

# Synthèse des différentes méthodes de mise en solution des métaux et métalloïdes

## CONTEXTE

*Une fois l'échantillon prélevé, une phase de préparation est généralement nécessaire avant de pouvoir réaliser l'analyse. Cette phase de préparation nécessite la mise en solution du ou des agent(s) chimique(s) d'intérêt pour effectuer le dosage. Pour l'analyse des métaux et métalloïdes présents sous forme de particules solides, la mise en solution repose souvent sur l'action combinée d'acides (seuls ou en mélanges) associés, ou non, à un mode de chauffage tels qu'une plaque chauffante, un bloc chauffant ou des micro-ondes.*

*La mise sur le marché, dans les années 2010 d'un système micro-onde avec cavité de digestion sous pression semble permettre une amélioration significative des rendements de mise en solution de composés solides. Ainsi, à travers l'évaluation de l'efficacité de minéralisation de métaux dans des poudres issues de différents procédés industriels et de matériaux de référence certifiés solides (CRM), une comparaison des performances d'un appareillage doté de cette technologie par rapport à des systèmes de micro-ondes « conventionnels » a été effectuée.*

*Au-delà de l'évaluation des performances associées à cet appareillage, ce document précise également les conditions opérationnelles optimales afin de réaliser des essais.*

**Synthèse des principales méthodes, dites « classiques », de mise en solution  
des métaux et métalloïdes ..... 3**

Mise en solution par voie sèche : la fusion alcaline..... 3  
Mise en solution par voie humide ..... 3  
    Minéralisation par ultrasons ..... 4  
    Mise en solution par plaque ou bloc chauffant ..... 4  
    Minéralisation par bombes avec chauffage par convection..... 4  
    Minéralisation par micro-ondes..... 5  
Récapitulatif des méthodes de mise en solution..... 6

**Description, principe et performances du système micro-ondes avec cavité  
de digestion sous pression ..... 8**

Spécificités techniques ..... 8  
Fonctionnement ..... 8  
Paramètres opérationnels ..... 9  
Recommandations en terme d'utilisation..... 10  
Efficacité de mise en solution de CRM solides ..... 11  
    Conditions générales des essais ..... 11  
    Résultats ..... 12

**Comparaison des performances entre le système micro-onde classique et le  
système micro-onde de cavité de digestion sous pression ..... 14**

Conditions générales des essais..... 14  
Résultats ..... 15  
    Rendement de minéralisation..... 15  
    Limites de quantification (LQ<sub>m</sub>)..... 16

**Conclusion ..... 16**

**Bibliographie..... 17**

**Auteurs ..... 17**

**Historique..... 17**

## SYNTHÈSE DES PRINCIPALES MÉTHODES, DITES « CLASSIQUES », DE MISE EN SOLUTION DES MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES

Cette synthèse est issue, en grande partie, d'éléments décrits dans le document « Mise en solution des matériaux avant analyse » (Techniques de l'ingénieur) [1].

Quel que soit le domaine considéré, les développements récents des instruments d'analyse, ainsi que leurs sensibilités croissantes, ont conduit à optimiser davantage les techniques de mise en solution qui doivent à la fois être plus « propres » et extraire des quantités de plus en plus infinitésimales de matière. La mise en solution permet la minéralisation d'échantillons destinés à l'analyse, libérant ainsi les molécules inorganiques des molécules organiques. Pour rappel le terme de « dissolution » est utilisé dans le cas d'une matrice inorganique et celui de « digestion » pour une matrice organique.

La mise en solution peut se faire par « voie sèche » après calcination ou par voie humide avec réactifs et solvants.

### MISE EN SOLUTION PAR VOIE SÈCHE : LA FUSION ALCALINE

Le principe de la fusion alcaline est le mélange d'un échantillon solide avec un fondant, dont le rôle est de baisser la température de fusion de l'analyte afin d'obtenir une « perle de verre » à haute température qui sera dissoute dans une solution. Le mélange avec le fondant en excès est placé dans un creuset fabriqué dans un matériau réfractaire et adapté à la nature du fondant et de l'échantillon, puis il est chauffé à une température avoisinant 1 000 °C la plupart du temps dans un four spécifique. La fusion alcaline est donc une première étape qui est suivie d'une dissolution acide ; en effet, les températures importantes auxquelles est exposé l'échantillon permettent d'obtenir un composé organométallique aisément soluble en milieu acide, par exemple dans l' $\text{HNO}_3$  ou l' $\text{HCl}$ .

Il existe un grand nombre de fondants, avec des puretés et des spécificités différentes selon les matériaux à traiter. L'emploi de la fusion alcaline se justifie notamment lorsque les échantillons ne sont pas attaqués ou de façon incomplète par les acides dans la méthode classique par voie humide. Elle présente également l'avantage de permettre le dosage d'éléments difficiles à quantifier par voie humide classique tels que la silice, l'aluminium et le chrome.

La fusion alcaline est donc une méthode de minéralisation particulièrement efficace, capable de dissoudre la plupart des minéraux, dont les minéraux réfractaires, cela dans un temps plus court au regard des attaques acides classiques par voie humide.

Cette méthode connaît néanmoins plusieurs inconvénients à savoir :

- La perte d'éléments volatils,
- Le risque de contamination même si les fondants utilisés sont de mieux en mieux purifiés,
- La production d'une forte concentration de sels résiduels qui peuvent ainsi boucher les nébuliseurs et les cônes de la source plasma des ICP. Ces sels vont également réduire le rendement d'ionisation des espèces,
- Enfin, bien qu'il existe des systèmes automatisés, la fusion alcaline, lorsqu'elle est effectuée de manière manuelle, présente un risque pour l'opérateur du fait de la manipulation d'objet à haute température et de projections et/ou brûlures.

