



# **Développement d'une méthode d'analyse des éléments de terres rares (ETR) par ICP-MS/MS**

**Mémoire**

**Laurence Whitty-Léveillé**

**Maîtrise en génie des matériaux et de la métallurgie**

Maîtrise ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

**© Laurence Whitty-Léveillé, 2016**

# **Développement d'une méthode d'analyse des éléments de terres rares (ETR) par ICP-MS/MS**

**Mémoire**

**Laurence Whitty-Léveillé**

Sous la direction de :

Claude Bazin, directeur de recherche

Dominic Larivière, codirecteur de recherche

## Résumé

Ce mémoire présente les travaux effectués pour la mesure rapide des éléments des terres rares (ETR), comprenant Sc et Y, dans des matériaux géologiques. La digestion acide sur plaque chauffante, la digestion micro-onde et la digestion par fusion boratée ont été étudiées en tant que méthodes de digestion possibles pour les minéraux porteurs d'ETR. Une nouvelle procédure de digestion a été développée en utilisant un appareil de fusion. La température élevée de la digestion (1050 °C) et l'utilisation de  $\text{LiBO}_2$  comme fondant se sont montrées efficaces pour la digestion de chaque ETR. L'analyse par activation neutronique (NAA), la spectroscopie d'émission atomique par plasma micro-onde (MP-AES), la spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES) et la spectrométrie de masse en tandem couplée à un plasma induit (ICP-MS/MS) ont été explorées à titre des techniques d'analyse possibles pour la mesure des ETR dans divers échantillons de minerais. L'étude comparative a montré que les résultats obtenus par ICP-MS/MS sont en accord avec les résultats de matériaux de références certifiés, alors que les autres techniques d'analyse révèlent plusieurs interférences spectrales pour certains ETR. En outre, la spectrométrie de masse en tandem permet de nouvelles configurations de filtrage de masse, ce qui réduit les interférences polyatomiques lors de la détermination du Sc dans des matrices minérales. La conversion des ions  $\text{Sc}^+$  en ions  $\text{ScO}^+$  a fourni des conditions analytiques sans interférence et des limites de détections suffisamment basses, en bas de 3 ng/L, pour quantifier avec précision le Sc. La précision de la méthode proposée a été évaluée par l'analyse de cinq matériaux de référence certifiés différents (BX-N, 2-OKA, NIM-L, SY-3 et GH).

## Abstract

In this work, an innovative analytical protocol is introduced for rapid measurement of rare-earth elements (REE), including Sc and Y, in geological materials. Open-vessel acid digestion, microwave digestion and alkali digestion were investigated as possible digestion methods for minerals bearing REE. A new digestion procedure was developed using a fusion apparatus. The high digestion temperature (1050 °C) and the use of LiBO<sub>2</sub> as a flux were found to be effective for the digestion of every REE. Instrumental neutron activation analysis (NAA), microwave induced plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were explored as possible analytical techniques for the measurement of REE in various mineral samples. The comparative study showed that the results obtained by ICP-MS are in good agreement with the certified reference materials (CRM) data, whereas the other analytical techniques reveal several spectral interferences for some REE. Furthermore, the tandem quadrupole instrument enables new mass filtering configurations, which can reduce polyatomic interferences during the determination of Sc in mineral matrices. Conversion of Sc<sup>+</sup> ions into ScO<sup>+</sup> ions provided interference-free conditions and sufficiently low limits of detection, down to 3 ng/L, to accurately quantify Sc. The accuracy of the proposed methodology was assessed by analyzing five different CRM (BX-N, OKA-2, NIM-L, SY-3 and GH).

# Table des matières

Résumé .....	iii
Abstract.....	iv
Table des matières .....	v
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	viii
Abréviations .....	ix
Remerciements.....	xii
Chapitre 1. Introduction.....	1
1.1 Les éléments de terres rares.....	1
1.2 Dosage des ETR en phase liquide ou solide.....	6
1.2.1 Méthodes de digestion d'échantillons .....	6
1.2.2 Méthodes analytiques .....	7
1.3 Objectifs du mémoire .....	9
Chapitre 2. Techniques de digestion et d'analyse chimique appliquées aux éléments de terres rares ....	10
2.1 Technique de digestion .....	10
2.1.1 Digestion acide sur plaque chauffante.....	10
2.1.2 Digestion par four à micro-ondes .....	11
2.1.3 Digestion par fusion boratée .....	13
2.2 Techniques d'analyse.....	16
2.2.1 Analyse par activation neutronique (NAA) .....	16
2.2.2 Spectroscopie d'émission atomique par plasma micro-ondes (MP-AES).....	17
2.2.3 Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES).....	20
2.2.4 Spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS).....	21
Chapitre 3. Méthodologie pour la digestion et l'analyse des échantillons .....	24
3.1 Digestion et analyse des ETR.....	24
3.1.1 Matériaux de références .....	24
3.1.2 Réactifs .....	25
3.1.3 Préparation des échantillons.....	25
3.1.4 Instrumentation pour l'analyse .....	28
3.2 Élimination des interférences pour l'analyse du scandium .....	32
3.2.1 Réactifs .....	32

3.2.2	Instrumentation .....	32
Chapitre 4.	Analyse comparative des méthodes de digestion et dosage des ETR.....	35
4.1	Comparaison des méthodes de digestion .....	35
4.2	Comparaison des méthodes d'analyses.....	41
4.3	Conclusions.....	49
Chapitre 5.	Élimination des interférences pour l'analyse du scandium .....	50
5.1	Identification des principaux interférents .....	50
5.2	Optimisation des conditions de l'ICP-MS/MS .....	52
5.3	Effets du polyéthylène glycol (PEG) .....	58
5.4	Comparaison de différentes approches analytiques pour la mesure de Sc dans des échantillons de minéraux.....	59
5.5	Conclusions.....	61
Chapitre 6.	Conclusion.....	62
6.1	Retour sur les objectifs.....	62
6.2	Perspectives.....	63

# Liste des tableaux

Tableau 1.1 Propriétés chimiques des ETR .....	4
Tableau 3.1 Composition chimique des matériaux de références certifiés utilisés pour les travaux de maîtrise .....	24
Tableau 3.2 Paramètres instrumentaux pour la digestion de minerais d'ETR par fusion boratée .....	27
Tableau 3.3 Conditions instrumentales pour l'analyse des ETR par NAA .....	28
Tableau 3.4 Conditions instrumentales pour l'analyse des ETR par MP-AES.....	29
Tableau 3.5 Condition instrumentales pour l'analyse des ETR par ICP-OES.....	30
Tableau 3.6 Condition instrumentales pour l'analyse des ETR par ICP-MS/MS .....	31
Tableau 3.7 Conditions instrumentales pour l'analyse du Sc par ICP-MS/MS .....	33
Tableau 3.8 Conditions instrumentales pour l'analyse des ETR par NAA .....	34
Tableau 4.1 Impact de la variation de la quantité d'échantillon sur la précipitation du thorium lors de la fusion boratée.....	39
Tableau 4.2 Concentration en ETR, Th et U dans le fondant de métaborate de lithium ultrapur de Claisse (n=3) .....	40
Tableau 4.3 Concentrations et incertitudes en mg/kg des ETR, Th et U dans OKA-2 mesurées par NAA, MP-AES, ICP-OES et ICP-MS/MS (n = 3, 95% d'intervalle de confiance).....	42
Tableau 4.4 Limites de détection (µg/L) des techniques de spectroscopie et de spectrométrie utilisées lors de la fusion d'un blanc de méthode (n=10).....	44
Tableau 4.5 Concentration en ETR (mg/kg) dans différentes matrices minérales analysées par ICP-MS/MS (n=3, 95% d'intervalle de confiance).....	48
Tableau 5.1 Impact du polyéthylène glycol 6000 (PEG-6000) sur la mesure du scandium en mode MS/MS avec déplacement de masse et avec O <sub>2</sub> comme gaz réactionnel.....	59
Tableau 5.2 Concentration en Sc dans divers minéraux de références utilisant diverses approches analytiques (n = 3) .....	60

