

Determination des Elements en Trace dans les Végétaux par Couplage Vaporisation Electrothermique-Spectrométrie d'Emission par Plasma Inductif à Haute Frequence

Pierre Masson*

Contribution from: USRAVE, Centre de Recherches INRA de Bordeaux, B.P. 81, 33883 Villenave d'Ornon cedex, France

Received: May 31, 2005

Accepted (in revised form): August 15, 2005

Résumé

Une méthode couplant la vaporisation électrothermique et un spectromètre d'émission par plasma inductif à haute fréquence simultanément par détection CCD a été développée pour la détermination directe de Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni et Pb dans les poudres végétales. Les échantillons étaient pesés dans des nacelles en graphite qui étaient ensuite introduites dans un four cylindrique en graphite chauffé électriquement. Un programme thermique a été construit pour décomposer la partie organique de la matrice à 270°C et 420°C, puis pour vaporiser les éléments jusqu'à 2400°C. Les effets de matrices étaient minimisés entre 1 et 2 mg d'échantillon analysé mais la méthode était affectée pour des quantités d'échantillon supérieures. La méthode a été appliquée à l'analyse d'échantillons de références. Un étalonnage externe avec des solutions aqueuses déposées sur un support solide constitué de cellulose (et qui simule une matrice végétale) a montré son efficacité. La méthode a montré une bonne justesse dans une gamme de concentrations allant de 0.1 à 50 µg/g selon les éléments. Cependant, les coefficients de variation obtenus variaient généralement entre 3 et 20 %, voire 30 % et plus. Les causes de cette variabilité étaient principalement l'hétérogénéité des échantillons. Enfin, les limites de détections calculées étaient du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les liquides avec un nébuliseur concentrique classique.

Abstract

A solid sampling electrothermal vaporization method

Dédié à Jean-Michel Mermet à l'occasion de sa dernière conférence

*To whom correspondance should be addressed: masson@ferrade.bordeaux.inra.fr

coupled with simultaneous inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with CCD detector was developed for the determination of Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni and Pb in plant powders. The samples were weighed in graphite cups and loaded into a cylindrical graphite furnace which was heated electrically. A multi-step furnace temperature programme was created to decompose the organic part of the matrix at 270°C and 420°C and, then, to vaporize the elements until 2400°C. Although plasma robustness minimizes matrix effects in the range 1-2 mg, intensity suppression persists for higher sample weight. The applicability of the method was demonstrated by the analysis of reference materials. External calibration with aqueous standard on solid support (cellulose, simulating plant matrix) has proven to be successful. The accuracy was good in the concentration range of 0.1 to 50 µg/g but the precision ranged between 3 and 20 % relative standard deviation and sometimes 30 %. This variability was principally caused by the lack of homogeneity of the samples. The calculated detection limits were in the range of the detection limits obtained on liquid samples with an axial ICP and a classical concentric nebulizer.

Keywords: electrothermal vaporization, inductively coupled plasma, trace elements, plant sample.

Introduction

La détermination des éléments en traces dans les végétaux est couramment utilisée dans les études environnementales. La majorité de ces éléments peuvent être déterminés quantitativement par spectrométrie atomique d'émission par plasma inductif à haute fréquence (ICP-AES) ou par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif à haute fréquence (ICP-MS). Les techniques

ICP fournissent en effet une réponse rapide, sensible et précise en analyse végétale (1,2). Cependant, la grande majorité des appareillages sont équipés de systèmes d'introduction de solutions (nébulisation). Cela impose de convertir les végétaux sous une forme liquide pour les introduire dans le plasma. Cette étape est potentiellement polluante et peut entraîner des pertes d'échantillon. Elle est également consommatrice de temps. De plus, l'efficacité du transport des éléments avec une nébulisation pneumatique classique reste faible (1-2 % de la solution liquide) et limite donc les performances des spectromètres.

La production directe d'un signal analytique à partir d'un échantillon solide permet d'éliminer ces inconvénients. La vaporisation électrothermique (ETV) permet de créer un aérosol directement analysable par les spectromètres à partir d'une poudre (3-7). Il s'agit donc d'un moyen attirant d'introduire l'échantillon pour les méthodes ICP. Le principe consiste à déposer l'échantillon solide dans un four en graphite chauffé électriquement et à analyser les éléments vaporisés de cette manière. La quantité d'échantillon nécessaire est limitée à 1-5 mg. De plus, entre 20 et 80 % des éléments contenus initialement dans l'échantillon parviennent au plasma (8-12). Cet excellent rendement produit -a priori- une diminution significative des limites de détection. Un autre avantage fondamental de l'ETV est que la vaporisation de l'échantillon est séparée dans l'espace et dans le temps des processus d'atomisation, de ionisation et d'émission permettant une optimisation séparée de l'ETV et de l'ICP. Plusieurs applications de l'ETV ont été rapportées telles que l'analyse de polymères (5, 13-16), de céramiques (17-21), d'aliments (13,22,23), d'échantillons biologiques (24-26) et même de solutions (27-28). L'ETV apparaît également appropriée à la détermination des métaux dans les échantillons environnementaux (13-15, 29-33). Cependant, les études menées dans les végétaux concernent un nombre très limité d'éléments.

L'analyse directe sur solide par vaporisation électrothermique possède aussi un certain nombre d'inconvénients qui ne permet pas une utilisation plus généralisée de cette technique. Travailler directement sur le solide suppose la présence de la matrice entière dans le vaporisateur. Les faibles quantités de poudre d'échantillon sont pesées et manipulées difficilement. Un autre problème est l'étalonnage (5,6,22,34). Certains utilisateurs ont adopté les matériaux de référence aux teneurs certifiées (29). D'autres auteurs préfèrent un étalonnage externe à partir d'une gamme classique en

solution aqueuse (13) ou la méthode des ajouts dosés (23,29,32). Les effets de matrice sont aussi souvent cités comme désavantage, spécialement pour les échantillons complexes (22,35-37). Une altération de l'efficacité du transport entre l'ETV et l'ICP est généralement à l'origine d'un changement de signal. Ces effets de matrices varient considérablement en fonction de la composition des échantillons. De plus, il est connu que certains éléments tels que Ca ou Mg (en grandes quantités dans les végétaux) influence considérablement les caractéristiques du plasma et les signaux analytiques en ICP (38-42). Enfin, la faible précision des résultats est aussi l'un des principaux obstacles à l'utilisation en routine de l'ETV (6,25,32,43).