### MISE EN SOLUTION PAR VOIE HUMIDE

La mise en solution par voie humide consiste à solubiliser les éléments chimiques dans une solution acide avec ou sans chauffage. Les réactifs les plus couramment utilisés sont  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et eau régale ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ). Le choix du ou des réactifs utilisés pour dissoudre un échantillon constitué du support de collecte et des particules de l'aérosol prélevé, se fait selon le matériau lui-même et sa capacité à

être mis en solution. Différentes méthodes sont possibles selon les sources d'énergies utilisées pour le chauffage.

### Minéralisation par ultrasons

Les ultrasons sont produits dans un liquide, ici des acides plus ou moins corrosifs, et vont créer successivement des zones de basses et hautes pression à une fréquence assez élevée qui engendrent des microbulles (d'un rayon de 5 µm) d'une durée de vie de quelques microsecondes. La durée de vie et le rayon des bulles diminuent lorsque la fréquence utilisée augmente. Le liquide ne pouvant pas être comprimé, les basses pressions créées des microbulles par l'évaporation spontanée du liquide. Inversement, les zones de haute pression causent la condensation du gaz qu'elles contiennent et l'effondrement des microbulles. Ce phénomène se nomme la cavitation acoustique. La fréquence nécessaire pour que des microbulles se forment dépend de la nature du liquide utilisé. L'énergie apportée par la cavitation acoustique permet une fragmentation des solides, une réduction en petites particules augmentant la surface de contact avec la solution acide et ainsi l'efficacité de la dissolution. Cette fragmentation est ainsi suffisante pour générer des particules contenant les métaux d'intérêt, particules qui peuvent être gérées par les systèmes d'introduction des ICP (AES ou MS).

En conclusion, l'utilisation des ultra-sons permet donc :

- 1 - de fragmenter un échantillon solide en ainsi obtenir des particules de petites tailles ce qui facilite la dissolution et donc la formation de particules ioniques
- 2 - de créer des particules de tailles compatibles avec les systèmes d'analyse.

### Mise en solution par plaque ou bloc chauffant

Le protocole de mise en solution par plaque ou bloc chauffant est une succession d'attaques acides à chaud du mélange échantillon/réactif(s), et d'évaporations en système généralement fermé. Cette méthode est la plus communément utilisée, en raison des coûts peu importants qu'elle induit. L'étape de dissolution peut durer un ou plusieurs jours en fonction des éléments présents dans l'échantillon. Quels que soient les réactifs utilisés, cette technique de mise en solution est limitée par la température d'ébullition des réactifs eux-mêmes et demeure, par définition, un frein à la dissolution de certains éléments, tels que les éléments réfractaires. Un moyen de pallier les limitations de cette technique de mise en solution par voie humide est de multiplier le nombre d'attaques, mais cela augmente la durée du processus de plusieurs jours par échantillon.

La minéralisation par voie humide, en système ouvert, est moins utilisée car le risque de perte d'éléments volatils d'intérêt et de contamination croisées restent non négligeables. Il est également souvent nécessaire de multiplier le nombre d'attaques acides pour atteindre une dissolution complète de l'échantillon.

### Minéralisation par bombes avec chauffage par convection

Les bombes sont de petits réacteurs étanches en PTFE (polytétrafluoroéthylène), avec les capsules internes amovibles en téflon dans lesquelles l'échantillon et les réactifs sont déposés. L'ensemble est chauffé par convection thermique dans une étuve, à une température de l'ordre de 150 °C. Lors du chauffage, la température d'ébullition des réactifs employés dans ce système fermé permet d'augmenter et faciliter la mise en solution des matériaux réfractaires. De plus, les faibles volumes de réactifs permettent de minimiser la dilution de l'échantillon (favorisant de meilleures limites de quantification associées) et diminuent l'éventuelle contribution des impuretés des réactifs.

Ces attaques en bombe ne sont toutefois pas sans risque, puisque ce système fermé induit une augmentation importante de la pression au cours de la mise en solution de l'échantillon et donc un risque d'explosion. Afin de prévenir ce risque, les bombes sont très couramment pourvues d'une membrane de sécurité capable de rompre dans le cas d'une surpression importante.

## Minéralisation par micro-ondes

La minéralisation par micro-onde est la technique d'attaque par voie humide la plus couramment employée après celle utilisant des plaques chauffantes comme source d'énergie. Le mélange réactifs-échantillon est placé dans un tube, ou dans une bombe hermétique, qui est soumis aux micro-ondes, c'est-à-dire à des rayonnements électromagnétiques à haute fréquence. Ces ondes rapides se propagent dans le liquide et constituent une véritable source d'énergie qui permet l'agitation et le chauffage rapide des molécules des réactifs. Le chauffage par micro-ondes est, en raison de la pénétration des ondes au sein même de la solution d'échantillon, un chauffage plus homogène, à la différence des chauffages conventionnels par convection, pour lesquels il existe une différence de température entre le cœur de la solution d'échantillon et la fraction de liquide en contact direct avec le contenant. Au final, ce chauffage permet de diminuer le temps d'attaque et de mise en solution d'un échantillon à seulement quelques heures alors qu'il peut atteindre plusieurs jours avec les plaques chauffantes. La technologie micro-ondes mono ou multi-échantillons présente quelques caractéristiques limitantes, à savoir :

- une montée en pression et en température limitée dans les cas de l'attaque micro-ondes simple en circuit fermé pour éviter l'explosion des tubes ;
- un surdimensionnement ou un sous-dimensionnement possibles de la puissance dans l'attaque micro-ondes simultanée de plusieurs échantillons. Le réglage de cette puissance ne se fait en effet que sur un seul tube à l'intérieur de l'enceinte.