## Liste des figures

Figure 1.1 Abondance relative des éléments dans la croûte terrestre.....	2
Figure 1.2 Répartitions des électrons et rayons ioniques des différentes couches électroniques chez les ETR	3
Figure 2.1 Appareil pour la digestion sur plaque chauffante.....	11
Figure 2.2 Appareil pour la digestion micro-ondes.....	12
Figure 2.3 Caractère acido-basique et oxydant de différents fondants.....	14
Figure 2.4 Appareil pour la fusion boratée.....	15
Figure 2.5 Processus de la capture de neutrons par un échantillon suivi d'émission de rayon- $\gamma$ .....	17
Figure 2.6 Représentation graphique d'une torche à plasma micro-ondes.....	18
Figure 2.7 Schéma d'un monochromateur.....	19
Figure 2.8. Interface d'extraction des ions dans un ICP-MS.....	22
Figure 2.9 Représentation schématique du principe de fonctionnement du système de spectromètre de masse en tandem fonctionnant en mode MS/MS.....	23
Figure 4.1. Rapports entre les teneurs mesurées pour OKA-2 selon différentes techniques de digestion (n = 3) et la teneur fournie pour le matériau certifié.....	36
Figure 4.2 Ratios déterminés pour OKA-2 en fonction de la température d'ébullition des divers oxydes de lanthanide pour l'établissement d'un caractère réfractaire.....	37
Figure 4.3 Impact du LiM sur la concentration en Ce.....	46
Figure 5.1 Impact des ions interférents sur le signal apparent du Sc à m/z = 45.....	51
Figure 5.2. Impact de l'hélium et de l'oxygène en tant que gaz de collision/réaction dans les SRO sur A) le signal de $^{45}\text{Sc}$ et B) la concentration de fond équivalent (BEC) en mode MS/MS (45 $\rightarrow$ 45) en présence de 1 mg/L Si.....	53
Figure 5.3. Impact de l'oxygène en tant que gaz de collision/réaction dans les SRO sur la concentration de fond équivalent (BEC) en mode MS/MS (45 $\rightarrow$ 61) en présence et absence de 1 mg/L Si.....	54
Figure 5.4 Signal apparent de Sc en MS/MS (A, C, E) et en MS/MS en mode déplacement de masse (B, D, F) pour différentes concentrations de Si, B (HCl 4%) et Zr. Les cercles vides et pleins représentent le débit d' $\text{O}_2$ dans le SRO à 0,05 et 0,17 mL/min, respectivement.....	55
Figure 5.5 Signal en fonction de la tension de polarisation pour l'octopôle pour les espèces à base de Si et de Sc en présence d'un débit d' $\text{O}_2$ de 0,17 mL/min dans le SRO.....	57

## Abréviations

Au – or

CPS – coups par seconde

DAPC – digestion acide sur plaque chauffante

DMO – digestion micro-ondes

ETR – éléments de terre rare

FB – fusion boratée

g – gramme

h – heure

H<sub>2</sub> – hydrogène moléculaire

HCl – acide chlorhydrique

He – hélium

HF – acide fluorhydrique

HNO<sub>3</sub> – acide nitrique

ICP-MS/MS – spectrométrie de masse en tandem couplée à un plasma induit

ICP-OES – spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit

kg – kilogramme

LiM – métaborate de lithium

LiT – tétraborate de lithium

*m/z* – ratio masse sur charge

min – minute

mL – millilitre

MP-AES – spectroscopie d'émission atomique par plasma micro-ondes

NAA – analyse par activation neutronique

O<sub>2</sub> – oxygène moléculaire

Pt – platine

PMT – tube photomultiplicateur

ppm – partie par million

ppb – partie par milliard

ppt – partie par trillion

RPM – rotation par minute

s – seconde

Sc – scandium

Sc<sup>+</sup> – cation scandium

ScO<sup>+</sup> – cation oxyde de scandium

SRO – système de réaction de l'octôple

V – volt

XRF – fluorescence par rayons X

*“Blessed are the curious for they shall have adventures.”*

J.R.R. Tolkien

## Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de maîtrise, Claude Bazin, qui m'a donné l'opportunité de travailler dans son groupe de recherche malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en métallurgie en débutant cette maîtrise. Tu m'as permis de découvrir un tout nouveau monde dans le domaine scientifique et je t'en suis grandement reconnaissante.

Un incroyable merci à mon codirecteur, Dominic Larivière, qui m'épaule depuis 5 ans au sein de son laboratoire. Merci surtout de ta confiance, de ton écoute et de ton aide constante, qui auront contribué à réaliser mon potentiel en tant que chercheuse. Tu m'as toujours laissé une grande liberté et m'as souvent fait l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur. Ton support indéniable m'a grandement inspiré à réaliser mon potentiel et j'espère pouvoir rendre à d'autres le support que j'ai reçu de ta part.

Je remercie tous ceux sans qui ce mémoire ne serait pas ce qu'il est: aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions ou contributions. Merci à mes collègues avec qui j'ai travaillé de près sur le projet : Jean-François et Keven. Un grand merci à mes collègues du laboratoire de radioécologie, plus particulièrement Gabrielle, Étienne, Marie-Ève et Claire, dont les discussions et fous rires resteront de magnifiques souvenirs. Ma maîtrise a définitivement été plus amusante avec vous tous à mes côtés.

Merci à mes parents et à ma sœur pour leur support indéfectible. Vous avez toujours cru en moi, même dans mes périodes plus creuses, et m'avez encouragée à me bâtir un futur dont je serai fière. Je crois être sur la bonne voie grâce à vous. Je ne vous le dirai jamais assez : je vous aime!

Finalement, merci au plus important, Pier Alexandre. Tu m'inspires. Grâce à toi, j'ai pu réaliser des choses dont je ne me serais pas senti capable si tu n'avais pas été à mes côtés pour m'épauler. Merci de ta patience et de ton amour dans les jours plus difficiles. Je me sens prête à tout affronter avec toi, même le doctorat. Je t'aime de tout mon cœur!

# Chapitre 1. Introduction

## 1.1 Les éléments de terres rares

Le terme « éléments de terres rares » (ETR) réfère à la période du tableau périodique commençant par le lanthane et se concluant par le lutécium, appelée aussi famille des lanthanides. Le scandium et l'yttrium sont souvent inclus dans cette famille d'éléments puisque leurs propriétés chimiques sont très semblables à celles des lanthanides. En dépit de leur nom, l'abondance des ETR dans la croûte terrestre est plus importante que les éléments du groupe du platine ou du mercure, tel que montré à la figure 1.1.<sup>1,2</sup> Par exemple, l'abondance terrestre du scandium est de  $2,2 \times 10^{-3}$  % massique comparativement à  $5 \times 10^{-7}$  % massique pour l'or.<sup>3</sup> La principale difficulté dans l'exploitation des ETR découle de leurs faibles concentrations dans les gisements. De ce fait, déterminer avec précision la concentration en ETR dans les gisements pose plusieurs défis analytiques débutant à la préparation du minerai et allant jusqu'à son analyse, en particulier pour les gisements ayant une concentration en ETR inférieure à 2%.<sup>2, 3</sup>



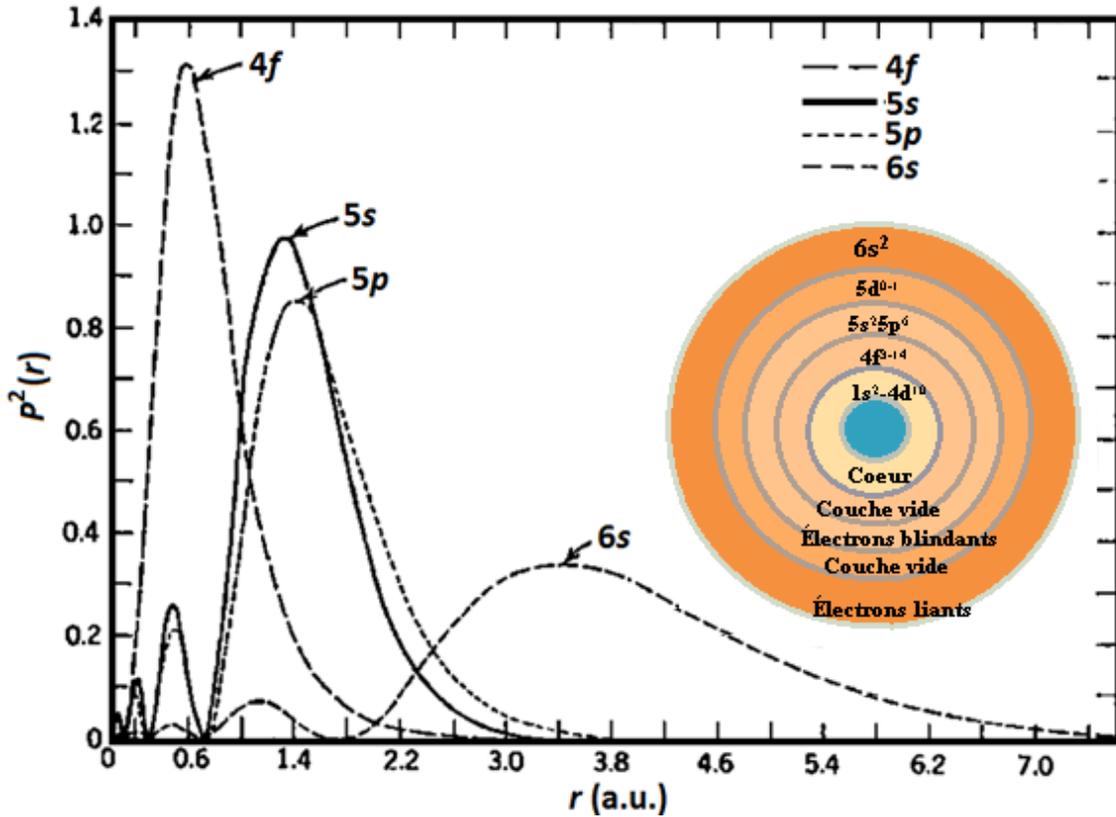


Figure 1.2 Répartitions des électrons et rayons ioniques des différentes couches électroniques chez les ETR

Tous les ETR se retrouvent sous forme trivalente (nombre d'oxydation = +3), que ce soit dans divers composés inorganique ou dans les métaux. Sous cette forme, le nombre d'électrons  $f$  va de zéro pour le lanthane à quatorze pour le lutécium, avec une couche électronique à moitié remplie pour le gadolinium. En raison de la stabilité des couches électronique complètes et à demi-remplies, les éléments Sm, Eu, Tm et Yb se retrouvent également sous forme divalente (+2), tandis que Ce et Tb peuvent être tétravalents (+4). L'yttrium a des propriétés très similaires aux ETR lourds, bien qu'il apparaisse dans la cinquième période du tableau périodique, et non pas dans celle des lanthanides. Les propriétés chimiques de l'yttrium se rapprochent plus du Lu que du La.<sup>4,5</sup>

