table d'interférences*

#### IEC

Préparation d'une série de solutions pures étalon contenant analyte ou interférent

#### MSF

Préparation d'une série de solutions pures contenant le blanc, l'analyte ou l'interférent

## Optimisation des conditions opératoire

- Hauteur de visée (radial seulement)
- Puissance du générateur (température de la torche)
- Débit de la pompe d'injection
- Débit du nébuliseur ...

1. Pour une mesure en simultanée, les conditions opératoires doivent être les mêmes pour tous les éléments analysés.
2. Les tables d'interférence dépendent fortement des conditions opératoires



# LA MANIPULATION DES TRACES.

## PROTOCOLES DE LAVAGE DES CONTENANTS

### 1) Reconnaître les matériaux:

Matériau	Aspect	Utilisation
Verre ordinaire	transparent épais parfois coloré	Tout
Verre borosilicaté (PYREX™)	transparent fin très rarement coloré	Tout, supporte le chauffage
Quartz	très transparent fin souvent aspect "fait main" transparent IR et UV	Tout, supporte le chauffage à haute température (1000°C). Difficile d'avoir pièces jaugée
Polypropylène (PP)	translucide opalescent souple	Tout, ramollit à la chaleur
Polyéthylène basse densité (LDPE)	translucide opalescent mou (cireux)	bouteilles et bouchons, fond à la chaleur
Polyéthylène haute densité (HDPE)	blanc un peu jaune légèrement translucide rigide	bouteilles et bouchons, ramollit à la chaleur
Polyéthylène haute densité fluoruré (HDPE_F)	blanc un peu jaune légèrement translucide rigide	bouteilles, ramollit à la chaleur
Polytétrafluoroéthylène (Téflon™ ou PTFE)	blanc opaque épais toucher lisse et gras flux	Tout y compris matériel gradué de mesure de niveau.
Polyfluoroéthylènepropylène (FEP)	transparent légèrement brun souple	Tout sauf bouchons
Tefzel™	jaunâtre rigide	Bouchons

Prendre des précautions d'autant plus grandes que le matériau est tendre. Le plus fragile est le PTFE, le moins le quartz. Les rayures mécaniques sont causes d'une augmentation de surface d'accumulation des contaminants. Rejeter à tous les stades les contenants rayés ou non polis. Le polyéthylène haute densité est susceptible de contenir davantage de métaux car il est produit avec de fortes concentrations de catalyseurs (Al et Ti).

## 2) Procédures de pré lavage:

Nettoyer la pièce à grande eau, puis au liquide vaisselle tiède à l'aide d'une éponge, d'une brosse douce ou/et d'un goupillon. *Vérifier que les parties métalliques du goupillon ne présentent aucune arrête vive* (cassure ou pliure "au carré") qui rayeraient le matériau. Pour les endroits inaccessibles (bouteilles à col étroit), on peut agiter fortement la bouteille remplie au 1/3 d'eau de vaisselle en créant des chocs de masses d'eau, ou utiliser un lave vaisselle de laboratoire muni de buses spécifiques d'injection d'eau sous pression pour ce type de matériel. Enfin, rincer abondamment pour éliminer toute trace de mousse. En effet, les liquides vaisselle ont des formulations pas toujours connues et peuvent contenir de fortes proportions de contaminants (par exemple des phosphates).

>>> *à ce stade, on a retiré la majorité des dépôts solides à la surface du récipient (graisse, traces de doigt, poussière, etc...).*

## 3) Lavage dit ordinaire:

Effectuer un trempage dans un détergent basique de laboratoire. Certains auteurs ont préconisé aussi un rinçage à l'acétone, surtout si le but est l'étude de traces organiques, à la place du détergent. Mais aujourd'hui, la plupart des détergents de laboratoire sont formulés pour s'éliminer entièrement par rinçage. Tous les matériaux sont altérés par un milieu basique. Il faut donc éviter un trempage trop prolongé, surtout pour le verre et le Pyrex, où le trempage ne doit pas excéder 24h. C'est une durée raisonnable pour un protocole standard, à température ambiante. Il est conseillé d'agiter les bains de temps en temps.