Les performances des prescriptions d'analyse semblent donc fortement dépendantes à la fois des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon, de sa vaporisation à hautes températures, de l'efficacité du transport des éléments volatilisés de l'ETV à la torche et du comportement de ces éléments dans le plasma. Aussi, notre objectif était d'établir les possibilités du couplage ETV-ICP-AES pour accomplir la détermination simultanée de quelques éléments en trace (Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni et Pb) sur des poudres végétales. Les principaux facteurs qui affectaient la formation des signaux analytiques étaient la température de pyrolyse, la température de vaporisation et la concentration de la matrice. Ces paramètres expérimentaux ont été examinés de façon critique pour assurer un signal maximum pour chaque élément. Étant donné la complexité des échantillons végétaux, plusieurs matériaux présentant des propriétés différentes en terme d'origine, de composition de matrice, de volatilité et de concentrations en éléments ont été sélectionnés. La justesse et la précision des mesures ont été contrôlées ensuite sur des échantillons de référence certifiés. Enfin, les limites de la méthode en termes de sensibilité et de variabilité ont été discutées.

Matériel et Méthodes

Appareillages

Un vaporisateur électrothermique ETV 4000 (Spectral Systems, Fürstfeldbruck, Allemagne) a été utilisé. Cette unité était constituée principalement par un four en graphite en forme de tube supporté par deux électrodes elles-mêmes en graphite et recouvert d'une enceinte refroidie par une circulation d'eau. Le chauffage était assuré par un courant électrique et contrôlé électroniquement, le four pouvant être amené jusqu'à 3000°C. Les échantillons étaient pesés dans des nacelles en graphite

en forme de bateau qui étaient ensuite introduites dans le four à l'aide d'une pince. Pour éviter tout effet mémoire ou pollution, les nacelles ont été nettoyées individuellement avant usage, dans le four graphite, par l'application d'un programme à haute température (2600°C). Le chargement de l'échantillon s'effectuait par l'une des extrémités du dispositif qui était refermée pendant le cycle thermique. Après fermeture de l'extrémité du four, le programme thermique était mis en route. Le programme était constitué de trois étapes : pyrolyse, vaporisation et nettoyage. Pendant le cycle thermique, un premier flux d'argon transférait les vapeurs formées vers la sortie du four. Un gaz de réaction (CHClF_2) était également introduit. La fonction du Fréon était de créer les conditions de formation de composés métal-halogènes facilement volatiles et donc, d'augmenter l'efficacité de la vaporisation et la sensibilité (4,19, 44-47). Une seconde arrivée d'argon froid était située derrière le four, permettant la condensation rapide des vapeurs formées par la vaporisation. L'échantillon était donc transporté dans le plasma sous la forme d'un aérosol sec constitué d'agrégats (48). L'unité était interfacée au spectromètre via in tube de Téflon (30 cm de long, 6 mm de diamètre intérieur). Les conditions opératoires de l'ETV sont résumées dans le Tableau 1.

Le spectromètre ICP-AES utilisé était un IRIS INTREPID à double visée axiale et radiale de Thermo Elemental (Franklin, MA, USA). Les paramètres expérimentaux de l'ICP (Tableau 1) ont été choisis pour obtenir les conditions les plus robustes. C'étaient ceux utilisés quand des solutions minéralisées sont introduites dans le plasma via un nébuliseur ultrasonique. La fenêtre de mesure de l'ICP était celle de l'ultra violet (170 – 238 nm). Les longueurs d'ondes sélectionnées pour chaque élément sont indiquées dans le Tableau 2. Toutes ces raies sont ioniques et donnent les meilleurs résultats quand le spectromètre est couplé avec un nébuliseur ultrasonique (2). Pour les mesures, l'intensité globale de chaque raie était utilisée. Les signaux analytiques étaient transitoires,

Tableau 1. Paramètres expérimentaux de l'ICP et de l'ETV.

ICP-AES	
Puissance (kW)	1.35
Débit d'argon (L/min)	15
Débit d'argon auxiliaire (L/min)	1.0
ETV	
Débit d'argon entrée (L/min)	0.30
Débit d'argon sortie (L/min)	0.15
Débit de Fréon (mL/min)	2.30

Tableau 2. Données spectroscopiques.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Atome/Ion (I/II)
Cd	214.438	II
Co	228.616	II
Cr	205.552	II
Cu	224.700	II
Mo	202.030	II
Ni	216.556	II
Pb	220.353	II

conséquence du chauffage brusque de l'échantillon. Les deux instruments -ETV et ICP- étaient synchronisés pour que la vaporisation de tous les éléments soit intégrée à la période de collection des données.

Echantillons et Réactifs

Tous les réactifs utilisés étaient de qualité analytique. Des solutions étalons multiélémentaires (1.6, 0.8, 0.4, 0.2 et 0.1 mg/L) contenant Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni et Pb ont été préparées par dilution adéquate de solutions monoélémentaires Merck Titrisol (Merck, Darmstadt, Germany) dans de l'eau distillée et de l'acide nitrique (5 % v/v).

Un échantillon de contrôle du laboratoire (maïs V463) et des échantillons de référence au teneurs certifiées (CRMs) en provenance de l'IRMM (Institute of Reference Materials and Measurements, Brussels, U.E.) : CRM 279 (laitue de mer), CRM 62 (feuilles d'olivier) et CRM 281 (rye grass) ont été utilisés pour les phases de mises au point. La justesse et la précision de la prescription d'analyse ont également été contrôlées grâce à ces échantillons. Les poudres végétales ont été pesées dans les nacelles de graphite sur une balance Metler AT 261 avec une précision de 0.01 mg. De la cellulose purifiée par un lavage acide (Baker analyzed, Phillipsburg, NJ, USA) a servi de support pour établir les courbes d'étalonnage. L'avantage de la cellulose était de pouvoir simuler une matrice végétale. La cellulose était alors insérée dans des nacelles en graphite et additionnée de 10 µL de chaque solution. Les concentrations finales d'étalon étaient donc respectivement de 16, 8, 4, 2 et 1 ng plus le blanc.

