

Une conception nouvelle de l'analyse

par Guy Simon (FILAB, 3 rue Nicolas Cugnot, 21300 Chenove).

Implantée à Chenove (Z.I. Dijon-Sud), la société FILAB a pour vocation première la sous-traitance d'analyses chimiques industrielles. De création récente, ce laboratoire présente des caractères originaux, tant par la manière dont ses animateurs appréhendent les problèmes d'analyses, que par les technologies mises en œuvre pour les résoudre.

La spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP), ensemble analytique d'une puissance exceptionnelle (plus de 1 000 résultats/heure), est l'une des plus séduisantes. Cet instrument a incontestablement trouvé dans ce laboratoire un contexte favorable pour donner la pleine mesure de ses étonnantes qualités. Fabriqué par la firme ARL, ce spectromètre ICP analyse quotidiennement les matériaux les plus divers à la plus grande satisfaction des dirigeants... et des clients de FILAB.

En créant FILAB, notre première préoccupation a été de répondre à l'attente et aux souhaits du monde industriel. Nous avons voulu un laboratoire dynamique, près des réalités quotidiennes, toujours disponible, capable d'intervenir sans délai. Nous pensons en effet qu'une analyse a d'autant plus d'intérêt que son résultat est immédiat : aujourd'hui plus qu'hier, le laboratoire doit suivre la même cinétique que la production et, quelquefois même, anticiper sur elle. Le facteur temps est donc essentiel : c'est lui qui, dans bien des cas, attribuera à l'analyse une valeur pronostique, diagnostique ou... anecdotique. Nous avons voulu aussi un laboratoire capable d'intervenir dans des domaines d'activité très variés : métallurgie, produits chimiques, environnement, agro-alimentaire, etc... Ainsi à l'unité d'application dans la diversité des moyens, nous opposons l'unité des moyens pour une diversité d'applications. On conçoit mieux, dès lors, la configuration technique de notre laboratoire. Pour répondre juste et vite aux problèmes très diversifiés qui nous sont soumis, nous avons dû rechercher un matériel à la fois performant et d'une grande souplesse d'utilisation. Le spectromètre 34000 ARL avec plasma à couplage inductif en est une parfaite illustration.

Technologie de l'ICP

Une analyse simultanée de 37 éléments chimiques en 100 secondes, telle est la puissance du Quantomètre ARL 34000 ICP. Cet instrument, destiné à l'analyse des liquides et des solides mis en solution, remplace donc plusieurs chimistes et laborantins. Son importance, dans un laboratoire de petite taille comme le notre, paraît évidente, aussi bien du point de vue de la réduction des effectifs de l'entreprise que du point de vue de la rapidité d'exécution des demandes des clients. Bien entendu, ces deux points de vue sont directement liés avec la gestion de notre laboratoire et ils ont pour conséquence une diminution sensible de ses frais fixes. En outre, sa compétitivité commerciale est augmentée grâce au délai réduit d'exécution des commandes.

Le Quantomètre ARL 34000 ICP est équipé d'une torche à plasma à couplage inductif agissant en tant que statif d'excitation. Un gaz porteur (argon) introduit l'échantillon liquide dans le brûleur en quartz. L'énergie nécessaire à l'excitation de cet échantillon est fournie par un générateur haute fréquence et transmise par l'intermédiaire de la bobine entourant le brûleur grâce au phénomène physique d'induction. Le système optique du Quantomètre se charge ensuite de l'analyse de la lumière émise par l'échantillon liquide ainsi excité.