Les bains de détergents sont souvent assez concentrés (2% par exemple) et résistent bien aux contaminations, surtout si on y introduit du matériel pré lavé et soigneusement rincé. On peut donc les conserver assez longtemps (1 à 2 semaines) en usage continu, à condition toutefois qu'ils soient couverts. En effet, il faut y éviter le dépôt de poussière et les entrées de liquides divers par projection. Nettoyer les couvercles souvent pour éviter qu'ils ne contaminent les bains en y versant la poussière accumulée. Pour pouvoir utiliser un bain plusieurs fois, il est nécessaire qu'un personne responsable y contrôle toutes les entrées, car l'apport d'un matériau non pré lavé contamine immédiatement l'ensemble du bain. Aussi, on aura intérêt à y laisser tremper des objets de même nature qui ont servi à des usages voisins. La conservation de ces bains permet d'utiliser de grands volumes où les pièces mises à tremper ne sont pas trop en contact et y sont en permanence immergées.

En général, ces détergents sont fortement activés par une élévation de température. À 60°C, un trempage de 2h décape la surface aussi bien que 24h à température ambiante. Mais dans ce cas, une projection de solution détergente peut être très dangereuse pour la peau et surtout les yeux des manipulateurs. Il est vivement conseillé de porter des lunettes de protection.

On doit ensuite rincer à l'eau déminéralisée qui gagne à être filtrée en sortie de robinet. Rincer jusqu'à disparition complète de la mousse, puis encore une fois. A ce stade, l'essentiel de la masse

de contaminant a été enlevé, et les traces restantes sont très difficiles à éliminer sans qu'elles ne réapparaissent par contamination.

On peut alors procéder à un trempage en milieu acide qui achève l'élimination du détergent et de ses composants, et aussi commence à extraire les métaux proches de la surface du contenant. On utilisera de l'acide chlorhydrique à la concentration de 0,1 M, de qualité "pour analyse", dilué dans l'eau déminéralisée, de préférence filtrée. Les bacs devront être aussi couverts et assez grands pour contenir toutes les pièces immergées et non serrées. Toutefois, les bacs acides sont sensibles à la contamination, surtout par des résidus de détergents provenant d'objets mal rincés ou contaminés par le détergent après leur rinçage (gouttes de détergent dans un replis de gant par exemple). Il faut donc surveiller attentivement la présence de mousse à la surface du bain, et les changer fréquemment (tous les 3 ou 4 cycles). On peut laisser tremper ici entre 24h et une semaine, les matériaux utilisés étant insensibles au contact de l'acide chlorhydrique dilué.

Rincer ensuite une fois à l'eau déminéralisée filtrée.

Il faudra se munir de bassines pour assurer le transfert des pièces d'un bac à l'autre. Un stockage "tampon" de courte durée permet en effet à la pièce de s'égoutter, et surtout au manipulateur de changer de gants entre le détergent et l'acide ou d'en rincer soigneusement tous les replis pour éviter de contaminer les bacs acides avec une goutte de détergent tombant du gant.

Dans le cas de pièces destinées à contenir des ultra-traces, on préférera utiliser de petits bacs étanches avec des solutions de détergent et d'acide à usage unique, en nettoyant l'intérieur du bac avec les pièces qu'il contient. Ainsi, on disposera à chaque étape du lavage de récipients d'une propreté compatible avec les pièces qu'il devra contenir.

Les bacs acides émettent des vapeurs acides lorsqu'ils s'évaporent. Il convient donc d'aérer la salle de lavage, mais pas trop car les courants d'air sont sources de dépôts de poussières. C'est pourquoi il faut éviter l'acide nitrique qui est toxique en plus d'être acide.

*>>> à ce stade, on a complètement décontaminé la surface du récipient au niveau d'impureté de l'acide et de l'eau utilisés pour les bains de lavage.*

#### **4) Lavage poussé:**

À ce stade, on transporte le matériel en salle blanche de classe inférieure à 1000. Les solutions lavantes ne pourront être réutilisées.

Rincer 5 fois les pièces à l'eau ultrapure filtrée (EUF) à 0,2  $\mu\text{m}$ . À partir de ce moment, on va se concentrer sur l'intérieur des pièces, car l'extérieur n'est plus contaminant pour l'usage de la fiole ou de la bouteille, mais il peut le devenir au cours du lavage. Pour des bouteilles, elles seront toutes bouchées avec leur propre bouchon qui les suivra jusqu'à la fin. En effet, à ce stade on doit traiter chaque pièce individuellement. Si les pièces sont trop petites et en grande quantité, on peut continuer à les traiter collectivement dans un récipient hermétique d'une qualité supérieure ou égale aux pièces lavées, en augmentant le nombre de rinçages.