Résultats et Discussion

Etape de pyrolyse

Les matériaux végétaux sont largement organiques et la plus grande partie possible de la matière organique, plus volatile que les éléments analysés, doit être éliminée

pendant une première étape de pyrolyse. Cela évite une surcharge du plasma et des effets de matrice prononcés. Le comportement d'un végétal pendant l'étape de pyrolyse a été étudié en mesurant la perte de masse que subissent plusieurs échantillons de matrices différentes (V463, cellulose, CRMs 281, 279 et 62) à différentes températures dans le four graphite pendant une minute. Les prises d'essais étaient d'environ 5 mg.

La Figure 1 montre les courbes thermogravimétriques obtenues sur les différents échantillons végétaux. Les valeurs rapportées indiquent le rapport entre la masse restante par rapport à la masse initiale. La période de décomposition apparaît entre 150 et 550°C mais la plus grande perte de masse se situe entre 200 et 300°C. Ces courbes sont bien reproductibles entre elles. Il n'existe pas de sérieuses différences dans le comportement thermique de ces matériaux pourtant d'origines diverses. Il est intéressant de noter qu'un échantillon synthétique de cellulose avait le même comportement thermogravimétrique que les poudres végétales. Cependant, cet échantillon présentait une perte de masse limitée jusqu'à 270°C et une pyrolyse presque complète dès 320°C. Cette étude réalisée directement dans les cuvettes en graphite est en accord avec d'autres travaux (31,49-50). Ces études fournissent d'ailleurs d'intéressantes données qui aident à la compréhension de la pyrolyse. La décomposition de la matière organique d'origine végétale est un procédé complexe dans lequel trois phases apparaissent. Une déshydratation entre 70 et 120°C, une décomposition exothermique prononcée entre 200 et 300°C avec pertes gazeuses de CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 et, enfin, l'oxydation des

composés les plus résistants entre 400 et 600°C.

La température finale de pyrolyse doit être sélectionnée comme la plus haute température possible qui ne donne lieu à aucune perte de l'élément le plus volatil. La température de pyrolyse peut être donc stoppée à 420°C où approximativement 70% de la matrice ont été éliminés. Pour des températures plus élevées, la décroissance de masse n'évolue pratiquement plus et une situation plus compliquée est rencontrée car la vaporisation d'un élément volatil comme le cadmium devient possible. Il a en effet été rapporté que le signal analytique du Cd diminue si la température de pyrolyse dépasse 500°C (23). Quoiqu'il en soit, il semblait pertinent d'appliquer une rampe de montée en température et de multiplier les étapes de pyrolyse pendant le programme thermique de l'ETV. Dans ces conditions, 270°C et 420°C étaient les deux températures choisies pour construire le programme de pyrolyse de l'ETV.

Par ailleurs, la période de chauffage devait être optimisée en mesurant le taux d'élimination de quelques végétaux (V463, CRM 281) à ces températures, en fonction du temps. Ici aussi, les prises d'essais étaient d'environ 5 mg. La Figure 2(a) montre l'évolution de la perte de masse de ces échantillons à 270°C. Après 60 secondes, aucune perte significative de masse sur les échantillons n'était mesurée. La Figure 2(b) montre l'évolution de la perte de masse à 420°C après un préchauffage de 60 secondes à 270°C. La perte de masse semblait réduite au-delà de 30 secondes.

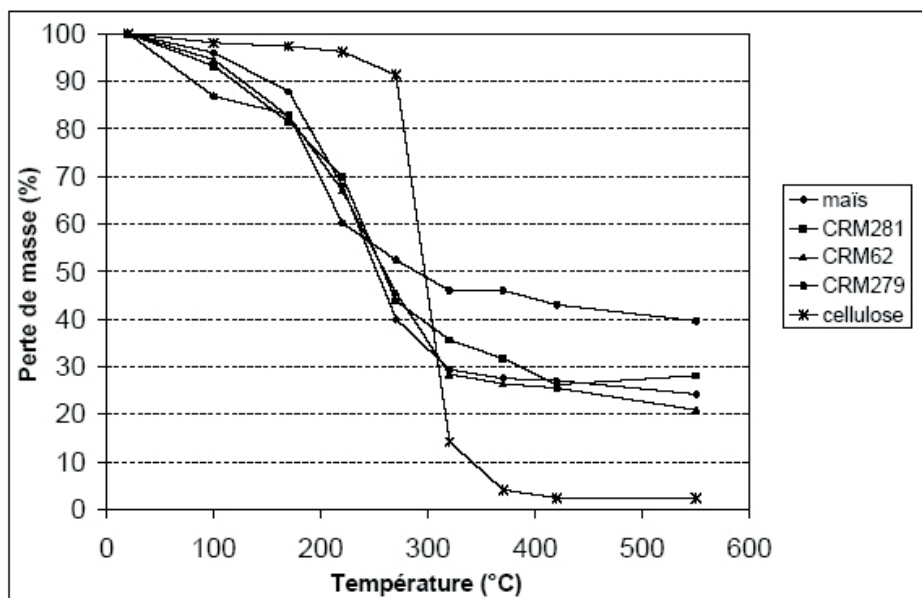
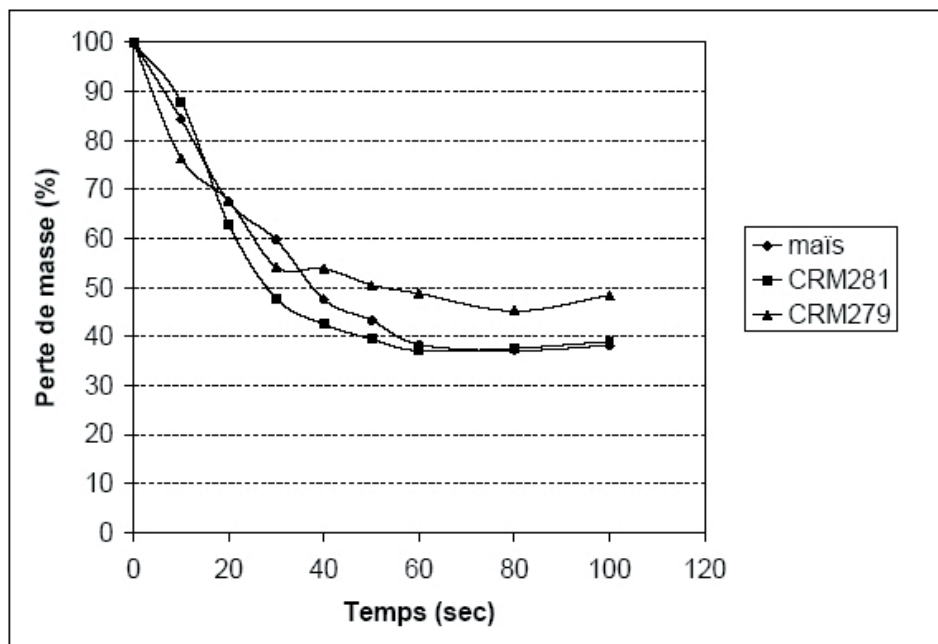
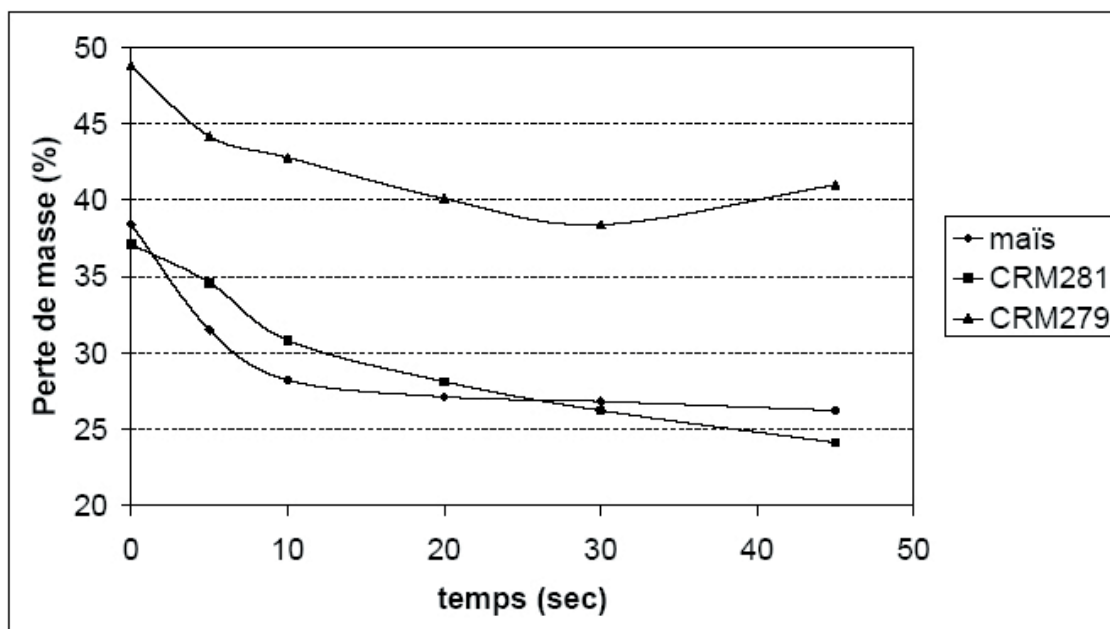