Le nom « Quantomètre » désigne un système de mesure de la lumière. Il s'agit ici d'un spectromètre, disposant d'un réseau de diffraction concave, d'une série de photomultiplicateurs et d'un système électronique de mesure de grande dynamique. Le réseau de diffraction couvre une gamme spectrale de 189 à 820 nm, grâce à un emploi judicieux des différents ordres du spectre. Un simple coup d'œil dans les tables des raies spectrales montre que cette

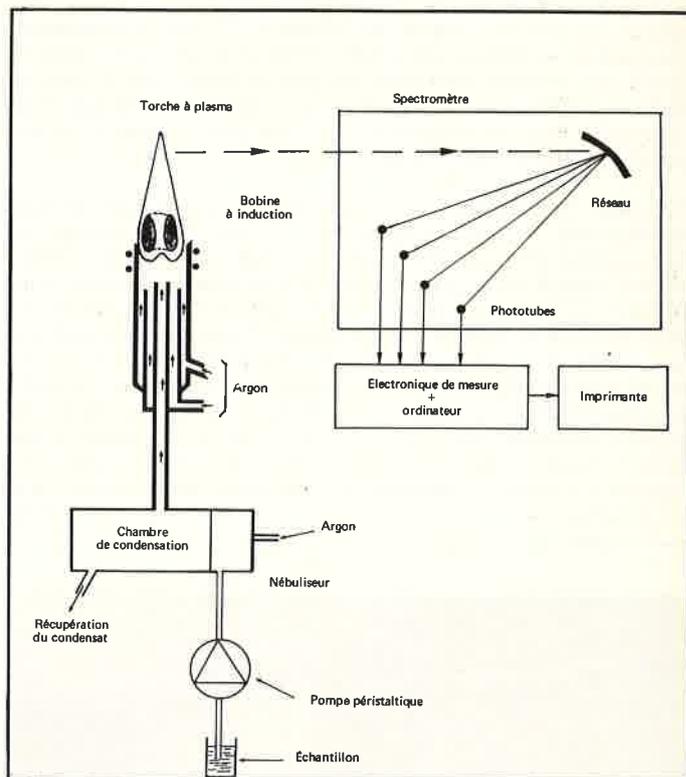


Schéma de fonctionnement du Quantomètre 34000 ICP ARL.

étendue de la gamme spectrale permet de couvrir pratiquement tous les éléments chimiques, aussi bien ceux dont les raies se trouvent dans le domaine ultra-violet du spectre électromagnétique que ceux qui émettent les rayons infra-rouges (le potassium par exemple). Ce réseau de diffraction est immobile et agit, non seulement en tant qu'élément dispersif, mais aussi comme un réflecteur de lumière. Chacune des raies spectrales sélectionnées par le réseau de diffraction est donc ensuite reflétée et tombe sur un tube photomultiplicateur chargé de mesurer son intensité. Il y a autant de photomultiplicateurs que d'éléments chimiques dosables simultanément. L'instrument installé dans notre laboratoire en comporte 37, sélectionnés en fonction des demandes les plus fréquentes de nos clients. Le signal électrique fourni par chacun des photomultiplicateurs est proportionnel à l'intensité de la raie spectrale de l'élément chimique qui lui correspond. Ce signal est traité par le système de mesure de l'instrument pour être dirigé vers un petit ordinateur.

Cet ordinateur pilote tout le fonctionnement du Quantomètre ARL 34000 ICP. Son rôle principal est d'effectuer la conversion des signaux électroniques en concentration des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé, ceci d'après les courbes du dosage. Ces courbes, préalablement établies, sont stockées en mémoire dans l'ordinateur et utilisées lors de chaque analyse. Le processus de conversion signal électrique-concentration se fait de manière entièrement automatique. Une imprimante connectée à l'ordinateur imprime les résultats directement en concentrations, (mg/l, ppm, %). Le temps total d'une analyse, y compris l'impression des résultats en concentrations, ne dépasse pas 100 secondes. Il est indépendant du nombre d'éléments chimiques à doser, les photomultiplicateurs agissant en parallèle et simultanément.