*S'agissant du procédé de digestion micro-ondes sous pression (technologie SRC pour « Single Reaction Chamber »), faisant l'objet de cette fiche MétroPol, la mise en solution repose sur l'absorption de l'énergie du faisceau micro-ondes par un bain externe d'eau acidifiée dans lequel les tubes, ouverts ou fermés, contenant les échantillons et réactifs sont plongés. Cette eau va absorber l'énergie micro-onde pour ensuite la transférer à chaque tube de façon homogène. Les tubes vont ainsi être dans les mêmes conditions de pression et de température, et permettre une digestion des échantillons à l'identique. Ici, la puissance micro-ondes appliquée à l'ensemble du système, a un double rôle, à savoir la dissolution des espèces constituant la matière introduite dans les tubes, et la régulation de la température et donc de la pression. En effet, dans la plupart des expérimentations, le réactif principal utilisé est de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>, qui, par réaction, va conduire à une production importante de gaz tel que du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, et provoquer une augmentation de la pression dans le système. L'utilisation de ce type de minéralisateur présente plusieurs avantages par rapport à un micro-ondes « classique », et ce notamment grâce à l'application d'une pression de gaz inerte, qui empêche l'ébullition des réactifs employés et donc les contaminations croisées.*

## RÉCAPITULATIF DES MÉTHODES DE MISE EN SOLUTION

Le Tableau 1 synthétise l'ensemble des méthodes de mise en solution décrites avec leurs principaux avantages et inconvénients. Pour la plupart des techniques, sont mentionnés des exemples de protocoles de mises en solution et d'analyse utilisés en hygiène industrielle.

Tableau 1 Avantages et inconvénients des principales méthodes de mise en solution des métaux et métalloïdes avec protocoles associés utilisés en hygiène industrielle

Technique « voie sèche »	Exemples de protocoles	Avantages	Inconvénients
<b>Fusion alcaline</b>	∅	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Masse attaquée élevée</li> <li>- Méthode rapide</li> <li>- Efficace pour matériaux réfractaires peu solubles à l'acide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Augmentation du niveau de blanc et des limites de quantification par le fondant</li> </ul>

Techniques « Voie humide »	Exemples de protocoles	Avantages	Inconvénients
<b>Ultrasons</b>	MétroPol M122, MétroPol M124, ISO 15202-2.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode simple, rapide et peu onéreuse</li> <li>- Pas/peu d'évaporations des éléments d'intérêt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Attaque partielle pour certains éléments/matrices</li> </ul>
<b>Plaque ou bloc chauffant</b>	ISO 15202-2, NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7303, NIOSH 7306, OSHA 125G, OSHA ID 121, BGI 505-10E, BGI 505-10-3, IRSST MA -362, IRSST MA -394.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Attaque séquentielle (maîtrise des étapes de chauffage et évaporation)</li> <li>- Volumes (échantillons + réactifs) faibles d'où blancs faibles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cinétique de l'attaque lente</li> <li>- Quantité attaquée : 200 mg max</li> <li>- Phases minérales résistantes aux acides (chromite, zircon...)</li> </ul>
<b>Attaque en bombe</b>	∅	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Attaque séquentielle</li> <li>- Température d'attaque plus élevée et dissolution éléments réfractaires</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Problème de sécurité avec des risques de surpression et d'explosion</li> </ul>
<b>Micro-onde classique</b>	ISO 15202-2, NIOSH 7302, NIOSH 7304, NIOSH 7306, OSHA 1006.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Masse attaquée plus élevée</li> <li>- Méthode rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Attaque non homogène dans l'enceinte</li> </ul>
<b>Micro-onde avec technologie SRC</b>	MétroPol M433, MétroPol M437, MétroPol M434, MétroPol M435.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Masse attaquée plus élevée</li> <li>- Méthode rapide</li> <li>- Attaque homogène dans l'enceinte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taille/volume de l'échantillon limité (volume réduit de l'enceinte)</li> </ul>

En résumé, la fusion alcaline est la seule technologie « classique » qui garantit une dissolution totale des matériaux, même les plus réfractaires. L'attaque par voie humide utilise des réactifs oxydants puis des agents dissolvants pour mettre en solution les sels produits. L'attaque sur plaque ou bloc chauffant est

recommandée pour les matériaux à très faibles teneurs en éléments cibles car les faibles volumes de réactifs purifiés minimisent les blancs. L'attaque en bombes réduit en plus le risque de perte d'éléments volatils. La mise en solution par micro-ondes est rapide et permet l'attaque de masses plus importantes si besoin.

Il n'existe pas de méthode universelle ; ainsi, le choix de la procédure de mise en solution demeure un compromis entre l'énergie (physique ou thermique) apportée au « système » (support + aérosol) et la perte d'élément d'intérêt (substance) par volatilisation. En effet plus l'énergie apportée au système est importante plus le risque de perte d'analyte est grand.

En conclusion, le choix d'une méthode de mise en solution (c'est-à-dire de l'appareillage de mise en solution et des réactifs) dépend de nombreux paramètres comme par exemple :

- La sécurité des opérateurs,
- Les éléments d'intérêt (caractère réfractaire ou pas),
- La nature de la matrice (support de collecte : quartz, PVC, ester de cellulose, nylon, téflon, polycarbonate ...),
- La quantité d'échantillon à disposition et notamment du ratio « solide (échantillon) / liquide (réactifs) »,
- La taille de l'échantillon (compresses, capsules, ...),
- L'homogénéité des lots d'échantillons à traiter,
- Le nombre d'échantillons à traiter,
- La sensibilité de la technique d'analyse post mise en solution (qualité des blancs),
- Le système d'introduction de la technique analytique (gestion des insolubles),
- Les coûts associés.