Figure 1 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour différents végétaux.



(a)



(b)

Figure 2. Evolution de la perte de masse en fonction du temps à 270°C (a) et 420°C (b).

Étape de vaporisation

Cette étape implique des réactions dans la phase solide et dans la phase gazeuse. Grâce au fréon, les éléments peuvent être vaporisés à des températures plus faibles que dans une atmosphère d'argon pur. Les points d'ébullition des halogénures formés sont sensiblement inférieurs à celles des carbures ou des oxydes des mêmes métaux (51). L'optimisation de la température du four était donc nécessaire pour assurer les meilleures performances possibles de la méthode. Ici, les signaux analytiques des éléments par unité de masse ont été mesurés en fonction de la température dans la gamme 500-2600°C, l'étape de pyrolyse, définie préalablement, restant constante. Chaque échantillon était constitué d'environ 2 mg de cellulose additionnés de 10 µL de solution étalon à 0.8 mg/L. Cinq répétitions ont été effectuées pour chaque température et la moyenne a été reportée pour construire les courbes.

La Figure 3 montre l'évolution de l'intensité des métaux étudiés en fonction de la température. Elle indique un comportement similaire pour tous les éléments. Les signaux analytiques augmentaient graduellement avec la température, en particulier à partir de 800°C. En effet, c'est à partir de 750°C que le gaz halogéné influençait la vaporisation, les métaux de transition se volatilisant jusqu'à 1800-2000°C. Certains métaux montrent aussi une volatilisation en deux étapes (Ni, Co, Cr et Cu), la première entre 800 et 1200°C, la suivante à partir de

1400°C. Les intensités semblaient se stabiliser vers 1800-2000°C. Les intensités de Cr et Mo semblaient stables à partir de 1600°C. Ces éléments sont pourtant connus pour être réfractaires et formés des carbures. Aucune augmentation n'apparaissait au-dessus de 2000°C sauf pour Cr (2200°C) et curieusement pour Pb (2600°C). Cet élément est connu pour être très volatil. Il s'agissait peut-être d'un effet mémoire des nacelles.

Le développement d'un programme de montée en température pour l'ETV est compliqué quand le but est la détermination multiélémentaire. La température doit être la plus faible possible pour éviter des dommages au four. Cependant, de hautes températures sont requises pour la vaporisation complète des éléments possédant un point d'ébullition élevé. Un compromis a été trouvé pour permettre une vaporisation efficace de ces éléments avec des volatilités différentes : 1900°C a été choisi comme premier palier de vaporisation suivi d'une étape à 2400°C pour les éléments les plus réfractaires. Le Tableau 3 décrit le programme thermique final.