**Tableau 1.1 Propriétés chimiques des ETR**

	<b>Sc</b>	<b>Y</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>
Numéro atomique	21	39	57	58	59	60	62	63
Masse atomique	44,95591	88,90585	138,9055	140,115	140,90765	144,24	150,36	151,965
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Valence en solution aqueuse	3	3	3	3, 4	3	3	2, 3	2, 3
Bandes d'absorption principales entre 200 et 1000 nm <sup>6,7</sup>	327,4; 390,7; 391,2; 393,3; 399,7; 402,0; 402,4; 405,4; 408,2	407,7; 410,2; 412,8; 414,3	379,5; 384,9; 403,2; 407,7; 408,7	210,5; 222,0; 238,0; 252,0	444,5; 469,0; 482,2; 588,5	354,0; 521,8; 574,5; 739,5; 742,0; 797,5; 803,0; 868,0	362,5; 374,5; 402,0	375,5; 394,1

	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
Numéro atomique	64	65	66	67	68	69	70	71
Masse atomique	157,25	158,92534	162,50	164,93032	167,26	168,93421	173,04	174,967
Configuration électronique	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Valence en solution aqueuse	3	3, 4	3	3	3	2, 3	2, 3	3
Bandes d'absorption principales entre 200 et 1000 nm <sup>6,7</sup>	272,9; 273,3; 275,4; 275,6	283,4; 350,3; 367,7; 487,2	350,4; 365,0; 910,0	287,0; 361,1; 416,1; 450,8; 537,0; 641,0	364,2; 379,2; 487,0; 522,8; 652,5	360,0; 682,5; 780,0	975,0	Aucune

La demande pour les ETR a considérablement augmenté au cours des dernières années, puisqu'ils sont des constituants essentiels des technologies émergentes. Ainsi, la demande pour les ETR utilisés en électronique de pointe et dans le domaine de l'énergie renouvelable est passée de 136 100 tonnes en 2010 à 210 000 tonnes en 2015.<sup>8</sup> Les applications dans les alliages de batterie, comme additifs au verre et comme catalyseurs pour le craquage utilisés par l'industrie du pétrole, moins connues, ont aussi contribué à augmenter la demande pour les ETR.<sup>9,10,11</sup> En 2010, la Chine, qui a le quasi-monopole sur l'approvisionnement en ETR,<sup>12</sup> a annoncé un embargo sur les exportations des ETR, entraînant une augmentation rapide des prix, allant même jusqu'à dix fois les prix avant l'imposition des quotas.<sup>13</sup> Cette augmentation des prix a entraîné une éclosion des travaux de prospection pour les ETR dans le monde entier. Certains pays ont aussi réalisé leur dépendance à ces éléments et ont encouragé la recherche de nouvelles sources hors de la Chine. Ainsi, plus de 30 pays ont identifié des gisements économiques, comprenant ceux plus marginaux dont le succès économique repose sur des prix élevés pour ces éléments.<sup>9</sup>

Ces facteurs ont entraîné une pression accrue sur les laboratoires d'analyse traitant avec les prospecteurs d'ETR qui exigent à la fois sensibilité et précision pour déterminer le contenu des minéraux en ETR et estimer la valeur économique d'un gisement. En outre, du point de vue de l'environnement, peu d'attention a été accordée, jusqu'à récemment, à la distribution et aux comportements des terres rares puisqu'ils n'ont jamais été considérés comme des éléments essentiels ni comme des produits fortement toxiques.<sup>14</sup> Ici encore, le développement de méthodes sensibles et précises pour l'analyse élémentaire devrait faciliter les études visant la caractérisation des impacts environnementaux et les aspects toxicologiques de l'exploitation des ETR. En raison de leurs rayons ioniques semblables à ceux des éléments de terres rares, l'uranium et le thorium, par substitution au niveau de la maille cristalline, sont souvent présents dans les minéraux porteurs d'ETR.<sup>15</sup> Leur présence ajoute un niveau supplémentaire de complexité, puisque le risque radiologique pour l'homme et pour l'environnement associé à l'extraction et à la transformation des minerais doit être évalué.<sup>16</sup>

## 1.2 Dosage des ETR en phase liquide ou solide

Le dosage des ETR dans les échantillons de minerais peut être fait à partir de la forme solide ou après avoir été mis en solution (digéré ou lixivié). Pour l'analyse en phase solide, deux techniques sont fréquemment employées, soit l'analyse par activation neutronique (NAA) et l'analyse par fluorescence à rayons X (XRF). Pour une analyse plus sensible de l'échantillon, une analyse en phase liquide est recommandée puisqu'elle permet d'avoir une meilleure homogénéité, mais celle-ci implique une mise en solution du minerai. Les ETR étant reconnus pour leur caractère réfractaire, le choix de la technique de digestion est important. La digestion doit être complète, c'est-à-dire que tout l'échantillon de solide doit passer en solution. Autrement, la présence d'un résidu non dissous pourrait entraîner un biais si ce solide contenait des éléments dont le contenu doit être déterminé. Une fois mis en solution, l'échantillon peut être analysé par différentes méthodes spectroscopiques et spectrométriques.

### 1.2.1 Méthodes de digestion d'échantillons

La digestion d'un échantillon est une étape critique dans le processus d'analyse géochimique. Il est souvent le facteur limitant en termes de cadence analytique, particulièrement avec les méthodes de mesures rapides et multiélémentaires modernes comme le MP-AES, l'ICP-OES et l'ICP-MS.<sup>17</sup> De nombreux procédés de digestion ont été utilisés pour la décomposition d'échantillons géologiques. Ceux-ci incluent entre autres la méthode de digestion acide sur plaque chauffante,<sup>18,19,20,21</sup> la digestion par micro-ondes,<sup>22,23,24,25</sup> et des fusions boratées avec des fondants tels que  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , etc.<sup>26,27,28,29</sup> Totland *et coll.* ont évalué les résultats de la digestion acide sur plaque chauffante, la digestion micro-ondes et la fusion boratée pour trente-huit éléments dans neuf matériaux géologiques de référence de compositions variées en utilisant un ICP-MS.<sup>22</sup> Ils ont conclu qu'une combinaison de digestion micro-ondes et de fusion boratée était la meilleure option pour mettre en solution des échantillons contenant des minéraux réfractaires et ainsi mener à une analyse quantitative fiable et précise. Des revues complètes sur les techniques de décomposition dans les matériaux géologiques ont été présentées par Chao et Sanzalone<sup>6</sup> et par Yu et coll.<sup>30</sup> Il demeure que la dissolution complète de tous les

types d'échantillons est toujours problématique. Les principes des trois méthodes identifiées ci-dessus sont décrits au chapitre 2 et le chapitre 3 présente la méthodologie utilisée dans le cadre de ces travaux de maîtrise.

## 1.2.2 Méthodes analytiques

### 1.2.2.1 Méthodes analytiques pour les ETR en phase solide

L'analyse par activation neutronique (NAA) est une technique très sensible utilisant les échantillons sous leur forme solide; aucune mise en solution n'est donc nécessaire. Cette technique souffre toutefois de graves interférences entre les différents ETR,<sup>31,32,33</sup> d'un temps d'irradiation entre 6 et 16 heures<sup>34,35</sup> et de temps de comptage pouvant aller jusqu'à un mois.<sup>36</sup> Une cadence analytique élevée est donc impossible avec ce type d'analyse.

En raison de sa rapidité et de sa facilité d'utilisation, l'analyse par fluorescence à rayons X (XRF) a été largement utilisée pour déterminer la composition des roches, que ce soit pour des éléments majoritairement présents ou à l'état de traces. Toutefois, dans l'analyse des ETR, cette technique ne s'est pas révélée assez précise et sensible pour des études géochimiques complètes, particulièrement pour les analyses des ETR lourds allant du gadolinium au lutécium, tel que l'ont démontré Orihashi *et coll.*<sup>37</sup> ainsi que Stix *et coll.*<sup>38</sup>

### 1.2.2.2 Méthodes analytiques pour les ETR en solution aqueuse

Une fois mis en solution, la similitude des propriétés chimiques et spectroscopiques des ETR peut rendre leur détermination particulièrement ardue et complexe. Des problèmes importants se posent si un seul ETR doit être analysé dans un minerai contenant plusieurs autres éléments, en raison des nombreuses interférences spectrales telles que montrées au tableau 1.1. Les techniques les plus couramment utilisées dans la détermination des ETR sont la spectroscopie à émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES) et la spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS). Une dernière technique pouvant analyser les ETR, la spectroscopie à émission atomique avec un plasma micro-ondes (MP-AES) a fait son entrée sur le marché en 2011. Il existe cependant peu de

documentation sur les performances analytiques du MP-AES, en particulier en ce qui concerne l'analyse des ETR.