Du point de vue analytique, ce système n'effectue que le dosage des liquides ; il impose donc la mise en solution dans le domaine de la

métallurgie, de la géologie, des ciments, etc. Ceci constitue, bien entendu, une contrainte. Cependant, par rapport à l'absorption atomique ou à la spectrophotométrie de flamme, le Quantomètre ARL 34000 ICP est un progrès très significatif. En effet, ces deux autres méthodes d'analyse instrumentale des éléments chimiques sont également, et par excellence, des techniques de dosage des liquides. La mise en solution des solides y est aussi indispensable. D'autre part, le Quantomètre ARL 34000 ICP nous sert à faire le dosage des éléments chimiques tels que le phosphore, le bore, le lanthane, le zirconium, le tungstène, le niobium et le tantale. Ces éléments ne sont pas analysables par absorption atomique ou par spectrophotométrie de flamme.

De plus, la rapidité de notre analyseur est absolument incomparable. Il faut souligner enfin la facilité d'utilisation et l'automatisation totale du Quantomètre ARL 34000 ICP : l'appareil est équipé d'un plateau porte-échantillons automatique et surveillé à tout moment par son ordinateur. Cette automatisation libère le chimiste pendant tout le temps d'exécution des analyses. Ce dernier n'a pas à intervenir non plus au niveau de l'enregistrement des résultats : les valeurs obtenues sont stockées en mémoire de l'ordinateur et imprimées à la fin sous forme de rapports d'analyse que nous pouvons envoyer tels quels à nos clients. Toute erreur de retranscription est ainsi évitée. Ces rapports d'analyse contiennent non seulement les concentrations des différents éléments, mais aussi le nom des échantillons et la date de l'analyse.



Vue d'ensemble du laboratoire.

La sensibilité analytique est satisfaisante et tous les éléments peuvent être dosés au-dessous du mg/l. La reproductibilité des résultats atteint celle de la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme. Elle est meilleure pour les basses concentrations de quelques éléments tels que Si, Ti, V, Mo et Ba.

Le Quantomètre ARL 34000 ICP nous a permis de supprimer complètement toutes les manipulations de dilution des échantillons liquides. Ces manipulations sont inévitables en absorption atomique afin de ramener les concentrations des échantillons à l'intérieur d'une étroite gamme d'étalonnage. Dans le cas du Quantomètre ARL 34000 ICP, cette gamme est très large ; elle peut commencer au niveau des centièmes de mg/l pour atteindre 100 mg/l et plus sur la même courbe de dosage et avec les mêmes conditions d'analyse.

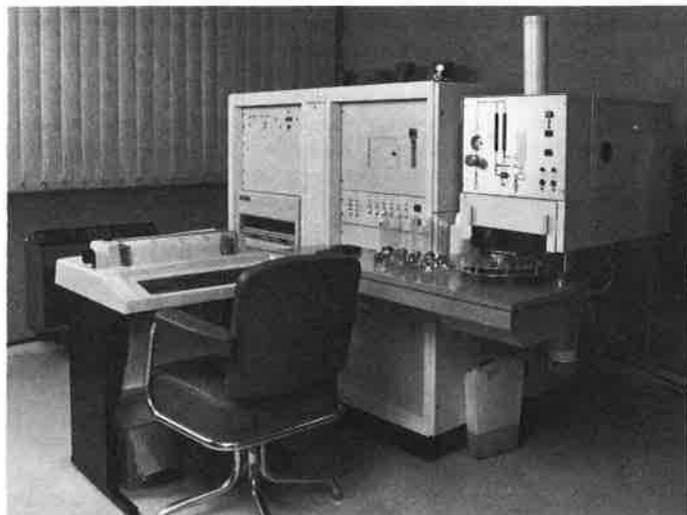
Domaines d'application

Spécialiste de l'absorption atomique, notre équipe de chimistes s'est intéressée, bien avant la création de FILAB, au plasma à couplage inductif en temps que source d'excitation pour la spectrométrie d'émission optique. Parmi les firmes que nous avons consultées, ARL-France a été celle que nous avons retenue pour effectuer

l'évaluation de cette nouvelle technique. Son expérience de l'ICP, son assistance technique efficace, autant que la robustesse éprouvée de son matériel en général et du quantomètre 34000 en particulier ont déterminé notre choix. Pendant les deux ans de cette évaluation, nous avons pu définir très précisément les avantages de cette technique par rapport à d'autres plus conventionnelles, et choisir la configuration de l'appareil la mieux adaptée à notre laboratoire. Pour illustrer ces avantages, nous allons décrire quelques exemples d'application, dans des domaines caractéristiques de notre activité.