Effets de matrice

Une des données les plus intéressantes à connaître en ETV-ICP-AES est la relation entre l'intensité du signal analytique et la masse de l'échantillon. Le protocole suivant a été utilisé. Les intensités des éléments étudiés ont été mesurées avec cinq répétitions sur plusieurs échantillons (V463, CRM 281 et CRM 279) en fonction

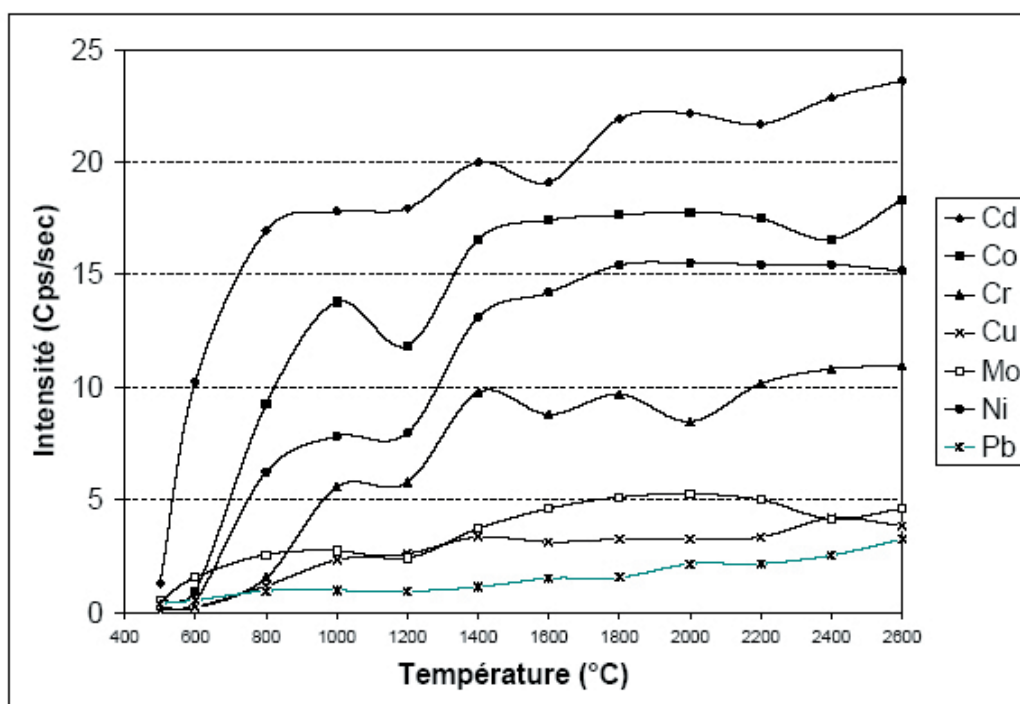


Figure 3. Evolution l'intensité des éléments étudiés en fonction de la température. Etude sur cellulose additionnée de solution étalon (8 ng pour chaque élément).

Tableau 3. Cycle thermique de l'ETV.

Etape	Temps (sec)	Température (°C)
début	0	20
séchage	30	270
pyrolyse	90	270
pyrolyse	120	420
pyrolyse	150	420
vaporisation	165	1900
vaporisation	180	1900
nettoyage	182	2400
nettoyage	197	2400
refroidissement	257	20

de prises d'essais croissantes de 1 à 3 mg. Les mesures ont été rapportées à l'unité de masse et comparé aux intensités mesurées sur 1 mg. Une courbe horizontale indique l'absence d'interférences non spectrales. Une perte d'horizontalité indique une interférence. Les résultats sont présentés dans la Figure 4. L'influence de la matrice végétale dans les conditions de mesures utilisées n'était pas insignifiante. Cette influence était beaucoup plus marquée pour le CRM 281 que pour le maïs. Une baisse d'intensité nette des éléments a ainsi été enregistrée sur le CRM 281 à partir de 2 mg. Il se passait la même chose pour le CRM 279. Par contre, les signaux analytiques apparaissaient moins perturbées par une augmentation de masse de l'échantillon de maïs, à l'exception de Cd, Mo et Pb. Ce type de diminution du signal analytique a été précédemment rapporté dans la littérature. Par exemple, Belarra *et al.* (35) ont obtenu des valeurs de Cd sous-estimées pour des masses supérieures à 2.3 mg dans des boues de stations d'épuration. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus permettaient de déterminer la quantité maximum de matrice tolérable pour la méthode. Des résultats corrects ne semblaient pouvoir être obtenus qu'entre 1 et 2 mg d'échantillon. Pour des prises d'essais plus importantes, la suppression était trop prononcée pour que les mesures soient utilisables.

Dans les végétaux, la vaporisation des éléments majeurs (K, Ca, Mg), présents en fortes concentrations pouvait être la cause majeure des interférences dans le plasma. Il n'était pas possible de vaporiser sélectivement ces éléments avant ou après la période de mesure. Pour vérifier cette hypothèse, les signaux analytiques fournis par de la cellulose additionnée d'un ajout de solution étalon (8 ng par élément) ont été comparés aux signaux issus d'échantillons de cellulose identiques mais additionnée également d'une forte quantité d'éléments

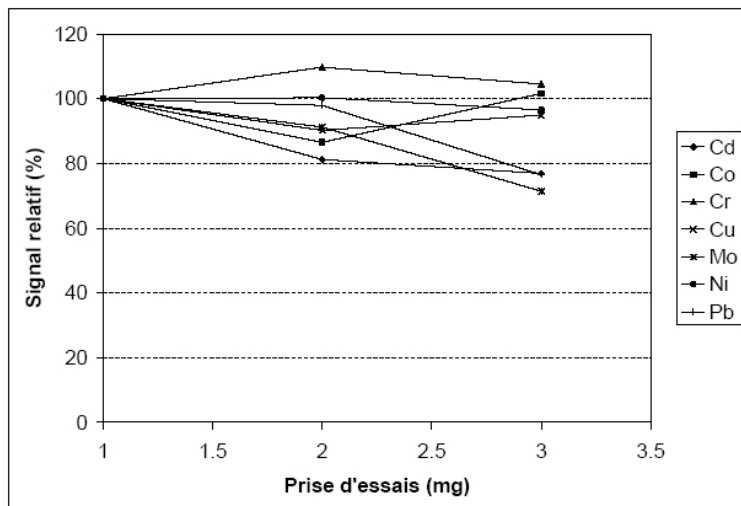
majeurs contenus dans les végétaux (K, Ca, Mg, P). Cet ajout était constitué de 20 µL d'une solution contenant: 400 mg/L K, 100 mg/L Ca, 80 mg/L Mg et 80 mg/L P, soit environ deux fois les concentrations habituelles des végétaux. Les résultats moyens obtenus sur cinq répétitions sont rapportés sur le Tableau 4. Aucune diminution significative des intensités ne peut être observée.