Rincer l'intérieur de chaque bouteille à l'acide chlorhydrique ultrapur (par exemple Normatom<sup>TM</sup> de Prolabo, ou Suprapur<sup>TM</sup> de Merck) en diluant l'acide concentré dans l'EUF à une concentration de 0,1 à 0,2 M. On aura intérêt à le conditionner dans des pissettes ultrapropres. *N'ouvrir les pièces et ne les manipuler que sous hotte laminaire de classe 10 minimum, ainsi que pour toutes les étapes suivantes. Les pissettes devront rester et n'être utilisées que sous hotte.*

Rincer 2 fois à l'EUF puis remplir les pièces d'acide ultrapur 0,2 M. Laisser tremper au moins une semaine. On peut ici laisser les pièces dans une boîte hermétique et la stocker hors de la zone en classe 10, mais toujours dans la salle blanche.

Rincer alors 5 fois à l'EUF. Les pièces sont alors utilisables pour des traces minérales jusqu'au ppb, pour des délais de stockage de l'ordre du mois en milieu acide. Un trempage prolongé dans l'acide chlorhydrique assurera un délai de conservation plus grand. A ce stade, on peut utiliser les pièces immédiatement ou les faire sécher sous hotte à flux laminaire de classe 10, les emballer (double emballage) et les stocker pour un usage ultérieur. Il faut noter que le trempage acide a rendu la paroi interne de la pièce acide. De l'eau pure y prendra au bout de quelques heures un pH de l'ordre de 5 à 6.

*>>> à ce stade, on a commencé à extraire les contaminants métalliques proches de la surface dans la masse du matériau constitutif du récipient. La surface est propre au niveau de contamination de l'eau et des acides ultrapurs utilisés. Les gouttes d'eau des derniers rinçages ne doivent s'accrocher que très faiblement aux parois en prenant une forme bien ronde. Elles doivent rouler et glisser bien droit lorsqu'on renverse le récipient. Ce comportement montre qu'il n'existe aucune impureté hydrophyle présente à la surface du matériau.*

### 6) Ultratrace:

Pour accéder aux ultratrace (vers le ppt), il faut utiliser du Téflon ou du quartz qui seuls supporte l'étape suivante de lavage. Le verre n'est pas décontaminable à ces niveaux.

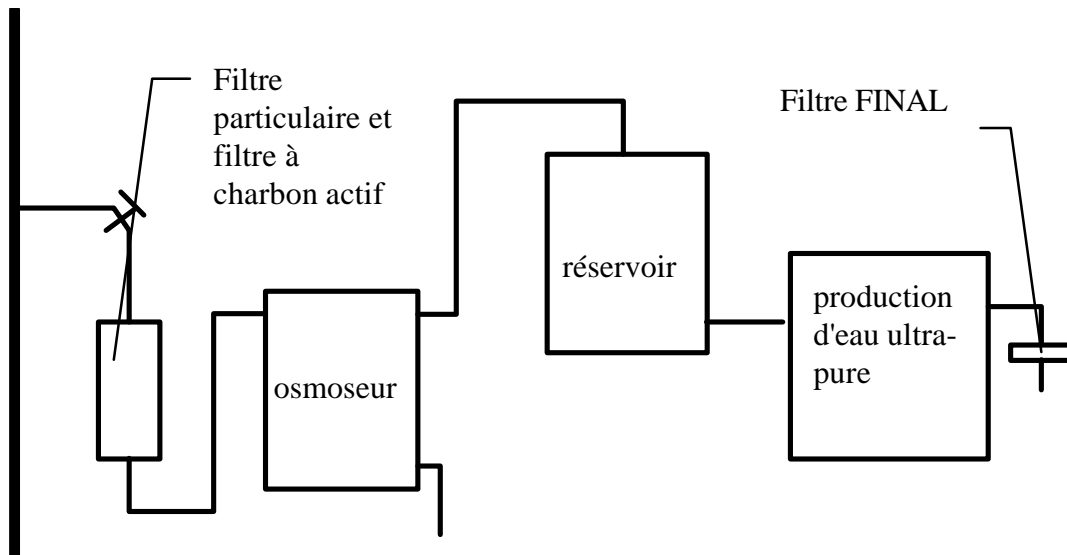
On procède au remplissage des flacons avec de l'acide nitrique ultrapur 1 M. On utilise ici l'acide nitrique pour sa pureté supérieure à l'acide chlorhydrique et son pouvoir oxydant. On peut laisser tremper d'une semaine à un mois, la seule précaution à prendre étant d'évacuer les vapeurs d'acide nitrique qui diffusent à travers les parois des flacons. Dans tous les cas, fermer les flacons hermétiquement.