L'ICP-OES est souvent utilisé dans la détermination des ETR en raison de sa capacité pour la détection rapide et multiélémentaire sur une large gamme de concentrations.<sup>39</sup> Cependant, la concentration en ETR dans des échantillons est souvent inférieure aux limites de détection de ces techniques. De plus, les constituants majeurs, tels que les composés organiques et les sels inorganiques, peuvent induire des effets matriciels, et donc des interférences. Des chevauchements entre les longueurs d'onde d'émission des ETR posent également problème dans la détection des éléments. Ainsi, plusieurs chercheurs ont mis au point des techniques de séparation de la matrice et de préconcentration des échantillons avant leurs analyses.<sup>40,41</sup> Néanmoins, Ardini *et coll.*<sup>42</sup> ont démontré que, par une sélection minutieuse des raies d'émission à analyser, les interférences spectrales pouvaient être grandement réduites. Également, le groupe a noté que par une normalisation du signal à l'aide d'un étalon interne permettant de minimiser les effets matriciels, la quantification directe des ETR est possible par ICP-OES.

L'ICP-MS est devenu l'une des techniques les plus utilisées pour la détermination des ETR en solution.<sup>43</sup> La haute sensibilité, un domaine linéaire très grand, et la possibilité d'effectuer des mesures isotopiques distinguent cette technique de l'ICP-OES et du MP-AES. L'ICP-MS fournit des spectres simplifiés et des limites de détection nettement inférieures à celles de l'ICP-OES, permettant de déterminer les faibles concentrations d'ETR dans les sols, tout en évitant généralement une séparation préalable de la matrice tel que l'ont démontré Navarro *et coll.*<sup>44</sup> Néanmoins, comme l'ICP-OES et le MP-AES, l'ICP-MS demeure sensible à la présence d'interférences spectrales aux masses d'intérêt. Puisque les ETR sont des éléments réfractaires, la formation d'ion oxydé ( $MO^+$ ) suivant l'ionisation est non négligeable. De par leur présence en proportions supérieures, les oxydes de terres rares légers peuvent interférer dans la quantification des ETR plus lourds. Ces interférences

peuvent heureusement être minimisées à l'aide de résolutions spectrales supérieures ou par l'ajout de gaz, comme He ou O<sub>2</sub>, à l'intérieur du filtre de masse.<sup>45,46</sup>

### **1.3 Objectifs du mémoire**

Le premier objectif de ce mémoire est d'évaluer l'applicabilité des trois méthodes de digestion (digestion acide sur plaque chauffante, digestion micro-ondes et digestion par fusion boratée) afin d'obtenir des solutions d'ETR homogènes pour un dosage par spectroscopie ou par spectrométrie. Le second objectif est de comparer, en termes de performances analytiques, quatre techniques de dosage usuelles (NAA, MIP-AES, ICP-OES et ICP-MS/MS) pour la quantification des ETR.

Lors des travaux comparatifs ayant trait aux méthodes d'analyse, il a été possible d'observer des écarts systématiques entre les teneurs en scandium de certains matériaux de référence certifiés et les résultats obtenus par ICP-MS. La source du problème et sa solution, laquelle permet d'utiliser l'ICP-MS pour les ETR incluant le scandium, sont présentées au chapitre 5.

Le mémoire est divisé en cinq sections. Le chapitre 2 présente les techniques de digestion et d'analyse considérées dans ce mémoire, alors que le chapitre 3 met en lumière la méthodologie utilisée pour les présents travaux de maîtrise. Le chapitre 4 présente les résultats des méthodes de digestion et d'analyse appliquées à des matériaux de référence certifiés et à des minerais porteurs d'éléments de terres rares. La problématique du dosage du scandium par ICP-MS est présentée au chapitre 5.

## **Chapitre 2. Techniques de digestion et d'analyse chimique appliquées aux éléments de terres rares**

Ce chapitre expose les techniques de digestion et les méthodes de dosage des ETR utilisées dans le cadre de ce mémoire. Dans un premier temps, les méthodes de digestion sont décrites en donnant, pour chaque méthode, le principe théorique ainsi que les avantages et les inconvénients. La même structure de présentation est utilisée pour les instruments d'analyse.

### **2.1 Technique de digestion**

Le terme « digestion » est utilisé pour désigner l'opération de mise en solution d'un échantillon solide afin d'obtenir une solution utilisable pour un dosage par des méthodes spectroscopiques et spectrométriques.

#### **2.1.1 Digestion acide sur plaque chauffante**

##### *2.1.1.1 Principe de la méthode*

La digestion acide sur plaque chauffante est un système ouvert; il opère à pression atmosphérique. Avec cette technique, c'est le point d'ébullition de l'acide choisi pour la digestion qui détermine la température maximale à utiliser lors de la mise en solution. Cela évite la consommation élevée en acide et les pertes possibles en éléments volatils.<sup>47</sup> L'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide fluorhydrique et le peroxyde d'hydrogène, ainsi que des mélanges de ces réactifs, sont utilisés en fonction des caractéristiques de l'échantillon à digérer. Des échantillons biologiques, des alliages métalliques, des minéraux communs et des échantillons de sols, roches, argiles et silicates peuvent être digérés de cette façon. C'est une méthode abordable nécessitant peu d'accessoires et de consommables. Cette approche permet de digérer jusqu'à 15 g d'échantillon et permet l'ajout des réactifs nécessaires à la digestion à tout stade de la procédure.<sup>48</sup>



**Figure 2.1 Appareil pour la digestion sur plaque chauffante**

### *2.1.1.2 Avantages et inconvénients de la digestion acide*

Étant ouvert, le système peut rapidement et efficacement évaporer à sec les acides utilisés, un avantage particulier pour l'élimination de l'acide fluorhydrique (HF) utilisé entre autres pour la digestion des échantillons géologiques. Toutefois, cette technique fonctionnant à pression atmosphérique, il est préférable d'utiliser un acide ayant un point d'ébullition élevé, comme celui de l'acide sulfurique à 337 °C, afin de décomposer entièrement la matière organique présente dans l'échantillon. De plus, l'impossibilité d'atteindre des températures de chauffage élevées peut être un désavantage lors de la mise en solution d'éléments à caractère réfractaire tels que le chrome, le tungstène ou la famille des ETR. Les éléments volatils tels que le mercure peuvent également être perdus pendant le processus de la digestion, conduisant à des résultats erronés. La qualité de la digestion est souvent peu satisfaisante, puisqu'il reste un résidu, en dépit du long temps de digestion, soit jusqu'à plus de 3 h.<sup>49</sup>

## **2.1.2 Digestion par four à micro-ondes**

### *2.1.2.1 Principe de la méthode*

Cette technique de digestion consiste à placer l'échantillon dans un flacon généralement constitué d'un polymère fluoré, tel que le polytétrafluoroéthylène (Téflon®), ou de quartz pour la digestion. Après avoir ajouté les acides servant à la mise en solution, le flacon est

scellé et placé dans le four à micro-ondes pour être irradié à l'aide de rayonnement micro-ondes.



**Figure 2.2 Appareil pour la digestion micro-ondes**

#### *2.1.2.2 Avantages et inconvénients de la digestion micro-ondes*

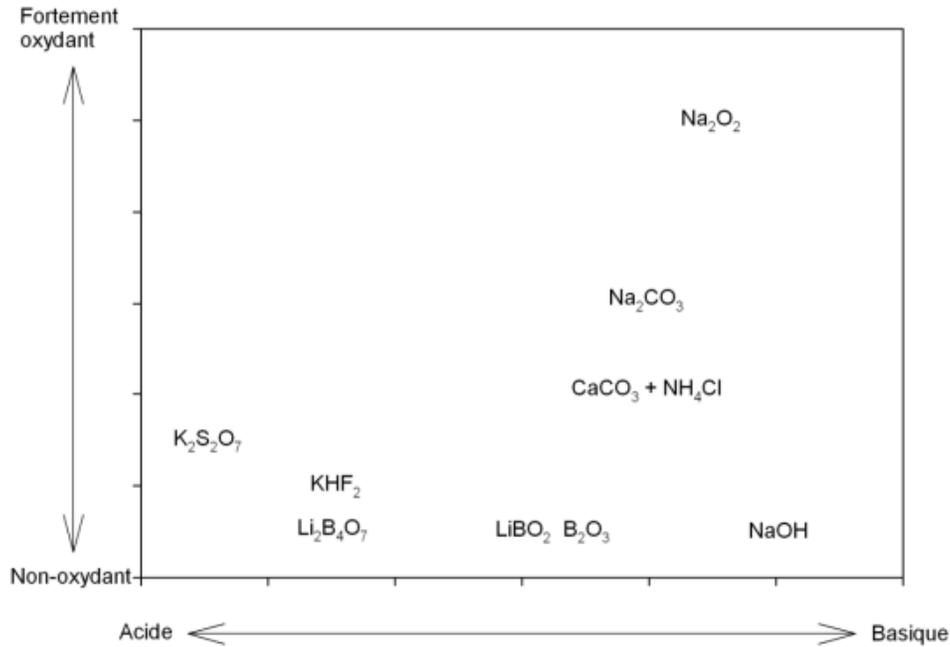
Le principal avantage de la méthode est l'efficacité de chauffage. De ce chauffage résulte une augmentation de pression dans le flacon en raison de l'évaporation des acides durant la digestion et du dégagement de gaz pendant la décomposition de la matrice de l'échantillon. Étant dans un environnement clos, des températures d'ébullition des réactifs supérieures à celles possibles d'obtenir à pression atmosphérique peuvent être atteintes, facilitant du coup la décomposition de l'échantillon. Cependant, l'augmentation importante de la pression, en particulier au cours de la digestion des échantillons avec une teneur organique élevée, peut conduire à la rupture des flacons scellés. Pour cette raison, la plupart des récipients de digestion sont munis de soupapes de décompression, visant à relâcher un peu de pression lorsque celle-ci devient trop grande, permettant de maintenir l'intégrité du flacon. Les flacons sont également entourés d'une enveloppe de poly-paraphénylène téréphtalamide (Kevlar) pour réduire le danger d'explosion. Si une surpression devait se produire, des pertes d'échantillon seraient probables et les performances de la digestion pourraient être altérées. La digestion par micro-ondes est plus rapide que la méthode sur plaque chauffante, nécessitant en moyenne environ deux heures comparativement à plus de 3 heures pour la plaque chauffante. Il est à noter que le temps de digestion par micro-ondes inclut une période de refroidissement des échantillons.