Étalonnage et matériaux de références

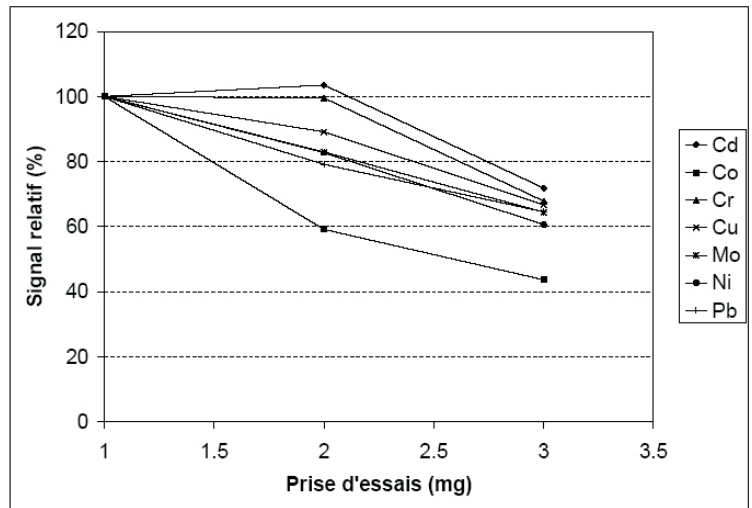
Dans le cas d'un étalonnage externe à partir d'une gamme classique en solution aqueuse, les conditions de vaporisation et de transport des éléments peuvent être différentes entre une poudre et un liquide à cause de leur nature et de leur volume respectif. Cependant, cette méthode reste la plus simple et la plus prometteuse, en particulier si les solutions sont déposées sur un support solide comme la cellulose, simulant un échantillon végétal. Pour tester la pertinence de cette approche, des courbes d'étalonnage ont été établies à partir d'un dépôt de solutions étalons (10 µL) avec et sans cellulose. Les courbes d'étalonnage obtenues étaient linéaires. Chacun de ces étalonnages a été ensuite utilisé pour analyser l'échantillon de rye grass CRM 281 avec cinq répétitions.

Les moyennes obtenues (Tableau 5) montrent que, quelque soit le procédé d'étalonnage, les valeurs étaient similaires pour Co et Cu. Par contre, il apparaît clairement un comportement différent pour les autres éléments. Un étalonnage sans cellulose conduisait à une surestimation des concentrations en Cd, Cr, Mo et Pb ainsi qu'à une sous-estimation des concentrations en Ni. Pour Cd, Cr, Mo et Pb, la cellulose permet d'obtenir un signal analytique supérieur sur les points de la gamme. Il est possible que la cellulose participe à la formation des agrégats de l'aérosol à la sortie du four. Certains éléments trouvent là un support favorable pour leur condensation et l'efficacité de leur transport vers le plasma s'en trouve augmenté. En ce qui concerne le nickel, le phénomène produit est difficile à expliquer. Quoi qu'il en soit, ces résultats suffisent pour conclure sur la pertinence de notre stratégie d'étalonnage avec cellulose.

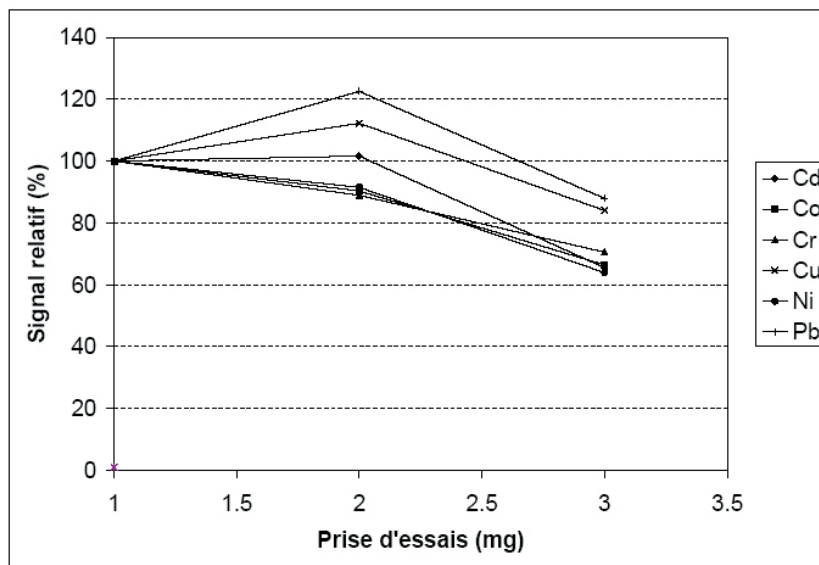
L'efficacité de la méthode ETV-ICP-AES a ensuite été testée par l'analyse d'autres échantillons aux teneurs certifiées. Les matériaux de références sont indispensables dans l'évaluation des méthodes analytiques. Cinq répétitions ont été effectuées et les résultats donnés dans le Tableau 6 sont la moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation. Dans l'ensemble, les résultats analytiques obtenus sont justes et donc en accord avec la quantité d'élément introduit dans l'ETV. Il n'y a pas



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Effet de la quantité d'échantillon analysée sur le signal des éléments pour (a) le V463; (b) le CRM281; (c) le CRM279.

Tableau 4. Influence des éléments majeurs (K: 8 µg, Ca: 2 µg, Mg: 1.6 µg et P: 1.6 µg) sur l'intensité des éléments en traces.

Élément	intensité sans ajout (cps/sec)	intensité avec ajout (cps/sec)
Cd	12.23	16.97
Co	27.67	25.36
Cr	8.24	8.37
Mo	6.11	5.99
Ni	7.05	6.94
Pb	2.69	2.55

de différences significatives entre les valeurs obtenues et les valeurs certifiées en considérant l'intervalle de confiance à 95 % (2 écart types). Ces résultats montrent que l'efficacité du procédé de vaporisation est le même pour toutes les matrices. Cependant, quelques cas demandent une attention spéciale. Les déterminations de Pb sont compliquées par l'apparition d'une interférence spectrale due au cuivre. Elle est particulièrement visible sur le spectre du CRM62 (riche en cuivre). Pour cet échantillon, les résultats sont fortement surestimés. Pour l'échantillon CRM 279, les valeurs en chrome et cuivre sont bien en deçà des concentrations attendues. Les échantillons marins présentent toujours des matrices très complexes (matière organique, sels minéraux) ce qui les rend difficile à analyser. Il est possible d'ajouter un modificateur chimique pour rendre la partie organique de la matrice plus volatile pendant la pyrolyse (8,23,52). Ici, les analyses du chrome et du cuivre ont été fortement améliorées par l'ajout de 20 µL d'acide nitrique concentré dans les nacelles avant la pyrolyse. L'acide nitrique est un oxydant puissant qui permet une micro minéralisation en voie humide in situ. Inversement, cet ajout d'acide nitrique n'a pas amélioré les résultats sur le CRM 281. C'est également une source de pollution potentielle.