Métaux et alliages

Les analyses métallurgiques constituent une part importante des activités de FILAB. Ce domaine intéresse de nombreuses industries et plus particulièrement celles qui, directement ou indirectement, touchent les secteurs de pointe (nucléaire, aérospatial...). C'est pourquoi les analyses effectuées dans notre laboratoire sont soumises à un programme d'assurance de qualité conforme aux exigences de ce type d'activités. A cet égard, nos appareils doivent présenter toutes les garanties de fiabilité et de sécurité qu'impose ce programme. Le spectromètre ICP est précisément l'un de ceux qui s'intègre le mieux dans cette nouvelle conception « assurance de qualité ».



Salle de spectrométrie.

Mais les raisons de notre choix ont bien d'autres motivations. Comme nous l'avons déjà souligné, l'ICP est à classer parmi les méthodes instrumentales d'analyse par « voie humide ». Comparativement aux méthodes sur métal massif, la préparation des échantillons peut sembler légèrement plus longue. En fait, cette notion est très relative et certainement pas déterminante quant au délai subi par les dosages. Les avantages sont, en revanche, beaucoup plus significatifs : aucune contrainte de taille, de forme ou d'homogénéité de matière au niveau des échantillons eux-mêmes, absence totale d'électrodes donc élimination des problèmes de contamination qui leur sont associés, souplesse d'étalonnage, précision, reproductibilité et sensibilité au moins égales et souvent meilleures que celles des méthodes concurrentes. En résumé, l'ICP appliqué à l'analyse des métaux réunit les avantages de l'absorption atomique et de la spectrométrie d'arc à l'exclusion de leurs inconvénients respectifs.

Minerais, céramiques, produits chimiques

La majorité des éléments présents dans ces types d'échantillons sont déterminés par spectrométrie ICP sans préconcentration dans une gamme dynamique de mesure de 10^5 avec une sensibilité du domaine du ppm ; le procédé permet la détermination simultanée des éléments majeurs et des traces à partir d'un échantillonnage unique. La configuration particulière de notre équipement (37

éléments dont les métaux précieux) est particulièrement appréciée dans le domaine de l'électronique. C'est ainsi que nous pouvons désormais donner des bilans chimiques complets (céramique et métallisations internes) de composants aussi minuscules qu'une tête d'épingle !

Produits pétroliers

L'analyse des produits pétroliers est de plus en plus fréquente dans notre laboratoire, notamment l'analyse des huiles usées : c'est le type même de l'analyse diagnostique qui permet de suivre l'usure d'un moteur et d'en contrôler les effets.

L'ICP s'impose comme une méthode idéale pour l'analyse élémentaire de ces types de produits. L'instrument acceptant aussi bien les milieux organiques que les milieux aqueux, toute minéralisation est rendue inutile. Une simple dilution de l'échantillon suffit. Nous ne voyons pas actuellement de système capable d'effectuer dans d'aussi bonnes conditions de rapidité, de précision et de reproductibilité, de telles analyses.

Environnement : analyse des eaux

La multiplication des sources polluantes devient chaque jour plus préoccupante. L'air, l'eau, les végétaux, l'organisme des êtres vivants finissent par s'imprégner de substances les plus diverses dont certaines sont connues pour leur haute toxicité. Ces phénomènes communément répandus nous frappent par leur gravité et nous prouvent que la nature n'est pas un bilan inépuisable, d'où l'intérêt des analyses.