La digestion micro-onde est plus dispendieuse que la digestion acide sur plaque chauffante. Ceci est dû, entre autres, au prix de l'appareil à micro-ondes et au coût d'achat des récipients en Téflon®.

### 2.1.3 Digestion par fusion boratée

#### 2.1.3.1 *Principe de la méthode*

La fusion boratée est un procédé où un échantillon oxydé est dissout dans un fondant en fusion à une température de l'ordre de 1050 °C. Pour pouvoir supporter ces très hautes températures, les creusets utilisés pour les digestions sont faits d'un alliage de platine et d'or dans une proportion de 95 : 5, respectivement. Le platine est utilisé pour sa résistance aux hautes températures et aux attaques chimiques, alors que l'ajout d'or permet une meilleure coulée du mélange fondu. Lorsque vient le temps d'utiliser un fondant pour dissoudre un échantillon, il est important d'ajuster la composition du fondant à la matrice solide à digérer. Le premier fondant à être utilisé dans ce type de digestion a été le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Toutefois, la présence de carbonate peut facilement attaquer les creusets dans lesquels la digestion prend place. Il faut donc minimiser la présence d'air en ajoutant un couvercle sur les creusets. Compte tenu du fait qu'il y a plus de 10 formulations et combinaison de fondants, la figure 2.3 illustre de façon qualitative les caractères acido-basiques et le pouvoir oxydant de divers fondants.



**Figure 2.3 Caractère acido-basique et oxydant de différents fondants<sup>50</sup>**

Bien qu'il y ait de la diversité dans le choix d'un fondant, deux formulations sont couramment utilisées pour la fusion, soit le tétraborate de lithium ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ou LiT) et métaborate de lithium ( $\text{LiBO}_2$  ou LiM). En effet, ils sont polyvalents et peuvent dissoudre pratiquement tous les types de matrices. En fait, les seuls composés que ces deux sels ne peuvent dissoudre sont les sulfures et les alliages métalliques. Ces fondants peuvent être utilisés seuls (100% LiT, par exemple) ou mélangés à diverses proportions (35% LiT et 65% LiM, par exemple). Le LiT est majoritairement utilisé pour les matrices contenant des oxydes basiques, tel que le CaO, alors que le LiM est utilisé pour les oxydes acides comme le  $\text{SiO}_2$ . C'est lorsque les deux types d'oxydes se retrouvent dans une même matrice qu'il convient d'utiliser un mélange des deux fondants. De plus, un agent mouillant est ajouté à toutes les formulations de fondant pour briser la tension de surface du mélange et ainsi éviter que celui-ci ne colle aux parois du creuset, facilitant la récupération du mélange. Les agents mouillants couramment utilisés sont le bromure de lithium (LiBr) et l'iodure de lithium (LiI). Suite à la fusion, un mélange visqueux de fondant et d'échantillon est obtenu. Le mélange peut alors être versé 1) dans un moule pour la formation d'un disque de verre ou 2) dans une solution d'acide dilué pour mettre la matière en solution.



**Figure 2.4 Appareil pour la fusion boratée**

### *2.1.3.2 Avantages et inconvénients de la fusion boratée*

La production d'un disque de verre homogène, pour l'analyse en fluorescence-X (XRF) réduit les effets de matrice provenant des variations de la taille des particules après broyage et de la composition minérale de l'échantillon. Ceci permet d'obtenir une meilleure précision analytique que ce qui pourrait être obtenue avec des échantillons de poudre pressée.

Pour la production des solutions destinées à l'analyse chimique, la fusion boratée est un procédé rapide et fiable qui élimine l'utilisation d'acides concentrés et nocifs (tels que le HF) pour la digestion des échantillons. Le temps de préparation est plus court que les digestions acides classiques, soit d'environ 15 min. Lors de l'utilisation de fondants de grade haute pureté et avec des paramètres analytiques appropriés, la fusion peut facilement devenir une technique de routine pour préparer des grands volumes d'échantillons. Les inconvénients de cette méthode sont les impuretés présentes dans le fondant qui peuvent contaminer l'échantillon et une teneur élevée en électrolytes dans la solution résultante pouvant également entraîner des risques de contamination et des pertes par volatilisation lors du chauffage.<sup>51,52</sup> La présence de silicates non complexés en solution peut aussi être un problème lors de l'analyse chimique.<sup>53</sup>

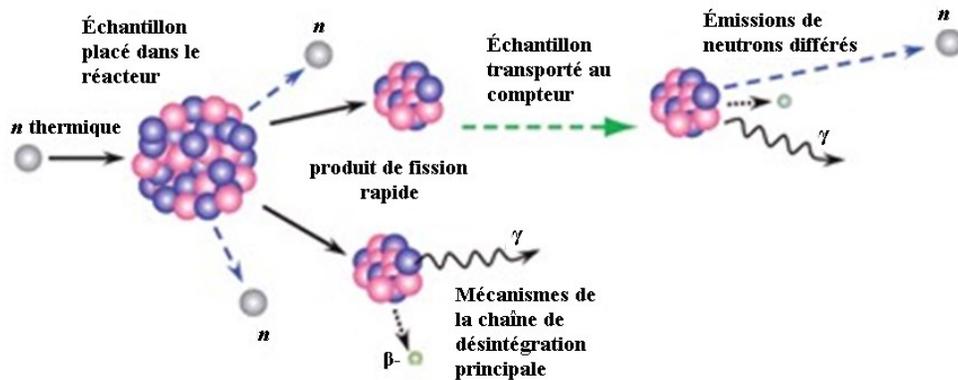
## 2.2 Techniques d'analyse

L'analyse des échantillons peut se faire par voie solide ou liquide. Dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, les échantillons ont été analysés principalement après une mise en solution, sauf dans le cas de l'analyse par activation neutronique.

### 2.2.1 Analyse par activation neutronique (NAA)

#### 2.2.1.1 Principe de l'activation neutronique

Pour l'analyse par activation neutronique, un échantillon solide est d'abord bombardé (activé) par des neutrons thermiques. Les neutrons les plus souvent utilisés sont les neutrons thermiques qui sont obtenus par l'interaction des neutrons de fission avec un modérateur, tel qu'un bloc de graphite. Lorsque les neutrons transitent à travers ce bloc, ils sont freinés jusqu'à une énergie thermique, puis sont utilisés pour l'activation. Cette activation augmente le nombre de neutrons présents dans certains noyaux, les rendant instables et, du même coup, radioactifs. L'interaction des neutrons avec le noyau atomique résulte en l'émission de particules ou de rayonnement ionisant ou encore, dans de rares cas, en la fission du noyau. Le principe d'activation est illustré à la figure 2.5. Puisque le processus d'activation n'est pas sélectif à l'analyte d'intérêt, l'ensemble des constituants de l'échantillon seront soumis à ce processus, générant à la fois les nucléides d'intérêts et d'autres peu utiles ou même préjudiciables à l'analyse. Comme plusieurs des radionucléides formés possèdent de courtes périodes radioactives, un temps de repos entre l'activation et l'analyse est requis pour réduire le nombre d'espèces mesurables et rendre l'analyse plus fiable. Il est à noter que la moitié des atomes radioactifs dans un échantillon se désintègrent au cours d'une période radioactive.<sup>54</sup> Après ce temps de repos, les rayons- $\gamma$  sont comptés (analysés), processus qui permet de déterminer la période des noyaux radioactifs ainsi que les énergies des rayons- $\gamma$ .<sup>54</sup> Les valeurs d'énergie peuvent alors être comparées avec celles de références et, à l'aide d'échantillons de calibration, déduire la teneur d'un élément dans un échantillon.