## DESCRIPTION, PRINCIPE ET PERFORMANCES DU SYSTÈME MICRO-ONDES AVEC CAVITÉ DE DIGESTION SOUS PRESSION

### SPÉCIFICITÉS TECHNIQUES

L'objectif du développement de nouvelles techniques de mise en solution est multiple : dissoudre tous les types de matériaux, même les plus réfractaires, réduire les blancs de laboratoire et supprimer la perte d'éléments volatils. C'est dans ce contexte qu'a été développé ce système avec lequel il est possible de minéraliser simultanément des échantillons dans des matrices différentes en 45 minutes environ à des températures pouvant atteindre 300°C et des pressions jusqu'à 299 bars.

L'appareil de minéralisation présenté ici est l'UltraWAVE de Milestone®, noté « UW » dans ce document (Figure 1). Il est composé d'une enceinte pressurisée par un gaz inerte, le diazote à 40-50 bars pouvant contenir classiquement 15 béchers en téflon de 15 mL, garantissant, contrairement au micro-ondes classique, la même température et la même pression pour tous les échantillons ; ce dernier point implique que les tubes ne doivent pas être nécessairement fermés hermétiquement. Le système est régulé en température par un circuit d'eau.

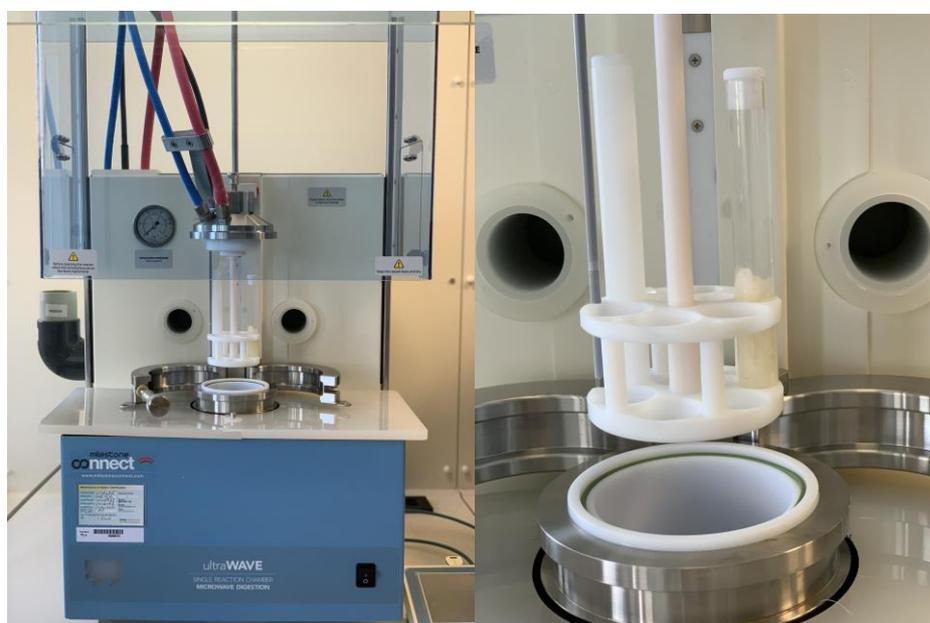


Figure 1 Photos de l'appareil UltraWAVE avec à gauche vue d'ensemble et à droite zoom sur l'enceinte sous pression avec tube téflon et tube en verre positionné sur le portoir

### FONCTIONNEMENT

L'appareil est piloté par une interface électronique programmée par l'utilisateur.

Une séquence est définie par le choix de la pression du gaz inerte et par une ou plusieurs rampes de températures suivies d'un ou de plusieurs paliers de températures dont les durées sont fixées par l'opérateur. L'enceinte est ensuite refroidie et ramenée à la pression atmosphérique.

La pression interne de l'enceinte est liée à la température. Elle augmente en fonction de la température, la température étant la consigne, et elle diminue une fois que la température de consigne est atteinte. Lorsque la séquence est achevée (programme en température), la diminution de la température se fait à un débit de décompression de la chambre renseigné dans l'interface électronique.

Parmi les principaux avantages mis en avant par les constructeurs les éléments suivants sont validés, sur la base de notre expérience :

- ◆ Flexibilité : multi-matrices, prises d'échantillon différentes, multi-acides en une même séquence,
- ◆ Rapidité/productivité : temps de minéralisation court, tubes à usage unique possible (verre),
- ◆ Sécurité : fermeture sécurisée de la chambre de réaction/digestion.

## PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS

Lors d'une séquence de digestion, de nombreux paramètres sont suivis en temps réel et sont représentés en Figure 2, représentant le suivi de la séquence proposé par le logiciel de l'appareillage.

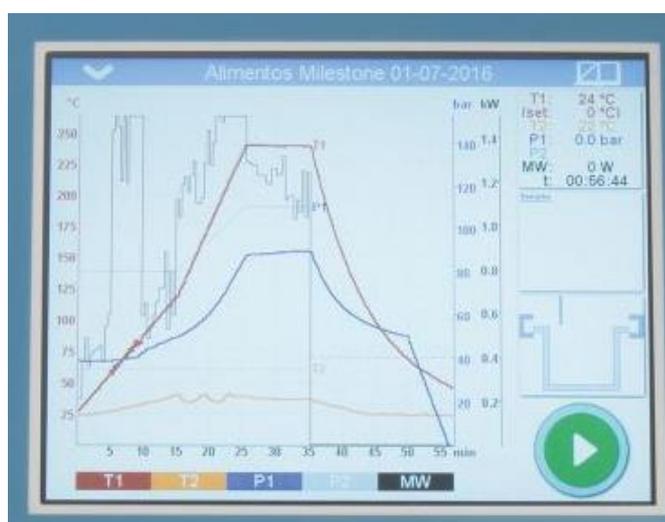


Figure 2 : Exemple de séquence de digestion piloté par le logiciel de l'UltraWave (extrait de documentation Milestone)

Les paramètres suivis sont :

- ◆ Les profils de température à la fois dans l'enceinte du réacteur en PTFE (T1) et à l'extérieur du réacteur, dans le compartiment en inox (T2),
- ◆ La pression dans le réacteur (P),
- ◆ L'énergie / la puissance (E) émise par le micro-onde.