On rince alors 5 fois avec de l'EUF, et on utilise immédiatement le flacon. Pour le stockage, on conserve le flacon après l'avoir rempli d'acide nitrique ultrapur à 0,1 M, que l'on vide juste avant usage.

*>>> à ce stade, si le trempage a été long (plus d'un mois) et renouvelé au moins une fois, on peut conserver dans du Téflon FEP des solutions inférieure au ppb en milieu acide nitrique à pH 1 sur de très longue périodes (10 ans et plus), sans variation notable de la concentration. Les contaminants ont été extraits en profondeur dans la masse du Téflon.*

### Qualité de l'eau

La chaîne idéale est:



L'eau recueillie à la sortie d'un tel dispositif ne doit pas être stockée. L'ensemble du système est très facilement contaminable par des bactéries qui font s'effondrer les performances de purification de l'ensemble. C'est pourquoi le système doit être entièrement décontaminé au chlore (eau de javel) à chaque changement de cartouche, puis rincé avec un soin extrême avant le rechargement et l'utilisation de l'eau. Dans tous les cas, il faut éliminer les eaux stagnantes à la sortie de la chaîne de purification (volume mort du filtre, tuyaux de sortie d'eau, etc ...).

# LES EXIGENCES POUR L'ANALYSE DE TRACES

## I) Résumé de la situation:

On peut définir une trace comme un constituant présent en très faible quantité dans un milieu diluant. Les exigences nécessaires à leur détermination ne dépend pas de la teneur en substance trace recherchée, mais du rapport entre cette teneur et celle de l'environnement de travail. La première préoccupation dans l'analyse des trace sera donc de connaître puis de maîtriser son environnement de travail. La conduite à tenir face au problème analytique dépendra du milieu que l'on désire traiter, suivant qu'il est gazeux, liquide ou solide.

## II) Les scénario possibles:

Dans l'analyse de traces, on doit faire face à trois éventualités:

1. La substance en trace se perd par adsorption sur des parois;
2. La substance en trace s'enrichit par lessivage de parois ou au contact avec un milieu impur; l'échantillon est contaminé;
3. La concentration en substance reste constante car il n'y a pas d'interaction chimique avec les parois et tout contact avec un milieu impur est évité.

L'analyste portera donc toute son énergie à favoriser cette troisième possibilité. On comprend alors aisément que la maîtrise de l'échantillon doit commencer avant même son prélèvement dans son milieu d'origine, car toute perturbation entraîne dans le meilleur des cas, celui où l'on s'en aperçoit, la nullité de l'analyse. C'est ici que l'on ressent le mieux la pertinence du terme "chaîne analytique". Ce terme traduit bien que la qualité du résultat final dépend de la solidité de tous les maillons, menant du prélèvement à la sortie de l'instrument de mesure lui-même.

Ainsi, il est absolument nécessaire que tous les intervenants de la chaîne analytique soient qualifiés pour l'analyse des traces recherchées, cette qualification dépendant notamment de l'environnement dans lequel doit s'effectuer chacune des étapes de la chaîne. Mon expérience personnelle m'a montré que les meilleurs résultats arrivent lorsqu'une seule personne se charge de l'ensemble des opérations.

## III) L'effet de paroi:

Tous les échantillons doivent être transportés dans des récipients avant d'être analysés, excepté les systèmes "on-line". Dans ces derniers, l'échantillon est souvent amené dans une cellule de mesure à l'aide de tuyaux qui tiennent alors lieu de récipients temporaires. Les échantillons solides sont le moins sensible à la paroi, alors que les liquides et les gaz ont toujours un contact intime avec celle-ci.

La paroi visible par l'échantillon ne doit pas pouvoir interagir chimiquement avec celui-ci, et particulièrement avec la substance en trace mesurée. Elle devra aussi avoir une surface de contact la plus petite possible, c'est à dire être lisse et de porosité minimale. D'autre part, cette surface doit être exempte de toute contamination.