**Figure 2.5** Processus de la capture de neutrons par un échantillon suivi d'émission de rayon- $\gamma$

### 2.2.1.2 Avantages et inconvénients de la technique

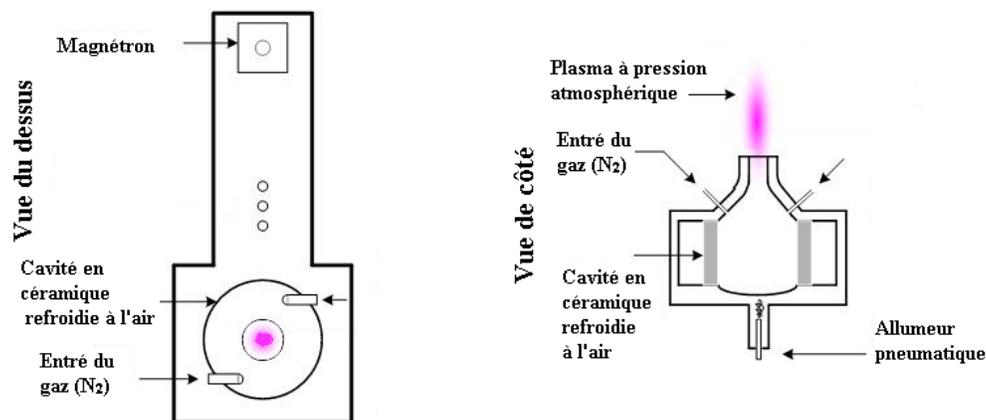
La NAA est une technique non destructive, donc qui n'endommage pas l'échantillon à analyser. De plus, ce procédé est sensible, pouvant détecter des éléments dans l'ordre de  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (ppb). Toutefois, ce niveau de sensibilité ne peut être obtenu que lorsqu'un réacteur à grand flux de neutrons est utilisé. Le coût de l'analyse par activation neutronique est également élevé par rapport aux autres techniques décrites dans ce mémoire. De plus, le temps de repos entre l'activation de l'échantillon et son comptage peut prendre de trois à quatre semaines. Cette technique est donc à proscrire si des résultats doivent être obtenus rapidement afin d'orienter des travaux de laboratoire ou de prospection.

## 2.2.2 Spectroscopie d'émission atomique par plasma micro-ondes (MP-AES)

### 2.2.2.1 Principe du MP-AES

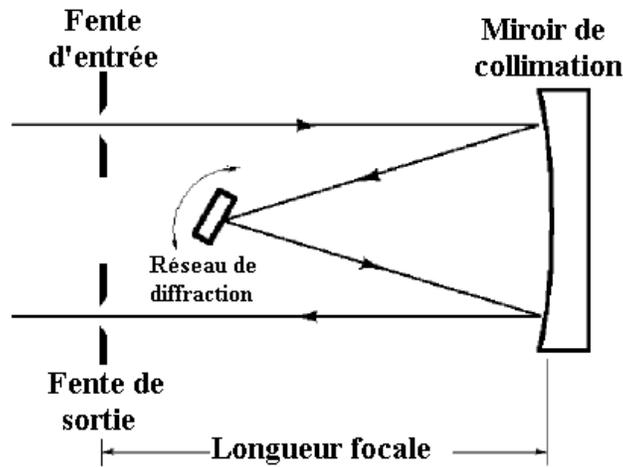
Le plasma dans ce type de système est obtenu suite à l'introduction d'électrons dans le gaz servant à former le plasma, habituellement par un magnétron opérant à 2450 MHz. Il y a alors production d'un champ électromagnétique permanent avec un puissant champ électrique au centre de la torche et dirigé axialement sur le tube de décharge du plasma (Figure 2.6). Dans certains cas, des plasmas d'azote ou d'air sont utilisés au lieu de plasmas à l'argon ou l'hélium. Ces plasmas sont produits d'abord par l'allumage d'un plasma

d'argon sous des conditions correspondant le mieux à l'azote ou à l'air. Le débit d'argon est ensuite graduellement remplacé par de l'azote (ou de l'air) immédiatement après la production du plasma d'argon. Un plasma très stable est donc produit avec un gaz moléculaire comme l'azote. L'échantillon est introduit dans le plasma à 6 000 K et les électrons de ce dernier seront excités.<sup>55</sup>



**Figure 2.6 Représentation graphique d'une torche à plasma micro-ondes**

Les électrons des couches extérieures excités sont promus à des niveaux électroniques supérieurs. Le temps de vie de l'électron excité est bref et son retour à l'état fondamental résulte en l'émission d'un photon.<sup>56</sup> Les éléments dans l'échantillon émettent donc chacun un spectre de raies distinct, basé sur les différentes transitions électroniques. Le dosage d'un élément implique d'ajuster la position du détecteur sur une longueur d'onde spécifique correspondant à l'élément d'intérêt et de compter les photons émis à cette dernière. Pour ce faire, l'utilisation d'un monochromateur est primordiale. Un monochromateur est utilisé dans les analyses multiélémentaires en balayant rapidement, ou en pivotant, d'une raie d'émission à l'autre. Pour ce faire, l'angle du réseau de diffraction est modifié en le faisant tourner ou en déplaçant le détecteur dans le plan de sortie du monochromateur tout en laissant le réseau de diffraction dans une position fixe (figure 2.7). Lorsque le monochromateur pivote entre les raies d'émission avec une vitesse suffisante, une analyse séquentielle multi élémentaire rapide est alors possible.



**Figure 2.7 Schéma d'un monochromateur**

Plusieurs longueurs d'onde peuvent être propres à un élément et, habituellement, il est pratique courante de choisir une longueur d'onde permettant d'obtenir une sensibilité maximale afin d'obtenir une quantification optimale. Une fois la raie d'émission appropriée isolée par le spectromètre, le détecteur est utilisé pour mesurer l'intensité de la raie d'émission. Le détecteur le plus largement utilisé en spectrométrie optique est le tube photomultiplicateur (PMT). Le PMT est un tube à vide qui contient un matériau photosensible, appelé la photocathode, qui éjecte des électrons lorsqu'elle est frappée par la lumière. Ces électrons éjectés sont accélérés vers une dynode qui éjecte deux à cinq électrons secondaires pour chaque électron qui frappe sa surface. Les électrons secondaires vont percuter une autre dynode, éjectant plusieurs électrons qui frappent encore une autre dynode, provoquant un effet multiplicatif. Le courant électrique mesuré à l'anode finale est ensuite utilisé comme une mesure relative de l'intensité du rayonnement atteignant le PMT. La teneur d'un élément est ensuite déterminée à l'aide de solutions standardisées dont les teneurs en éléments analysés sont connues.

#### *2.2.2.2 Avantages et inconvénients de la technique*

Le faible coût d'acquisition et d'opération d'un MP-AES est son principal avantage par rapport aux autres méthodes d'analyse des solutions décrites dans ce mémoire. En effet, comme les torches à plasma micro-ondes ne demandent pas un débit élevé de gaz pour maintenir leur plasma (~0,5 L/min), cela diminue grandement les coûts d'opération de ce type d'appareil. De plus, si une torche à l'azote ou à l'air est utilisée, l'air ambiant sert de

source de gaz (à l'aide d'un séparateur pour le plasma à base d'azote). La cadence analytique est également très élevée, permettant d'analyser plusieurs échantillons en peu de temps.

Le désavantage de cette technique est la présence d'interférences spectrales entre les différents atomes. Un choix judicieux de la bonne longueur d'onde s'impose donc. Aucune raie n'est complètement libre d'interférences, cependant certains éléments sont moins touchés par de possibles interférences. Également, étant donné que le plasma micro-ondes opère à une température plus froide qu'un plasma induit, il n'est pas toujours possible d'analyser les éléments difficilement ionisables; la sensibilité s'en trouve donc réduite comme dans le cas du lutécium ou de l'uranium.

### 2.2.3 Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES)

#### 2.2.3.1 *Principe de l'ICP-OES*

Dans cette méthode, l'échantillon est ionisé et atomisé à l'aide d'un plasma d'argon induit à partir de radiofréquences. Le plasma induit est plus chaud que le plasma produit par le MP, ce qui permet d'obtenir beaucoup plus de niveaux d'ionisation que pour le MP-AES décrit à la section précédente. L'argon est introduit dans la torche et l'ionisation est faite par une étincelle provenant d'une bobine Tesla. Les ions et électrons du plasma peuvent ainsi interagir avec le champ magnétique produit par la bobine d'induction. Cette forme de plasma offre une haute efficacité d'ionisation pour les éléments ayant une faible énergie d'ionisation ( $EI \geq 7 \text{ V}$ ), mais est tout de même capable d'ioniser des éléments non métalliques tels que P et Cl qui possèdent une énergie d'ionisation (EI) élevée de  $13 \text{ V}^{57}$  comparativement à une moyenne de  $7,5 \text{ V}$  pour les métaux. Cette ionisation est possible grâce à la température du plasma de  $8000 \text{ K}$  comparativement à  $6000 \text{ K}$  pour le MP-AES. La méthode d'analyse est la même qu'avec le MP-AES, soit avec un monochromateur qui identifie chaque longueur d'onde. Après l'ionisation des éléments dans l'échantillon, les spectres de raies de chaque atome et leurs intensités respectives sont détectés grâce à la cascade électronique dans le PMT et utilisés pour déduire la concentration dans l'échantillon en utilisant des solutions étalons.

