

ANALYSE DES TERRES RARES DANS LES SOLS PAR ICP-MS

GUERIN Annie(1), LAMPIN Jonathan(1), PROIX Nicolas (1), CORNU Sophie (2), LAVEUF Cédric (2)

(1) LAS INRA, 273 rue de Cambrai 62000 ARRAS ; guerin@arras.inra.fr

(2) Unité de Sciences du Sol INRA, Domaine de Limère BP 20619 45166 OLIVET CEDEX

Contexte

D'après de récentes études menées par S. Cornu et C. Laveuf de l'unité de Sciences du Sol de l'INRA d'Orléans, les Terres Rares pourraient être utilisées comme des traceurs de processus de la pédogénèse. En effet, à partir de l'interprétation de profils d'abondance relative, il serait possible de caractériser différents processus chimiques (décarbonatation, lessivage et oxydo-réduction).

Les Terres Rares sont un groupe de métaux aux propriétés très proches. Il comprend principalement les lanthanides : lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) et lutécium (Lu). Le prométhium (Pm) n'a pas d'isotope stable et n'existe pas naturellement. Contrairement à leur appellation, ils sont assez répandus dans l'écorce terrestre (teneurs de 100 à 0.1 mg/kg environ).

Les techniques spectrométriques à plasma d'argon induit (ICP) sont particulièrement adaptées aux dosages multi-élémentaires. Dans le cas des TR, l'utilisation de systèmes à détection optique (ICP-OES) nécessite une étape de purification préalable des minéralisats de sols afin d'éliminer les éléments interférents présents dans la matrice (Liang et al.). En revanche, cette étape souvent longue et délicate n'est pas indispensable pour une analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS). La principale difficulté rencontrée pour doser les terres rares par ICP-MS est liée aux interférences isobares dues aux ions polyatomiques de type oxydes et hydroxydes (exemple : $^{163}\text{Dy} \Leftrightarrow ^{147}\text{Sm} + ^{16}\text{O}^+$). Pour remédier à ce problème, Canto Machado et al. (2006) utilisent des équations de correction. La solution originale adoptée par le LAS est l'emploi d'une cellule de collision-réaction alimentée en He combinée à la création d'une barrière d'énergie induite par la différence de potentiel fixée entre l'hexapôle situé dans la cellule de collision-réaction et le quadripôle.

Objectif de l'étude

L'objectif de l'étude est de développer une méthode d'analyse simultanée de 14 Terres Rares dans les sols par ICP-MS muni d'une cellule de collision-réaction.

Cette étude comprend 2 principaux volets :

- optimisation des conditions d'analyse par ICP-MS
- choix de la méthode de minéralisation des sols

Matériel et méthodes

Sept sols sont étudiés :

- 3 sols certifiés chinois de référence NCS DC 73319, NCS DC 73320 et NCS DC 73324,
- 4 échantillons prélevés dans les différents horizons d'un sol très épais de la plate-forme Sinémurienne (Côte d'Or) et analysés en parallèle par le CRPG (CNRS, Nancy).

Deux méthodes classiques de minéralisation des sols ont été testées :

- Minéralisation HF, HClO_4 (norme AFNOR NF X 31-147)
- Minéralisation par fusion alcaline à 1100 °C : le fondant est un mélange de métaborate de lithium (0.8 g) et de tétraborate de lithium (0.2 g) ; prise d'essai de 200 mg ; dissolution de la perle dans 250 ml d' HNO_3 1%.

Les dosages sont réalisés par ICP-MS muni d'une cellule de collision-réaction alimentée en He (THERMO ELECTRON Série X2). Afin de corriger les effets de matrice et de dérive du système, les minéralisats de sol et les étalons sont dilués au 1/5 avec une solution d' HNO_3 2% contenant des étalons internes (Indium à 500 $\mu\text{g/l}$ et Iridium à 25 $\mu\text{g/l}$).

Optimisation instrumentale

Conditions optimales recherchées (solution test : Ce à 100 $\mu\text{g/l}$) :

- Taux d'oxydes mesuré pour Ce < 0.3 %
- Signal de ^{140}Ce maximum

Réglages choisis :

- Débit d'He à 5 ml/min

- Différence de potentiel fixée à 5 V (ex : tensions du quadripôle et de l'hexapôle réglées respectivement à -15 V et -20 V).