Si les concentrations sont en accord avec les valeurs certifiées, elles sont accompagnées par des coefficients de variation compris généralement entre 3 et 20 % mais qui peuvent atteindre plus de 30 %. Cette large incertitude est un problème bien connu de la vaporisation électrothermique. Les coefficients de variations de 10 à 20 % sont habituels et des valeurs comprises entre 30 et 40 % ne sont pas rares (6,32,43). Ces forts coefficients de variations n'étaient pas indicatifs d'un défaut de la méthode mais du manque d'homogénéité des échantillons en poudre devant les faibles prises d'essais. Les

échantillons végétaux sont constitués de nombreuses phases solides qui présentent des propriétés chimiques (matières organiques et minérales), physiques (densité) et morphologiques (forme et taille) différentes qui doivent être prise en compte quand l'homogénéité et, par conséquent, la précision des analyses obtenue est concernée. Pour augmenter la précision, il semble donc nécessaire de réduire significativement la taille des particules solides. Cela nécessite l'utilisation de broyeurs capables de fournir une poudre très fine avec un haut degré d'homogénéité.

Limites de détection

Les limites de détection, les plus faibles concentrations qui peuvent être détectées en étant statistiquement différente du blanc, étaient définies comme trois fois l'écart-type de la détermination du blanc ce qui correspond à un niveau de confiance de 99.8 %. Les limites de détections ont été déterminées à partir des différentes mesures des blancs effectuées lors des analyses quantitatives. Elles sont réunies dans le Tableau 7 et comparées à celles obtenues en utilisant des nébuliseurs pneumatique et ultrasonique (calculées en µg/g pour une prise d'essais de 1 g d'échantillon digéré dans 100 mL). Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour un nébuliseur pneumatique concentrique classique. Une amélioration spectaculaire de ces limites avec l'ETV était attendue. Il faut reconnaître que ce n'était pas le cas ici. L'ETV conduisait à un signal transitoire qu'il fallait intégrer pendant un temps assez long (100 sec.). Cette période était cinq fois supérieure au temps de mesure utilisé pendant l'analyse en continu des solutions (20 sec.). Il en résultait un bruit de fond supérieur, avec pour conséquence des limites de détection un peu décevantes.

Tableau 5. Résultats (µg/g) obtenus sur le CRM281 (rye-grass) pour deux modes d'étalonnage (avec et sans cellulose).

	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb
sans cellulose							
moyenne (n=5)	0.060	0.134	2.38	8.77	1.42	0.680	4.24
écart type (n=5)	0.012	0.023	0.67	0.67	0.13	0.540	0.57
C.V. %	20.0	17.2	28.2	7.6	9.2	79.6	13.4
avec cellulose							
moyenne (n=5)	0.094	0.137	1.86	8.61	0.85	2.77	3.32
écart type (n=5)	0.021	0.022	0.34	0.39	0.04	0.36	0.37
C.V. %	22.3	16.3	18.4	4.5	5.0	12.9	11.0
valeur certifiée	0.120 ± 0.003	[0.117]*	2.14 ± 0.12	9.65 ± 0.38	0.84 ± 0.06	3.00 ± 0.17	2.38 ± 0.11

* La valeur entre parenthèses n'est pas certifiée.

 Tableau 6. Résultats (µg/g) obtenus sur le CRM62 (feuilles d'olivier) et le CRM279 (laitue de mer) sans ajout de HNO₃ et sur le CRM281 (rye-grass) et le CRM279 (laitue de mer) avec un ajout de 20 µL de HNO₃. Les concentrations représentent la moyenne ± l'écart type (n=5).

	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb
CRM62							
concentration	0.096 ± 0.007	0.15 ± 0.02	1.72 ± 0.64	41.95 ± 1.17	0.217 ± 0.028	1.48 ± 0.51	40.92 ± 1.50
C.V. %	7.3	12.2	37.6	2.8	12.8	34.4	3.7
valeur certifiée	0.100 ± 0.020			46.60 ± 1.80	[0.200]*		25.00 ± 1.50
CRM279							
concentration	0.244 ± 0.020	1.50 ± 0.12	4.64 ± 0.34	4.89 ± 0.72	0.323 ± 0.035	7.25 ± 2.17	12.37 ± 0.62
C.V. %	8.1	8.0	7.3	14.7	10.8	29.9	5.0
valeur certifiée	0.274 ± 0.022		[10.7]	13.14 ± 0.037			13.48 ± 0.36
CRM281 avec HNO₃							
concentration	0.102 ± 0.005	0.130 ± 0.034	2.64 ± 0.10	12.03 ± 0.36	0.97 ± 0.11	3.05 ± 0.28	2.59 ± 0.37
C.V. %	5.3	25.6	11.7	3.0	11.2	9.3	14.1
valeur certifiée	0.120 ± 0.003	[0.117]	2.14 ± 0.12	9.65 ± 0.38	0.84 ± 0.06	3.00 ± 0.17	2.38 ± 0.11
CRM279 avec HNO₃							
concentration	0.291 ± 0.024	2.43 ± 0.12	10.33 ± 1.80	11.24 ± 1.49	0.371 ± 0.116	13.97 ± 0.63	11.61 ± 0.50
C.V. %	8.2	5.0	17.4	13.2	31.3	4.5	4.3
valeur certifiée	0.274 ± 0.022		[10.7]	13.14 ± 0.037			13.48 ± 0.36

* Les valeurs entre parenthèses ne sont pas certifiées mais indicatives.

Tableau 7. Limites de détection (en ng/g) obtenues pour l'ICP avec différents systèmes d'introduction.