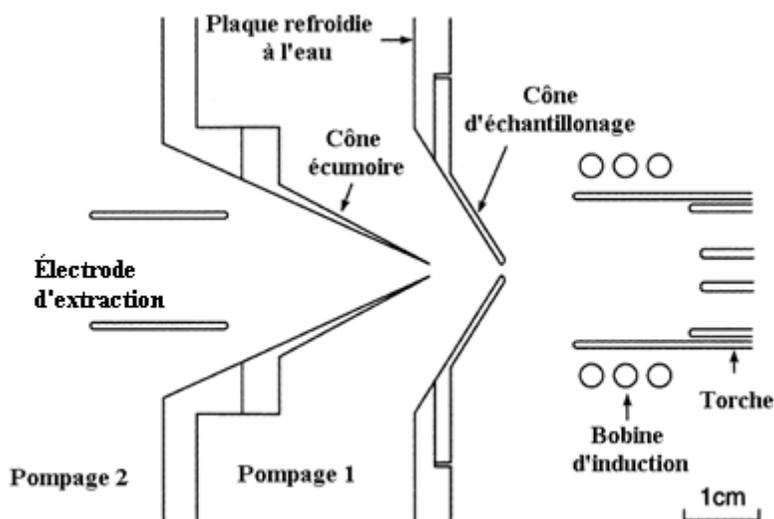
### 2.2.3.2 *Avantages et inconvénients de la technique*

Grâce à sa température de plasma élevée, il est possible d'ioniser par ICP de façon plus importante les atomes, ce qui confère à l'ICP-OES une sensibilité élevée comparativement à celle du MP-AES. L'instrument est donc capable d'analyser des éléments dans des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  (ppb). Toutefois, comme en MP-AES, les interférences spectrales sont une limitation importante. Encore une fois, le choix judicieux de la longueur d'onde favorise l'obtention d'une analyse fiable. Le principal inconvénient est le coût de l'argon et la quantité de ce gaz requis pour la production du plasma.

## 2.2.4 Spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS)

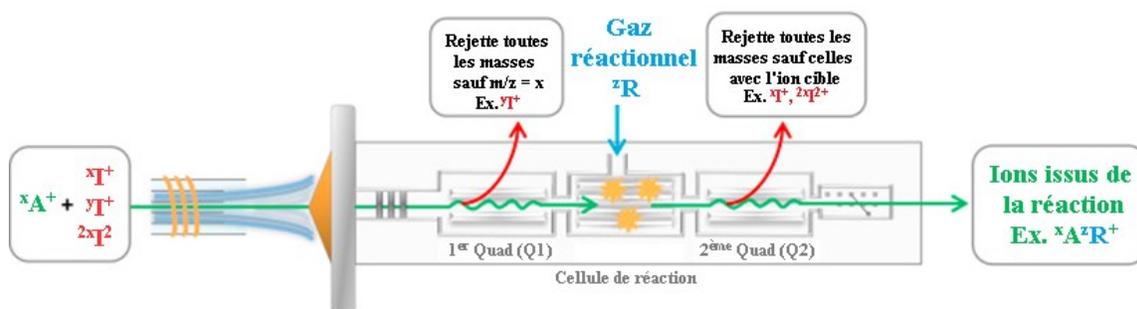
### 2.2.4.1 *Principe de l'ICP-MS*

L'atomisation de l'échantillon se fait de la même façon qu'en ICP-OES, c'est-à-dire à l'aide d'un plasma induit, mais le mode de mesure de concentration est différent pour les deux instruments. Alors que pour l'ICP-OES et le MP-AES ce sont les longueurs d'ondes qui sont utilisées pour distinguer les éléments et mesurer leur concentration, le ICP-MS utilise la masse des ions pour les distinguer et les quantifier. Ainsi, après l'ionisation des atomes de l'échantillon dans la torche, il y a un transfert des ions vers le détecteur via un système de cônes, de lentilles et de multipôles maintenus à des pressions très faibles à l'aide d'un système de pompage différentiel. Une portion du plasma et des ions qu'il contient entre dans la première étape de pompage à travers un cône d'échantillonnage selon le schéma montré à la figure 2.8. Les ions sont ensuite guidés à travers l'entrée d'un second cône appelé écumoire à l'aide d'un potentiel électrique, alors que la plupart des molécules neutres sont pompées hors de cette région.<sup>56</sup>



**Figure 2.8. Interface d'extraction des ions dans un ICP-MS**

Les ions passant le cône écumeux sont ensuite dirigés, focalisés et accélérés à l'aide de lentilles et d'électrodes vers un filtre qui sépare les ions selon leurs ratios masse-sur-charge ( $m/z$ ). Ce filtre consiste en quatre électrodes en forme de tiges s'étendant dans l'axe  $z$  et assemblées en une configuration carrée. Cette configuration des tiges est appelée quadripôle. Dans un appareil avec une configuration de type MS/MS, un octopôle (huit électrodes formant la cellule de collision) est placé entre deux quadripôles servant à l'analyse de  $m/z$ . Les ions d'intérêt de l'échantillon, nommés « ions mères », sont sélectionnés dans le premier quadripôle (Q1). Ces ions sont ensuite injectés dans la cellule collisionnelle pressurisée avec un gaz. L'impact entre le gaz de collision et les ions mères génère des fragments nommés ions filles. Les ions filles sont ensuite confinés dans un champ électrique pour ensuite être transportés vers le dernier quadripôle (Q2) et analysés.<sup>58</sup> Le processus complet est schématisé à la figure 2.9.



**Figure 2.9 Représentation schématique du principe de fonctionnement du système de spectromètre de masse en tandem fonctionnant en mode MS/MS**

#### 2.2.4.2 Avantages et inconvénients de la technique

La très grande sensibilité de l'appareil est sa principale force. En effet, avec un ICP-MS, il est possible d'analyser des éléments dans l'ordre du ng/L (ppt). La haute température de la torche, comparable à celle d'un MP-AES, facilite également l'ionisation des atomes réfractaires ayant une EI inférieure à celle de l'argon. Toutefois, il peut y avoir recombinaison des ions dans la queue du plasma causant des interférences polyatomiques qui peuvent être réduites par l'utilisation de la cellule collisionnelle décrite précédemment. Une attention particulière doit être apportée au quadripôle pour éviter la présence de déformation dans les tiges pouvant entraîner une perte importante de transmission du signal au détecteur, et donc une résolution grandement diminuée. De plus, l'encrassement des deux types de cônes et des changements importants de température résultant de la présence du nombre d'ions facilement ionisables sont des problèmes à ne pas négliger. Finalement, les ICP-MS sont des appareils très coûteux, que ce soit lors de l'achat (de l'ordre de 500 000 \$) ou de l'opération.

## Chapitre 3. Méthodologie pour la digestion et l'analyse des échantillons

La première partie de ce chapitre présente les conditions expérimentales utilisées pour la digestion des échantillons solides et le dosage des ETR par activation neutronique, MP-AES, ICP-MS et ICP-OES. La seconde partie traite de la méthode utilisée pour réduire les interférences observées pour le scandium lors du dosage avec l'ICP-MS.

### 3.1 Digestion et analyse des ETR

#### 3.1.1 Matériaux de références

Différentes matrices minérales ont été étudiées lors des travaux de maîtrise. Un échantillon de minerai de britholite (OKA-2) provenant d'un gisement près d'Oka au Québec et un échantillon de syénite (SY-3) ont été obtenus de CanmetMINES (Ottawa, ON). D'autres matériaux de référence, tel que du granite (GH) et de la bauxite (BX-N) ont été obtenus du CRPG (Vandœuvre-lès-Nancy, France), tandis que de la lujavrite (NIM-L) a été achetée chez MINTEK (Randburg, Afrique du Sud). Ces matériaux de référence, dont les compositions sont présentées au tableau 3.1, ont été utilisés pour établir la robustesse et la justesse des méthodes analytiques.

**Tableau 3.1 Composition chimique des matériaux de références certifiés utilisés pour les travaux de maîtrise**

<b>Minerais</b>	<b>Composition</b>
Britholite	$(\text{Ce,Ca,Th,La,Nd})_5(\text{SiO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$
Syénite	$(\text{Ba,Ca,Na,K,NH}_4)(\text{Al,B})_4, \text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$
Granite	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$
Bauxite	$\text{Al}(\text{OH})_3, \gamma\text{-AlO}(\text{OH}), \alpha\text{-AlO}(\text{OH})$
Lujavrite	$\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$

### 3.1.2 Réactifs

De l'eau purifiée obtenue à l'aide d'un système Milli-Q (Millipore, Bedford, MA) a été utilisée pour préparer les solutions. Les échantillons ont été digérés en utilisant de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide fluorhydrique, tous de qualité *trace metal* (VWR, Radnor, PA). Des solutions standards de thorium et d'uranium contenant une concentration de 1000 mg/L (SCP Science, Montréal, QC) ainsi qu'une solution étalon multiélémentaire contenant l'ensemble des ETR à une concentration de 100 mg/L (GFS Chemicals, Powell, OH) ont été utilisées dans la préparation des différents étalons pour l'ICP-(OES/MS) et le MP-AES. Une solution de rhodium (SCP Science, Montréal, QC) a été utilisée pour l'ajout de cet élément comme étalon interne permettant de suivre les performances du plasma durant les analyses. Cet élément a été ajouté dans les étalons ainsi que dans les échantillons à une concentration nominale de 1 µg/L en ICP-MS et 1 mg/L en ICP-OES. Avec le MP-AES, une solution de baryum (SCP Science, Montréal, QC) a été utilisée comme standard interne. La quantification des ETR, de l'uranium et du thorium a été effectuée avec des étalons ayant des concentrations allant de 0 à 50 µg/L pour l'ICP-MS, de 0 à 10 mg/L pour l'ICP-OES et de 0 à 100 mg/L pour le MP-AES. Pour l'NAA, des standards de concentrations connues ont été irradiés et comptés selon les conditions décrites à la section 3.1.4.1.

### 3.1.3 Préparation des échantillons

Les échantillons standards ont été digérés sur plaque chauffante, dans un four à micro-ondes et par fusion boratée en suivant les procédures décrites ci-dessous.