Ces paramètres sont renseignés lors du développement d'une méthode. Ce sont, soit les valeurs à atteindre (valeurs dites « consignes ») telle que la température, soit les valeurs maximales qui ne peuvent être dépassées telle que la pression (P) : valeur au-delà de laquelle, une sécurité se déclenche ou une régulation se met en place. Si aucune valeur de pression n'est indiquée, il n'y a pas de régulation sur ce paramètre (il existe néanmoins une sécurité sur la pression maximale pouvant être atteinte dans l'enceinte).

D'autres paramètres doivent être renseignés lors du développement de la méthode :

- ◆ Le nombre d'étapes du programme,
- ◆ La durée de chaque étape,
- ◆ La température de sécurité haute,
- ◆ La température de sécurité basse,
- ◆ La pression de chargement du réacteur en bar. A noter que la pression initiale préconisée dans le réacteur est de 40 bars (cf. Handbook, Milestone, 2014 [2]),
- ◆ La vitesse de dépression de l'enceinte une fois le programme achevé (« Release rate ») en bar/min.

## RECOMMANDATIONS EN TERME D'UTILISATION

Le retour d'expérience de l'INRS quant à l'utilisation de cet appareillage a permis de mettre en évidence certains paramètres opérationnels et d'établir quelques recommandations d'utilisation.

Avant un cycle de chauffe, il faut veiller :

- ◆ A boucher les tubes avec les bouchons dédiés (souvent en PFA) et ce même si le constructeur ne le préconise pas de manière systématique. Deux précisions :
  - ▶ Les bouchons sont « posés » à l'extrémité du tube (sans aucun système de verrouillage/vissage).
  - ▶ Aucune contamination croisée n'a été observée à ce jour dans ces conditions. Cette observation est confortée par l'analyse des blancs de laboratoire et des blancs réactifs systématiquement traités lors de chaque séquence.
- ◆ A être vigilant lors de l'introduction des échantillons solides de type filtres/membranes/lingettes car il faut veiller à :
  - ▶ Totalement immerger ou imprégner le support avec la solution d'extraction pour éviter les points chauds dans les tubes, donc les endommager, et/ou entraîner une perte de l'échantillon à traiter.
  - ▶ « Dégazer » les tubes contenant les échantillons et la solutions d'extraction pour éviter la formation de bulles qui, lors du chauffage et des changements de pression vont générer des surpressions et une éjection du matériel et des bouchons hors du tube. Il est ainsi recommandé de laisser l'échantillon en contact de la solution (et dans le tube) plusieurs heures, idéalement une nuit, avant la séquence de chauffe ou bien d'utiliser des ultrasons.

Après un cycle de chauffe, il faut veiller :

- ◆ À diminuer la pression dans l'enceinte de manière modérée afin d'éviter un écart de pression trop important entre l'enceinte et l'intérieur des tubes qui entraîne l'éjection des bouchons. Ainsi, lors de l'arrêt du programme et la baisse de la température, une consigne de la diminution de la pression à 8 bar/min tant que la température est supérieure à 60 °C est préconisée.
- ◆ À vérifier les volumes de réactifs (acides) restants dans les tubes. En effet, des pertes de volumes indépendantes des paramètres de minéralisation et qui ne sont pas proportionnelles à la température de chauffe ont été constatées. Si, à ce jour ce phénomène n'est pas expliqué, il est probable que la perte de réactif se produise avant l'extraction du/des composé(s) d'intérêt. Cette modification des volumes de réactifs ne semble pas avoir d'incidence sur les concentrations des éléments analysés dans l'échantillon, le volume final de mise en solution étant ajusté après minéralisation.
- ◆ A ne pas dépasser 270°C. Des tests de tenue à la température attestent qu'il ne faut pas dépasser cette température au risque d'endommager la sonde de température / pression voire d'endommager les tubes.
- ◆ A décontaminer les tubes avant utilisation qu'ils soient en verre ou en téflon. Les deux procédures suivantes ont été mises en place :
  - ▶ Pour les tubes jetables en verre pour lesquels les analyses en ICPMS témoignent notamment d'une contamination en Zn, Si et B : une décontamination systématique de plusieurs heures par lavage avec des vapeurs d'acide concentré (HNO<sub>3</sub>) dans une cocotte étanche est mise en place.
  - ▶ Pour les tubes en téflon, il est également possible d'effectuer cette décontamination en cocotte comme pour les tubes en verre. Cependant, une méthode de décontamination des tubes plus rapide a été mise en place et consiste à réaliser un cycle de chauffe des tubes à l'UW avec de l'acide nitrique concentré à une température de 10 °C supérieure à la température du programme utilisé (sans dépasser 270°C).

Il convient d'adapter les séquences de mise en solution en température et en durée. Classiquement, la programmation peut inclure trois phases :

- ◆ Une phase de montée en température (1ère rampe),

- ◆ Une phase de maintien de température (palier)
- ◆ Une phase de diminution de la température (2ème rampe).

Le temps de chauffe n'est pas limité. Plusieurs cycles de températures successifs peuvent être réalisés.

L'énergie E peut être paramétrée entre 1000 et 1500 W ainsi que la pression, entre 80 et 130 bar.

Ces programmes doivent être optimisés en fonction :

- ◆ De la nature des réactifs et notamment de leur température d'ébullition,
- ◆ De la nature du support devant être mis en solution
- ◆ Et/ou la nature des matériaux/particules.