On utilise souvent des bouteilles en Inox<sup>®</sup> poli pour les gaz, que l'on aura soigneusement dégazé à chaud sous un vide poussé. Pour les liquide, on utilisera des matières plastiques nobles comme le Téflon<sup>®</sup> pour les solutions aqueuses et les traces hydrophiles, ou bien le quartz pur pour des traces organiques souvent hydrophobes. Avant utilisation, tout le matériel susceptible d'entrer en

contact avec l'échantillon devra être soigneusement décontaminé, en suivant des protocoles particuliers à ce domaine. Les échantillons solides, de par un contact beaucoup moins fort entre le contenant et le contenu, seront de mise en oeuvre plus facile.

#### **IV) Le prélèvement:**

Quelque soit la taille du milieu d'origine, il est important de s'assurer que l'échantillon prélevé soit représentatif de ce milieu, et pas du milieu perturbé par la présence de l'expérimentateur.

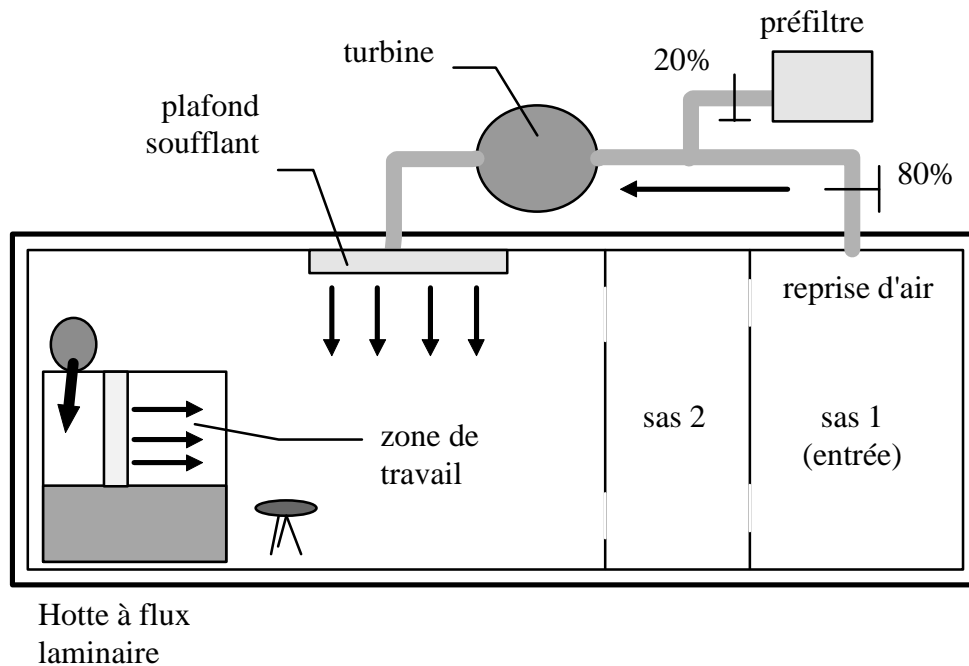
#### **V) Du flacon à la cellule d'analyse:**

C'est au moment du transfert de l'échantillon vers la cellule d'analyse que les risques de contamination sont les plus grands. Pour les gaz, on utilise souvent un système de tubulure; celui-ci doit être maintenu aussi propre que les bouteilles de transport de l'échantillon, surtout dans sa partie terminale qui doit se raccorder à cette bouteille. Pour les liquides, on doit souvent ouvrir le flacon pour le verser dans un godet ou bien encore y rajouter un réactif, le diluer, etc. L'air qui entre alors en contact avec l'échantillon doit lui-même avoir été traité pour ne pas devenir contaminant.

Les contaminants les plus courants de l'air sont les poussières et les gaz. En ville, il n'est pas rare de trouver une charge de quelques centaines de  $\mu\text{g}$  de matière solide par mètre cube d'air. Si on veut parler en nombre, une personne émet entre 1000 et 100000 particules par seconde, le chiffre maximum étant atteint par les fumeurs (sans parler de la fumée elle-même). Pour des analyses environnementale, on a pu constater par exemple qu'il y a un facteur de plus de  $10^6$  entre les teneurs en plomb à Paris et dans les zones non polluées de la planète. Dans ce cas, pour éliminer les risques de contamination par l'air, il faudra purifier l'air ambiant de ce même facteur.