	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb
Vaporisation électrothermique	14	27	242	293	136	243	221
Nébulisation ultrasonique	2	4	7		9	12	88
Nébulisation pneumatique	13	55	56	116	76	61	365

Conclusions

Dans l'état actuel des choses et en se basant sur les résultats des échantillons certifiés, il peut être conclu que la méthode est potentiellement juste à condition de soigner la stratégie d'étalonnage et d'éviter les effets de matrice par des prises d'essais trop importantes. Dans de bonnes conditions opératoires, l'efficacité du transport ne doit pas être dépendante de l'élément ou de la matrice analysée. Bien que le système ETV-ICP-AES souffre d'un inconvénient concernant la précision, il offre la possibilité d'une détermination rapide (environ 5 minutes par échantillon) des éléments en traces dans les végétaux. La précision peut éventuellement être améliorée par un broyage approprié. Néanmoins, l'ETV n'est pas encore suffisamment développée pour que toutes les sources d'erreurs soient comprises et qu'une correction appropriée puisse être mise en œuvre. Quoiqu'il en soit, la technique ETV-ICP-AES est une technique valable mais perfectible, appropriée quand la rapidité est plus importante que la précision.

Remerciements

Ce travail de recherches était supporté financièrement par la région Aquitaine (convention 20040309007A).

Références

1. P. Masson, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 603 (1999).
2. P. Masson P., D. Orignac, A. Vives and T. Prunet, *Analisis*, **27**, 813 (1999).
3. R.E Sturgeon and J.W. Lam, *Spectrochim. Acta Part B*, **14**, 785 (1999).
4. T. Kantor, *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 1523 (2001).
5. F. Vanhaecke, M. Resano and L. Moens, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 188 (2002).
6. M.A. Belarra, M. Resano, F. Vanhaecke and L. Moens, *Trends Anal. Chem.*, **12**, 828 (2002).
7. L.K. Olson, N.P. Vela and J.A. Caruso, *Spectrochim. Acta Part B*, **50**, 355 (1995).
8. J. Bernhardt, T. Buchkamp, G. Herman and G. Lasnitschka, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 1821 (1999).
9. J. Bernhardt, T. Buchkamp, G. Herman and G. Lasnitschka, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 49 (2000).
10. C.M. Sparks, J. Holcombe and T. L. Pinkston, *Spectrochim. Acta Part B*, **48**, 1607 (1993).
11. D.C. Grégoire and R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 773 (1999).
12. U. Schäffer, V. Krivan, *Anal. Chem.*, **70**, 482 (1998).
13. M. Resano, E. Garcia-Ruiz, F. Vanhaecke, C. Crespo and M.A. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 958 (2004).
14. M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens, A. van Alphen and E.R. Denoyer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 389 (2000).
15. M.A. Belarra, M. Resano and R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 489 (1998).
16. M.A. Belarra, M. Resano, S. Rodriguez, J. Urchaga and J.R. Castillo, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 787 (1999).
17. M.C. Wende and J.A.C. Broekaert, *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 1897 (2002).
18. H. Nickel and Z. Zadgorska, *Spectrochim. Acta Part B*, **50**, 527 (1995).
19. J.M. Ren and E.D. Salin, *Spectrochim. Acta Part B*, **49**, 555 (1994).
20. J.M. Ren and E.D. Salin, *Spectrochim. Acta Part B*, **49**, 567 (1994).
21. Peng Tianyou, du Pingwu, Hu Bin and Jiang Zucheng, *Anal. Chim. Acta*, **421**, 75 (2000).
22. R.W. Fonseca, and N.J. Miller-Ihli, *Spectrochim. Acta Part B*, **51**, 1591 (1996).
23. Po-Chien Li and Shih-Jen Jiang, *Anal. Chim. Acta*, **495**, 143 (2003).
24. Y. Okamoto, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **367**, 300 (2000).

25. K.C. Friese, K.-H. Grobecker and U. Wätjen, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **370**, 499 (2001).
26. M. Ovari, G. Zaray and J. Hassler, *Microchem. J.*, **73**, 125 (2002).
27. J. Comte, P. Biennu, E. Brochard, J.M. Fernandez and G. Andreoletti, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 702 (2003).
28. B. Fairman and T. Catterick, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 863 (1997).
29. L. Moens, P. Verrept, S. Boonen, F. Vanhaecke and R. Dams, *Spectrochim. Acta Part B*, **50**, 463 (1995).
30. F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens and R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 125 (1997).
31. G. Galbacs, F. Vanhaecke, L. Moens and R. Dams, *Microchem. J.*, **54**, 272 (1996).
32. S. Boonen, F. Vanhaecke, L. Moens and R. Dams, *Spectrochim. Acta Part B*, **51**, 271 (1996).
33. Yi-Ching Li, Shiuh-Jen Jiang, Shu-Feng chen, *Anal. Chim. Acta*, **372**, 365 (1998).
34. M. Berglund and D.C. Baxter, *Spectrochim. Acta Part B*, **47**, 1567 (1992).
35. M.A. Belarra, C. Crespo, M.P. Martinez-Garbayo and J.R. Castillo, *Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 1855 (1997).
36. S. Maestre and M.T.C. de Loos-Vollebregt, *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 1209 (2001).
37. L. Gras and M.T.C. de Loos-Vollebregt, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 37 (2000).
38. M. Iglesias, T. Vaculovic, J. Studynkova, E. Pousel and J.-M. Mermet, *Spectrochim. Acta Part B*, **59**, 1841 (2004).
39. M. Stephan, P. Musil, E. Poussel and J.-M. Mermet, *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 443 (2001).
40. I.B. Brenner and A.T. Zander, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 1195 (2000).
41. I.B. Brenner I.B., A. Le Marchand, C. Daraed and L. Chauvel, *Microchem. J.*, **63**, 344 (1999).
42. G.C.Y. Chan and W.T. Chan, *Spectrochim. Acta Part B*, **58**, 1301 (2003).
43. M.A. Belarra, M. Resano and J.R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 547 (1999).
44. T. Kantor and S. Güçer, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 763 (1999).
45. T. Kantor, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 431 (2000).
46. D.M. Goltz, D.C. Grégoire and C.L. Chakrabarti, *Spectrochim. Acta Part B*, **50**, 1365 (1995).
47. C.D. Skinner and E.D. Salin, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 725 (1997).
48. T. Kantor, *Spectrochim. Acta Part B*, **43**, 1299 (1988).
49. P. Mader, V. Haber and J. Zelinka, *Analisis*, **25**, 175 (1997).
50. G. Galbacs, T. Kantor, L. Moens and R. Dams, *Spectrochim. Acta Part B*, **53**, 1335 (1998).
51. D.R. Lide ed., "Handbook of Chemistry and Physics 71st edition", CRC Press, Boca Raton, USA, 1990.
52. P. Mader, J. Szakova and E. Curdova, *Talanta*, **43**, 521 (1996).