En effet, si l'énergie apportée au système est trop faible en raison d'une température trop faible et/ou d'une durée trop courte, la mise en solution sera partielle. Dans le cas contraire il est possible de perdre les éléments d'intérêt par évaporation.

## EFFICACITÉ DE MISE EN SOLUTION DE CRM SOLIDES

Peu de méthodes existantes font mention de taux de recouvrement « effectifs » sur des MRC (Matériau de Référence Certifiés) solides, celles-ci étant souvent validées à partir d'éléments solubles par dopage, à l'exception du protocole OSHA ID125 G : « Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (ICP analysis) » [3] qui fait référence à des taux de récupération sur des MRC solides.

Cette étape est toutefois indispensable pour évaluer les performances d'une méthode de digestion.

### Conditions générales des essais

Essais effectués sans membranes pour deux rapports solide/liquide (S/L) :

- ◆ Rapport S/L élevé : prise d'essai de 10 mg et volume d'HNO<sub>3</sub> de 5 mL
- ◆ Rapport S/L faible : prise d'essai de 5 mg et volume d'HNO<sub>3</sub> de 10 mL

Voici les trois MRC solides sélectionnés pour ces essais sont issus d'environnements ou de process représentatifs des matrices pouvant être rencontrées dans un contexte d'hygiène industrielle :

- ◆ NIST 1648 : poussières urbaines : poussières hétérogènes avec une matrice minérale et organique (fournisseur « NIST »),
- ◆ SSWF-1 : poussières issues de fumées de soudage (fournisseur « HSE »),
- ◆ 876-1 : poussières de four électrique (fournisseur « Sylab »).

Les échantillons ont été mis en solution selon les préconisations des méthodes MétroPol [M-433](#) et [M-437](#) [4, 5] à savoir : ajout de 5 ml HNO<sub>3</sub> (ou 10 mL pour certains essais afin d'évaluer l'influence du ratio solide/liquide) ; chauffage par UltraWAVE en deux étapes : montée en température en 10 min à 260 degrés et maintien de la température pendant 20 min avant refroidissement. Après le cycle de chauffage et refroidissement, les solutions ont été ajustées avec de l'eau ultrapure à un volume de 15 mL avant analyse par ICP-AES.

## Résultats

Les taux de récupération (R) obtenus pour les éléments certifiés des trois MRC testés sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Taux de récupération des MRC (%)

### NIST 1648

n	Vol HNO <sub>3</sub>	Masse (mg)	R									
			As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1	5 mL	9,92	126,0	96,0	44,0	98,3	88,0	90,7	82,4	95,8	37,5	93,3
2	5 mL	9,78	127,8	97,3	44,6	99,8	89,3	92,0	83,6	97,2	38,0	94,7
3	5 mL	10,26	121,9	92,8	42,5	95,1	85,1	87,7	79,7	92,6	36,2	90,3
R moyen			125,2	95,4	43,7	97,7	87,5	90,1	81,9	95,2	37,2	92,8
1	10 mL	5,19	<LQ	93,1	48,9	107,9	97,3	98,0	104,4	95,3	52,4	100,2
2	10 mL	4,76	<LQ	101,5	53,3	117,7	106,1	106,9	113,8	103,9	57,2	109,2
3	10 mL	4,94	<LQ	97,8	51,4	113,4	102,2	103,0	109,7	100,1	55,1	105,3
R moyen				97,4	51,2	113,0	101,9	102,6	109,3	99,7	54,9	104,9

### HSL SSWF-1

n	Vol HNO <sub>3</sub>	Masse (mg)	R			
			Cr	Fe	Mn	Ni
1	5 mL	9,87	107,2	105,2	100,5	103,9
2	5 mL	9,63	109,9	107,8	103,0	106,5
3	5 mL	9,72	108,9	106,8	102,0	105,5
R moyen			108,7	106,6	101,8	105,3
1	10 mL	5,22	105,1	103,5	97,9	103,9
2	10 mL	4,84	113,3	111,6	105,5	112,1
3	10 mL	4,61	119,0	117,2	110,8	117,7
R moyen			112,5	110,8	104,7	111,2

### 876-1

n	Vol HNO <sub>3</sub>	Masse (mg)	R									
			As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
1	5 mL	10,27	111,5	101,8	92,4	102,9	102,8	97,7	94,2	100,9	94,2	98,5
2	5 mL	9,74	117,6	107,3	97,4	108,5	108,4	103,0	99,3	106,4	99,3	103,9
3	5 mL	9,81	116,7	106,6	96,7	107,7	107,7	102,2	98,6	105,6	98,6	103,1
R moyen			115,3	105,2	95,5	106,3	106,3	101,0	97,3	104,3	97,4	101,8
1	10 mL	5,1	111,5	97,8	92,1	105,7	100,1	97,8	125,5	94,6	83,7	101,9
2	10 mL	4,79	118,7	104,1	98,1	112,5	106,6	104,1	133,7	100,7	89,1	108,5
3	10 mL	4,94	115,1	100,9	95,1	109,1	103,4	101,0	129,6	97,6	86,4	105,2
R moyen			115,1	100,9	95,1	109,1	103,4	101,0	129,6	97,6	86,4	105,2

De manière générale, les R diffèrent selon les MRC, le ratio « volume acide/prise d'essai » mais également selon l'élément chimique considéré. De plus, selon les conditions, ces R peuvent être à la fois nettement inférieurs ou supérieurs à 100 % pour un MRC donné. Ces variations mettent en évidence que ces paramètres influencent l'efficacité de la mise en solution des éléments d'intérêt pour un même échantillon.