#### **VI) Les outils pour maîtriser l'analyse de trace:**

On peut utiliser des systèmes de purification de l'air ambiant comme les salles blanches et les hottes de soufflage à flux laminaire. Ces systèmes assurent un dépoussiérage total de l'air qui y circule, et les concentrations en contaminants sont celles apportées par les expérimentateurs et les machines qui y travaillent. La figure 1 suivante illustre le fonctionnement d'une salle blanche. Les filtres utilisés peuvent être des filtres dit absolus, c'est à dire qu'ils arrêtent 99,99..% des particules de diamètre supérieur à  $0,5 \mu\text{m}$ , le nombre de 9 dépendant de la qualité de la fabrication, ou encore être combinés avec un lit de charbon actif pour piéger aussi les gaz trace, comme par exemple les alkyl-plomb.



**Figure 1:** Schéma simplifié d'une salle blanche.

On trouve également dans les salles blanches destinées à la chimie, des systèmes de production d'eau ultra pure, souvent constitués d'un osmoseur inverse suivi d'une série de cartouches échangeurs d'ions, adsorbante, etc. et d'un filtre de 0,2  $\mu\text{m}$ .

Enfin, tous les outils imaginables ne valent rien sans une formation adéquate du personnel auquel ils doivent servir. C'est en effet la clé nécessaire à la conduite d'un protocole analytique fiable et de qualité.

## VII) Qualité de l'analyse:

Dans le domaine des traces, il est constamment nécessaire de prouver la qualité des résultats analytiques fournis. Il faut donc tester chaque maillon de la chaîne en y introduisant des standards certifiés à des concentrations voisines de celles attendues, et des blancs.

## VIII) Conclusion:

Le coût de l'analyse des traces peut être considérable, tant par la formation du personnel que par la construction de salles blanches et leur fonctionnement. C'est pourquoi il est fondamental de bien définir quelle doit être le degré de précaution nécessaire à la résolution du problème posé, c'est à dire de pouvoir comparer les concentrations des traces recherchées dans les échantillons avec leurs niveaux dans l'environnement ambiant du laboratoire et sur tous les objets susceptibles d'entrer en contact avec l'échantillon.



# LE COMPORTEMENT EN SALLE BLANCHE CHIMIQUE

L'environnement "Salle Blanche" ne procure une garantie de qualité du résultat que si le comportement de tout le personnel qui en profite est cohérent avec son maintien. Toute utilisation de la salle blanche provoque sa contamination à plus ou moins long terme. Les niveaux de contamination de cette pièce particulière pouvant être un million de fois plus faibles qu'un laboratoire placé dans des conditions ambiantes, toute fausse manoeuvre peut faire monter de ce facteur un million la contamination de la salle blanche, et donc multiplier par un million le risque d'une analyse erronée.

Le seul mécanisme permanent de régénération de la qualité de la salle blanche concerne l'épuration continue de l'air qu'elle contient. Les dépôts qui ont lieu sur toutes les surfaces à l'intérieur de cette enceinte ne sont pas éliminés par un mécanisme continu et automatique.

Ces dépôts ont deux origines:

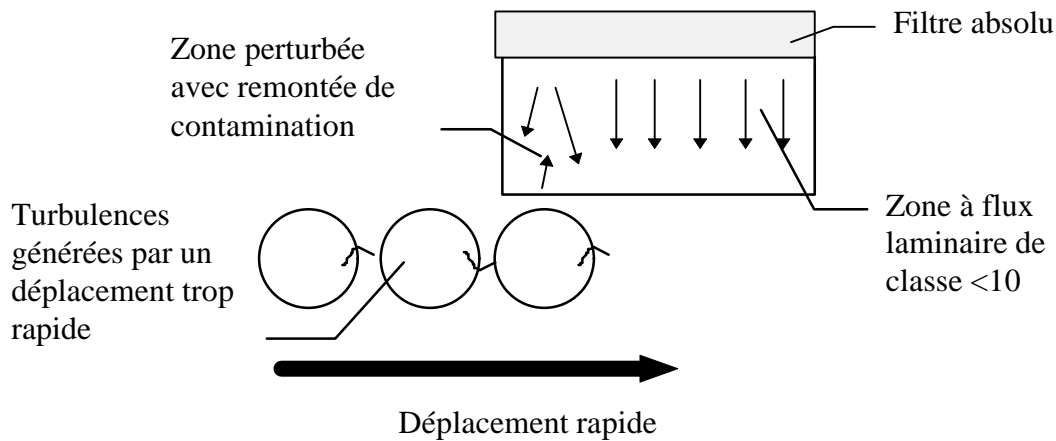
- Le dépôt accidentel
- Le dépôt continu