La pertinence des réglages a été testée en analysant successivement des solutions mono-élémentaires de chaque TR et en étudiant les spectres de masses obtenus. Ainsi, dans les conditions retenues, chaque TR dispose d'au moins un isotope non interféré.

Les isotopes retenus sont les suivants : ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{174}Yb , ^{175}Lu .

Protocoles de minéralisation et de dosage

La pertinence des méthodes de minéralisation est testée en comparant les résultats obtenus (moyennes de 3 répétitions) à ceux de référence (résultats certifiés et résultats du CRPG).

Minéralisation HF :

→ Corrélation médiocre entre les données obtenues et celles de référence ($R^2 = 0.9957$).

→ Mise en solution non totale et/ou précipitation de composés après mise en solution (Ce, Nd).

→ Non adaptée au dosage des teneurs totales des 14 TR dans les sols

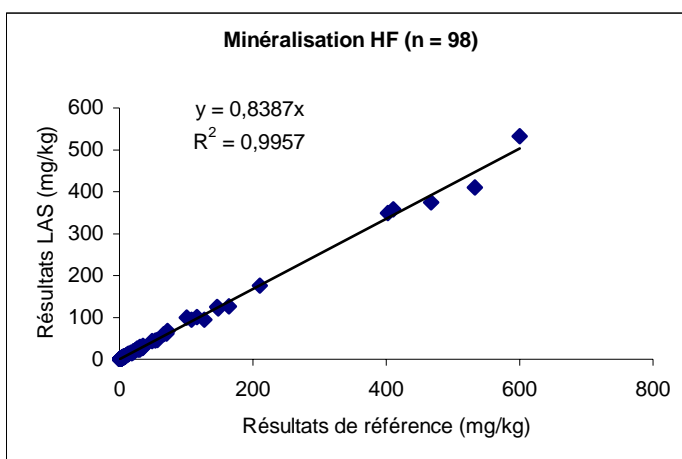


Figure 1 : Corrélation entre les résultats de référence et les résultats du LAS après minéralisation HF de 7 sols pour 14 TR.

Minéralisation par fusion alcaline :

→ Bonne corrélation entre les résultats obtenus et les données de référence ($R^2 = 0.9992$).

→ Limites de quantification ($10 \times \sigma$ de 10 blancs) :

- Tb, Tm, Lu, Yb : 0.15 mg/kg
- Er, Eu, Pr : 0.30 mg/kg
- La, Ce, Gd, Dy, Ho : 0.60 mg/kg
- Nd, Sm : 1.25 mg/kg

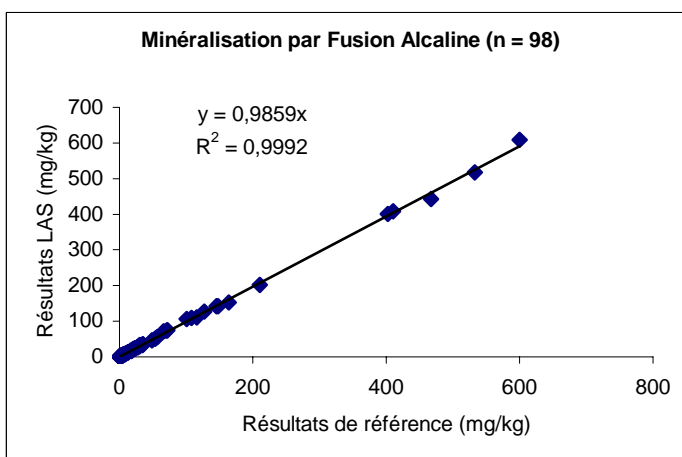


Figure 2 : Corrélation entre les résultats de référence et les résultats du LAS après minéralisation par fusion alcaline de 7 sols pour 14 TR.

Conclusion

Le LAS dispose à présent d'une méthode de dosage des Terres Rares dans les sols par ICPMS après minéralisation par fusion alcaline.

Afin de compléter cette étude, des tests de répétabilité et de reproductibilité seront réalisés pour estimer les incertitudes de mesure.

Bibliographie

CANTO MACHADO M.J., SANTOS R., 2006

Proficiency testing programs – a tool in the validation process of an analytical methodology for quantification of rare earth elements by ICP-MS.

Spectra Analyse, 252, 28-39

LIANG P., HU B., JIANG Z., QIN Y., PENG T., 2001

Nano-meter sized titanium dioxide micro-column on-line preconcentration of La, Y, Yb, Eu, Dy and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

J. Anal. At. Spectrom., 16, 863-866