Là encore, l'ICP trouve un terrain favorable pour mettre en évidence ses qualités, surtout si les recherches s'effectuent sur des eaux. La préparation de l'échantillon est alors simple voire même inexistante. Seule l'absorption atomique sans flamme et la polarographie peuvent rivaliser avec l'ICP au niveau des limites de détection. En revanche, ces dernières méthodes n'offrent pas les avantages de l'analyse simultanée. Cette commodité de la spectrométrie ICP est totalement exploitée dans notre laboratoire pour analyser les eaux résiduaires. Nous avons en effet conçu un

programme analytique d'une vingtaine d'éléments parmi les plus significatifs (Pb, Hg, Se, As, etc.). Ce programme favorise incontestablement la formulation des demandes d'analyses et permet en outre d'obtenir d'emblée des renseignements très précis sur la composition élémentaire des effluents.

Autres applications

Plus rares que celles que nous venons d'exposer, les applications de l'ICP à l'analyse des produits pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, biologiques méritent d'être signalées. Nous avons expérimenté, avec succès, cette méthode pour doser les oligoéléments et les impuretés dans plusieurs de ces produits. Nous pensons plus particulièrement aux problèmes posés par l'exportation de certains d'entre-eux (vins, jus de fruits...) pour lesquels la législation oblige à des contrôles sans cesse croissants. Dans ce cas, les déterminations séquentielles sont difficilement envisageables, ne serait-ce que pour leur coût et les délais imposés. La spectrométrie ICP supprime ces contraintes dans de nombreux cas.

Conclusion

Tous ces exemples montrent clairement pourquoi nous avons choisi d'articuler notre structure technologique autour de cet ensemble analytique. Notre laboratoire ne se limite certes pas à cette seule méthode instrumentale. L'absorption atomique, la polarographie, la potentiométrie, la spectrophotométrie UV-Vis et IR y tiennent une place de choix et complètent fort bien la spectrométrie ICP. On peut même ajouter que l'ICP valorise ces méthodes puisqu'elle permet de les mettre en œuvre plus judicieusement, au meilleur de leurs performances respectives. En définitive, l'ICP, qui permet la détermination quantitative de presque tous les éléments d'un même échantillon quel qu'il soit, s'impose comme une méthode propre à séduire l'analyste le plus exigeant. Cette nouvelle technique répond donc parfaitement aux besoins de FILAB. Pour avoir largement contribué au succès naissant de notre entreprise, elle mérite bien, juste retour des choses, que nous la fassions mieux connaître et apprécier.

Progrès dans le dosage de l'eau par coulométrie

par J. Bizot, M. Bolesse et J. F. Bèze

(Rhône-Poulenc Industries, Centre de recherches Nicolas Grillet, Laboratoires de recherches analytiques, 13, quai Jules Guesde, 94400 Vitry-sur-Seine.)

1. Introduction

Le dosage de l'eau répond à un besoin très général : conduite des fabrications, contrôle de la qualité, appui aux recherches les plus variées et aux autres méthodes d'analyse. Par exemple, on sait que la chromatographie liquide par adsorption implique un contrôle rigoureux de la teneur en eau des solvants afin de préparer des mélanges isohydriques (1).

Dès 1968, Prolabo avait bien compris l'intérêt de la technique coulométrique pour le dosage de l'eau en présentant un appareil de titrage comprenant un coulomètre CONSTANT associé à un détecteur TITRAVIT et 3 types de cellule selon la nature de l'échantillon (2).

Le nouvel appareil proposé depuis 2 ans et dénommé HYDROMAT, tel que nous le présentons ci-contre, constitue une version améliorée de ce premier ensemble et de l'AUTOMATE qui prit sa suite. Il bénéficie des progrès techniques réalisés dans de nombreux domaines. Il est compact, simple à manipuler et fiable. Il permet, grâce à son excellente sensibilité, d'opérer, si besoin est, sur une prise d'essai relativement faible.