## La contamination continue

Le dépôt continu est généré par des mécanismes de turbulence ou de sédimentation dans la salle, mécanismes qui permettent aux quelques particules toujours présentes dans l'ambiance de la salle de se coller au sol, aux murs, sur les meubles et les plans de travail. Le danger principal de ces dépôts provient du fait qu'ils génèrent une accumulation de poussière qui peut être remise en suspension d'un seul coup à tout moment, par exemple à la faveur d'une vibration sur un plan de travail ou d'un mouvement d'air turbulent provoqué par le déplacement trop rapide d'un individu. Ainsi, il faut veiller à pratiquer périodiquement un nettoyage soigneux de toutes les surfaces de la salle blanche pour en éliminer toute trace de poussière résiduelle.

La vitesse de pollution de la salle dépend essentiellement de sa fréquentation et du degré de précaution exigé de la part du personnel qui l'utilise. La principale, sinon unique, source de contamination continue de l'air de la salle est l'expérimentateur et l'air extérieur qu'il emporte avec lui lors de ses allées et venues entre la salle blanche et l'extérieur. Plus le système de sas sera sophistiqué et plus les conditions d'habillement seront strictes et strictement respectées, plus la contamination continue sera faible. A titre d'exemple, la rigueur dans l'habillement d'une personne pénétrant dans la salle peut faire varier son taux d'émission de poussière dans un rapport de 100. Si la période de nettoyage de la salle blanche a été fixée à un mois (30 jours) pour une condition normale d'utilisation, le fait de ne pas mettre de combinaison va multiplier par 100 la contamination générée à l'intérieur de la salle et donc diviser par 100 le rythme de nettoyage de cette salle: on en arrive à un nettoyage complet 3 fois par jour! On arrive alors à la deuxième source de contamination: la contamination accidentelle.

Pour une attitude moins caricaturale, il faut tout de même noter que la turbulence de l'air favorise le dépôt des particules qu'il contient en aussi permet, si elle est assez forte, de faire remonter de l'air contaminé à contre courant d'un flux laminaire. Il est donc essentiel dans une salle blanche de ne se déplacer qu'en générant le moins de turbulence possible, c'est à dire lentement (Figure 1).



**Figure 1:** effet d'une turbulence sur l'intégrité d'une zone classe 10 d'une hotte à flux laminaire

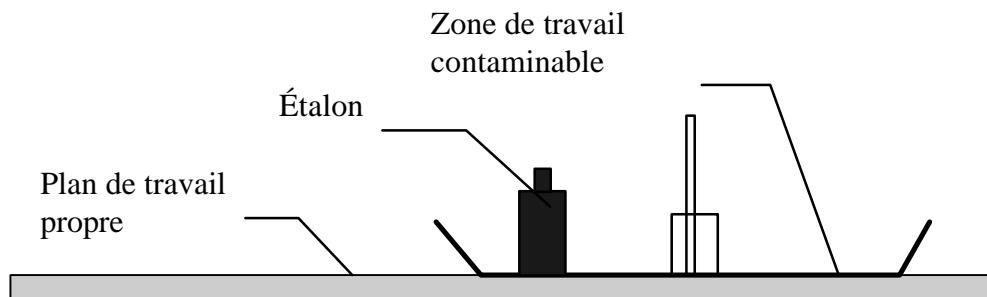
## La contamination accidentelle

Cette contamination est provoquée par une erreur dans le comportement du personnel. Elle va introduire du contaminant directement sur les parois intérieures de la salle ou bien massivement contaminer l'air de la pièce. Il faut se souvenir à ce propos que 1 L d'air extérieur contamine 1000 m<sup>3</sup> d'air intérieur. Ou bien, pour un débit de recyclage de 6 000 m<sup>3</sup> par heure, contamine une salle pendant 10 min. Une mauvaise gestion des portes des sas peut amener de telles entrées d'air accidentelles lorsqu'aucune porte n'est fermée entre la salle et l'extérieur. La politesse consistant à retenir la porte pour les suivants doit être complètement proscrite dans l'environnement salle blanche. Ceux "qui savent" considèrent d'ailleurs que le comble de la grossièreté consiste justement à retenir les portes ouvertes: une telle attitude bloque complètement le mouvement des personnes désirant emprunter le sas.