Les R obtenus avec le NIST 1648 sont les plus faibles (notamment pour le V et Cr quelques soient les conditions ainsi que le Fe et le Ni dans le cas du rapport S/L élevé). Pour les deux autres CRM (HSL SSWF-1 et

876-1) le rapport S/L élevé semble être le plus approprié avec, à l'exception de l'As, des R compris entre 95,5% et 108,7 %.

A titre de comparaison les résultats mentionnés dans le protocole de l'OSHA ID 125 G sont similaires à ceux obtenus dans cette étude.

En conclusion, dans le cadre d'une validation de méthode, il est recommandé de valider la séquence, notamment la nature et quantité des acides utilisés et le programme en température, en effectuant des essais sur des MRC de nature proche des échantillons à analyser. Le support de collecte envisagé (membranes, filtres, etc ...) est associé au MRC lors des essais.

## COMPARAISON DES PERFORMANCES ENTRE LE SYSTÈME MICRO-ONDE CLASSIQUE ET LE SYSTÈME MICRO-ONDE DE CAVITÉ DE DIGESTION SOUS PRESSION

Les données exposées ici sont issues d'un circuit organisé par l'IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) en 2017 auquel l'INRS a participé. Les résultats de ce circuit ont été publiés en 2019 [6].

Les procédures utilisées pour ces essais, s'appuient sur l'utilisation d'un mélange  $\text{HNO}_3$  et HF.

### CONDITIONS GÉNÉRALES DES ESSAIS

Quatre échantillons de natures différentes sous forme de poudre ont été envoyés (poudres broyées < 100  $\mu\text{m}$ ). Ces échantillons sont nommés S1, S2, S6 et S8 et sont issus :

- ◆ S1 : Déchiquetage lors de recyclage électronique
- ◆ S2 - Meulage d'acier à grande vitesse
- ◆ S6 - Nettoyage de culasse
- ◆ S8 : Cendre de combustion de batterie (recyclage)

Les paramètres suivants ont été fixés :

- ◆ La prise d'échantillon est d'environ 12 mg
- ◆ L'ajout d'une membrane en ester de cellulose, 50 filtres de 37 mm ont été fournis
- ◆ L'analyse des 9 éléments suivants : Cd, Co, C, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn
- ◆ Deux résultats par échantillon rendus avec soustraction du blanc

Neuf laboratoires ont participé : 6 ont utilisé l'ICP-AES et 3 l'ICP-MS

Les procédures de mise en solution et les consignes suivantes ont été fixées :

- ◆ Chaque laboratoire participant a le choix du mode de chauffage : soit par micro-onde, soit par bloc chauffant
- ◆ Avec le système de chauffage choisi, les 4 échantillons doivent être mis en solution selon 2 procédures : celle décrite par l'IFA et celle propre au laboratoire.

L'INRS a participé aux deux essais « micro-onde » de ce circuit.

Les échantillons ont ensuite été traités selon la même procédure que celle utilisée pour les essais « micro-onde », en utilisant l'« UltraWAVE » à la place du mode de chauffage « micro-onde ». Il s'agit ainsi d'évaluer les performances de l'UltraWAVE en comparaison avec la procédure micro-onde du laboratoire mais aussi en la comparant aux autres résultats obtenus par les autres laboratoires.

Tableau 3 Synthèse des conditions des trois modes de minéralisation étudiés

	1/ Micro-onde IFA	2/ Micro-onde INRS	3/ UW INRS
Membrane	MEC		
Nature et volumes des acides	10 mL HNO <sub>3</sub>	2 mL HNO <sub>3</sub> et 3 mL HF	2 mL HNO <sub>3</sub> et 3 mL HF
Volume final	25 mL	25 mL	25 mL
Chauffage	Micro-onde	Micro-onde	UW
Gestion du programme de chauffe	Programme défini en pression	Programme défini en température	Programme défini en température
Programme	Montée en 15 min à 0,5 bar/s puis 45 min à 1100 W	Montée en 15 min à 240°C (1100 W) puis 45 min à 240°C (1100 W)	Montée en 10 min à 260°C (1500 W) puis 20 min à 260°C (1500 W) / Pression 130 bar
Matrice	double blanc filtre pour reconstitution de matrice	double blanc filtre pour reconstitution de matrice	double blanc filtre pour reconstitution de matrice
Etalonnage	Gamme identique pour les 3 essais mais concentrations variables selon les éléments (concentration max allant de 4 à 10 mg/L)		
Filtration	oui	oui	oui

## RÉSULTATS

### Rendement de minéralisation

Le Tableau 4 synthétise les biais relatifs exprimés en pourcentage obtenus avec l'UW et le micro-onde pour trois échantillons : l'échantillon S8 n'a pas été retenu par l'organisateur car les résultats ne sont pas probants pour cet échantillon [7]. Seuls les éléments ayant été traités, c'est-à-dire ceux dont les résultats ont été rendus pour les trois procédures ont été répertoriés. Le nickel a ainsi été exclu.

Afin de faciliter la lecture des résultats, les biais obtenus sont surlignés en bleu s'ils sont inférieurs à ± 10% et les meilleurs biais obtenus pour chaque élément et pour chaque échantillon sont identifiés en orange.