Une deuxième source de contamination accidentelle concerne les chaussures. La poussière ayant naturellement tendance à sédimenter sur le sol, les chaussures vont accumuler une quantité considérable de contaminant qu'il faut à tout prix éviter de transporter dans la salle blanche. S'il n'y avait qu'une seule précaution à prendre pour garantir l'intégrité de la salle, ce serait d'enlever ses chaussures. Souvent, on trouve dans les sas d'entrée des salles blanches un banc placé en travers. On s'assoit sur le banc, on enlève ses chaussures que l'on laisse du côté extérieur, on pivote d'un demi tour sur les fesses, et on se retrouve assis face au côté intérieur avec les pieds que l'on peut chausser avec des chaussures ou des chaussons qui ne quitteront jamais la salle blanche, sauf pour être nettoyés ou jetés.

La troisième source de contamination accidentelle concerne les réactifs chimiques. Parmi ceux-ci, les solutions étalons sont parmi les pires. En effet, même pour aller faire des dosages au niveau du ppb ou du ppt, on doit partir de solutions commerciales ou non à des concentrations facilement réalisables, c'est à dire typiquement 1g/L. Pour obtenir un ppt, il faut diluer 1 milliard de fois, ou encore un nano-litre (1µg de solution) sera à même de contaminer un litre entier d'échantillon. La moindre goutte de cette solution concentrée que l'on laisse s'échapper, et c'est la possibilité de contaminer des dizaines de mètres cube d'échantillon. Il faut donc prendre soin à ne jamais introduire en salle blanche des solution d'éléments à mesurer qui ont une concentration trop forte. La question que l'on doit se poser est la suivante: jusqu'à quelle concentration les dilutions effectuées dans une ambiance "ordinaire" sont elles fiables. Répondre à cette question revient à

fixer la concentration maximale des solutions admises à rentrer à l'intérieur de la salle blanche. Pour la plupart des métaux, nous avons fixé cette concentration à 100 ppb car nous avons observé que la contamination commençait à avoir des effets significatifs en laboratoire "ordinaire" pour des teneurs de l'ordre de la dizaine de ppb. Parfois, ces concentrations présentent encore un risque de contamination si on désire suivre des teneurs aux environs du ppt. Il convient alors de réserver l'usage des solutions étalons à une zone rigoureusement délimitée, souvent nettoyée. Une bonne méthode consiste à s'équiper d'un jeu de bassines plates et de ne jamais sortir les solutions étalons de ces bassines, un peu comme il est indiqué de faire lorsque l'on manipule des appareils contenant du mercure liquide (Figure 2). Régulièrement, on remplacera chaque bassine par une bassine propre et on lavera suivant un protocole rigoureux de décontamination la bassine usagée.



**Figure 2:** exemple d'implantation d'une zone de travail avec des solutions plus concentrée dans un environnement de travail ultra-propre.

Enfin, la dernière source courante de contamination accidentelle concerne tous les objets qui sont introduits dans la salle blanche en provenance de l'extérieur: instruments, ordinateurs, verrerie. Si pour la verrerie il est assez facile de nettoyer l'intérieur et l'extérieur à l'eau osmosée, cette opération est beaucoup plus difficile à faire pour un appareillage électronique. Lorsque l'on reçoit un appareil à installer en salle blanche, il faudra prendre le plus grand soin à son déballage et éviter tout stockage dans une zone non contrôlée. De ce fait, il est pratiquement impossible de faire passer en salle blanche un appareil qui a été utilisé en ambiance non contrôlée. De plus, ces appareils comportent souvent des ventilateurs destinés à brasser de l'air de refroidissement. Ces ventilateurs sont une source à la fois permanente et sporadique de contamination en poussières, c'est pourquoi il convient toujours de réserver à ces appareils des emplacements particuliers définis pour que les flux d'air qui les traversent soient évacués de la salle le plus vite possible.