Tableau 4 Synthèse des biais obtenus en fonction des échantillons, des éléments et des protocoles utilisés (avec valeur de référence en % de masse)

		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
S1 - Déchiquetage lors de recyclage électronique	Valeur de réf.	0,39	0,63	1,40	27,46	0,08	0,11	0,87
	UW	-1,4%	-0,3%	3,3%	2,2%	9,1%		-4,6%
	µonde IFA	-13,0%	-2,4%	5,7%	1,6%	-2,4%		9,2%
	µonde INRS	-19,6%	-0,8%	-9,3%	-0,1%	-10,8%		-4,6%
S2 - Meulage d'acier à grande vitesse	Valeur de réf.	3,785	3,385	0,17	72,5	0,253		
	UW	1,3%	4,1%	-5,8%		-1,5%		
	µonde IFA	0,0%	5,5%	17,6%		-3,2%		
	µonde INRS	3,6%	9,4%	-5,9%		-3,6%		
S6 - Nettoyage de culasse	Valeur de réf.	0,015	0,147	0,63	37,46	0,21	0,3	0,87
	UW		-13,8%	-4,6%	-1,3%	6,7%	3,2%	-7,5%
	µonde IFA		-23,3%	3,1%	0,2%	-2,4%	-10,0%	8,9%
	µonde INRS		14,8%	-3,2%	4,6%	1,0%	0,0%	3,4%

- ◆ A l'exception du chrome pour l'échantillon S6, dont la concentration est proche de la limite de sensibilité de l'ICP-AES dans les conditions opératoires, les biais obtenus avec l'UW sont tous inférieurs à  $\pm 10\%$  ce qui n'est pas le cas des résultats obtenus avec les deux autres procédures utilisant le micro-onde.
- ◆ Pour l'UW, 8 valeurs sur 16 présentent les meilleurs biais, viennent ensuite les essais effectués avec le protocole micro-onde IFA (5 valeurs) et enfin avec le protocole micro-onde INRS (4 valeurs).
- ◆ Les rendements de minéralisation du l'UW semblent donc sensiblement meilleurs que ceux observés avec le micro-onde.

### Limites de quantification (LQ<sub>m</sub>)

Elles ont été établies par analyse ICP-AES et sont données à titre indicatif. Pour rappel, les LQ<sub>m</sub> sont déterminées comme étant la valeur de 10 fois l'écart type de « blancs matrice », c'est à dire de blancs avec support. Les LOQ obtenues dans le cadre des différents essais sont synthétisées dans le Tableau 5. Elles sont exprimées en ng/support. Il s'agit donc ici de comparer l'influence de la quantité et de la nature des réactifs utilisés plus que l'effet de l'appareillage de chauffage et les conditions associées, notamment le programme de température sur les LQ<sub>m</sub> obtenues (les meilleures LQ<sub>m</sub> sont surlignées en bleu foncé).

Tableau 5 LQ<sub>m</sub> (ng/support) obtenues en fonction des différents essais, pour les 9 éléments étudiés

Procédures	Conditions	Cd 226.502 nm	Co 238.892 nm	Cr 267.716 nm	Cu 327.395 nm	Fe 234.350 nm	Mn 260.568 nm	Ni 231.604 nm	Pb 220.353 nm	Zn 213.857 nm
1/ micro-onde IFA	10 mL HNO <sub>3</sub> / V final 25 mL (eau ultra-pure)	37	58	64	54	1827	48	129	381	68
2/ micro-onde INRS	2 mL HNO <sub>3</sub> et 3 mL HF / V final 25 mL (eau ultra-pure)	63	245	313	77	5882	83	205	238	188
3/ UW INRS	2 mL HNO <sub>3</sub> et 3 mL HF / V final 25 mL (eau ultra-pure)	30	58	168	77	1083	68	145	237	246

Si les LQ<sub>m</sub> obtenues lors des essais sont globalement comparables et du même ordre de grandeur, les essais menés dans la configuration « micro-onde INRS » semblent significativement plus élevées notamment dans le cas du fer ; ceci peut être lié à d'éventuels contaminations des bombes utilisées lors de cette mise en solution micro-onde.

## CONCLUSION

Au-delà des avantages mis en avant par le constructeur de l'appareillage testé, cette technologie de mise en solution par chauffage micro-ondes sous enceinte unique pressurisée présente de réels avantages en comparaison avec les systèmes micro-ondes conventionnels, notamment en termes de flexibilité et de rapidité de traitement des échantillons.

Les conditions opérationnelles optimales sont précisées dans ce document.

S'agissant des efficacités de mise en solution illustrées ici, comme il est d'usage pour tout système, une phase d'optimisation des protocoles reste nécessaire en fonction notamment de la nature et quantité des acides utilisés et du programme de température.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mise en solution des matériaux avant analyse, Mesures – Analyses, Techniques d'analyse Réf. : P222 V2 ; Catherine Zimmermaan, Laurie Reisberg ; juillet 2022, 24 pages.
- [2] UltraWAVE Microwave Digestion System, Application Book, Milestone, 2014, 31 pages
- [3] OSHA Sampling and analytical methods – Method n°ID125G : Metal and Metalloid Particulates in Workplace Atmospheres (ICP Analysis) – September 2002 (accédé le 03/12/2020)
- [4] Prélèvement en mode Actif sur dispositif pour fraction inhalable et l'analyse par spectrométrie d'émission à plasma du Cadmium, Nickel, Plomb (M-433), INRS, MétroPol
- [5] Prélèvement en mode Actif sur dispositif pour la fraction alvéolaire et l'analyse par spectrométrie d'émission à plasma du Manganèse (M-437), INRS, MétroPol
- [6] Annals of Work Exposures and Health (2019) – Comparison of Microwave-Assisted Digestion and Consensus Open-Vessel Digestion Procedures for Evaluation of Metalliferous Airborne Particulate Matter, Tobias Schwank, Katrin Pitzke, Krista Gusbeth, Kevin Ashley and Dietmar Breuer. Annals of Work Exposures and Health, 2019, Vol. 63, No. 8, 950–964
- [7] Rapport L/MP/2021.025, Etude comparative des performances de la mise en solution de particules métalliques par UltraWave, V.Matera, 73 pages, mai 2020

## AUTEURS

**V. Matera,**

INRS, Métrologie des polluants ([metropol@inrs.fr](mailto:metropol@inrs.fr))

## HISTORIQUE

Version	Date	Modification(s) de la nouvelle version	faisant	l'objet
V01	Octobre 2023	Création		