#### 3.1.3.1 Digestion sur plaque chauffante

La digestion acide sur plaque chauffante a été réalisée en suivant le protocole de Kimbrough et Wakakuwa<sup>59</sup> pour la digestion de métaux réfractaires. Ainsi, 1 g de chaque échantillon a été digéré dans 20 mL d'acide chlorhydrique 12,2 M et 5 mL d'acide nitrique 15,7 M. Les échantillons sont ensuite chauffés lentement jusqu'à 95 °C suivant une rampe de température de 2 °C/min en utilisant un bloc de digestion (SCP Science, Montréal, QC) pour éviter les réactions trop fortes. La température de 95°C a été maintenue pendant 40

min, jusqu'à ce que l'apparence des échantillons demeure constante. Les échantillons ont été subséquemment évaporés à sec à une température de 115 °C sur une période d'environ 2 h. Les résidus ont été lavés à l'aide de 40 mL d'un mélange d'acide nitrique 1% v/v et d'acide chlorhydrique 1% v/v. Les surnageants ont été filtrés à l'aide d'un filtre dont le diamètre des pores est inférieur à 0,22 µm (Sarstedt, Nümbrecht, Allemagne) pour réduire au maximum la quantité de microparticules lors de l'analyse qui pourraient bloquer l'apport en échantillon liquide ou nuire à la nébulisation de la solution par le plasma utilisé pour les méthodes ICP-MS et ICP-OES. Les solutions filtrées ont ensuite été diluées à l'aide d'acide nitrique 4% pour obtenir des concentrations en solution comprises dans l'intervalle des étalons utilisés pour la quantification, soit 1:1000 pour l'ICP-MS, 1:2 pour l'ICP-OES et le MP-AES.

#### 3.1.3.2 *Digestion par micro-ondes*

La digestion micro-ondes a été réalisée dans des récipients en Téflon® certifiés pour des hautes pressions et conçus pour être utilisés avec un four micro-onde de type *Mars5* fabriqué par CEM Corporation (Matthews, NC, USA). Ce four micro-onde permet de contrôler la température et la pression auxquelles l'échantillon à digérer est soumis. Dans le cadre de cette maîtrise, 0,1 g de chaque échantillon a été pesé à l'aide d'une balance Sartorius (Sartorius AG, Göttingen, Allemagne) ayant une précision de 0,0001 g. L'échantillon a été placé dans un récipient de Téflon et 10 mL d'une solution de HNO<sub>3</sub> et de HF concentrés (10 :1) ont été mélangés au solide. Pour accomplir une digestion complète des échantillons, la température de l'échantillon est haussée de 20 °C à 180 °C en approximativement 25 minutes. La température est ensuite maintenue à 180 °C pour 15 minutes, puis l'alimentation en micro-ondes est coupée pour permettre aux échantillons de refroidir. Cette étape d'une durée d'environ une heure permet de réduire la pression à l'intérieur des récipients en plus de limiter les pertes par projection lors de l'ouverture de ces derniers. Ici encore, la filtration des échantillons sur des filtres de 0,22 µm avant la dilution est nécessaire puisque les échantillons ne sont pas complètement dissous. Les solutions obtenues ont ensuite été diluées à l'aide d'acide nitrique 4% v/v pour obtenir des

concentrations en solution comprises dans l'intervalle des étalons utilisés pour la quantification, soit 1:1000 à l'ICP-MS, 1:2 à l'ICP-OES et au MP-AES.

### 3.1.3.3 Digestion par fusion boratée

La dissolution complète des échantillons est possible à l'aide d'un four à fusion automatisé de type *M4* de la compagnie CLAISSÉ (Québec, QC). Les paramètres instrumentaux utilisés sur le fluxer sont décrits au tableau 3.2. Pour effectuer la fusion, 0,3 g de chaque échantillon est mélangé avec 3 g d'un mélange de LiM de qualité ultra-pure et de bromure de lithium (98,5 :1,5). Les mélanges sont fondus durant 5 min dans des creusets de Pt/Au (25 mL; 95% Pt, 5% Au). Après la fusion, le produit liquide est versé dans des béchers de Téflon contenant 100 mL d'acide nitrique 3 M. La dissolution des échantillons est complète, permettant d'éliminer l'étape de filtration sur filtre millipore. Les solutions sont finalement diluées à l'aide d'acide nitrique 4% v/v pour obtenir des concentrations en solution comprises dans l'intervalle des étalons utilisés pour la quantification, soit 1:1000 à l'ICP-MS, 1:2 à l'ICP-OES et au MP-AES.

**Tableau 3.2 Paramètres instrumentaux pour la digestion de minerais d'ETR par fusion boratée**

	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6
	Chaleur	Chaleur	Chaleur	Chaleur	Chaleur	Coulée	Refroidir
Gaz	02	02	25	45	55	25	00
Vitesse creuset	00	10	30	40	60	15	00
Temps (min :s)	00 :05	00 :30	00 :30	01 :00	03 :00	00 :10	10 :00
Position bras	00	00	20	30	40	55	00
Position du moule	00	00	00	00	00	95	20
Vitesse bras	99	99	99	99	99	99	99
Vitesse ventilateur	00	00	00	00	00	00	10
Vitesse agitateur magnétique	00	00	00	00	00	90	99

### 3.1.3.4 Élimination de la silice

Pour éviter les interférences nuisibles provenant de la matrice minérale, une précipitation de la silice (SiO<sub>2</sub>) présentée par Gagné *et coll.*<sup>60</sup> est faite avant l'analyse. L'élimination de

la silice est effectuée immédiatement après la mise en solution suivant la digestion et avant la dilution pour analyse. Alors que les solutions sont encore fraîchement digérées, 1 mL d'une solution de polyéthylène glycol 6 000 10% m/m (ALFA AESAR, Ward Hill, USA) est ajouté à chacun des béchers. Les solutions sont agitées pendant 20 min, puis décantées durant 30 min. Les solutions sont ensuite centrifugées pour une durée de 3 min en utilisant une centrifugeuse Sorvall ST40R (THERMO Scientific, Waltham, USA) à une vitesse de 3 500 RPM. Le surnageant de chaque solution est recueilli et dilué à l'aide d'acide nitrique 4% pour obtenir des concentrations en solution comprises dans l'intervalle des étalons utilisés pour la quantification, soit 1 :1000 à l'ICP-MS, 1 :2 à l'ICP-OES et au MP-AES.

### 3.1.4 Instrumentation pour l'analyse

#### 3.1.4.1 NAA

L'analyse par activation neutronique a été réalisée par Becquerel Laboratories (Mississauga, ON). L'activation des échantillons est faite au réacteur nucléaire de l'université McMaster (Hamilton, ON) et la spectrométrie- $\gamma$  réalisée en utilisant un détecteur coaxial de germanium de haute pureté. Les conditions instrumentales pour l'activation et l'analyse sont présentées au tableau 3.3.

**Tableau 3.3 Conditions instrumentales pour l'analyse des ETR par NAA**

	NAA
Fabricant du détecteur	APTEC
Efficacité de comptage (%)	18,6
Résolution (keV)	1332,5
Ratio Peak-sur-Compton	$\geq 40$
Flux de neutrons	$8 \times 10^{12}$
Analytes	Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U
Temps d'irradiation (min)	10
Temps de désintégration avant mesure (jours)	10
Temps de comptage (min)	18

#### 3.1.4.2 MP-AES

Les échantillons contenant des ETR ont d'abord été analysés par un MP-AES 4100 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA). Les échantillons en solution sont introduits dans

le plasma à l'aide d'une chambre de nébulisation cyclonique à double passage en quartz et d'un nébuliseur concentrique OneNeb. Les conditions d'analyse sont présentées au tableau 3.4.

**Tableau 3.4 Conditions instrumentales pour l'analyse des ETR par MP-AES**

Paramètres instrumentaux	4100 MP-AES
Pression gaz nébuliseur (kPa)	100
Pression gaz intermédiaire (kPa)	170
Pression gaz externe (kPa)	168
Vitesse pompe (rpm)	15
Temps stabilisation (s)	15
Temps absorption échantillon (s)	15
Temps rinçage	Manuel
Paramètre analytique	
Longueurs d'onde utilisées pour les mesures (nm)	Sc(357,253), Y(371,029), La(408,672), Ce(446,021), Pr(417,939), Nd(430,358), Sm(442,434), Eu(381,967), Gd(376,839), Tb(350,917), Dy(353,171), Ho(345,600), Er(369,265), Tm(384,802), Yb(328,937), Lu(261,542), Th(401,913), U(409,013)

### 3.1.4.3 ICP-OES

Les échantillons sont analysés avec un ICP-OES Optima 3000 (Perkin-Elmer, Norwalk, CT) équipé d'une chambre de pulvérisation Rytan et d'un nébuliseur GemTip crossflow comme système d'introduction de l'échantillon. Les conditions instrumentales de l'appareil sont montrées au tableau 3.5.

**Tableau 3.5 Condition instrumentales pour l'analyse des ETR par ICP-OES**

Paramètres instrumentaux	Optima 3000 ICP-OES
Puissance RF (W)	1300
Débit gaz plasma (L/min)	15
Débit gaz auxiliaire (L/min)	0,5
Débit gaz nébuliseur (L/min)	0,8
Réplicats	3
Temps de réplcats (s)	60
Temps stabilisation (s)	15
Débit échantillons (mL/min)	1,5
Paramètre analytique	
Longueurs d'onde utilisées pour les mesures (nm)	Sc(454,683), Y(371,029), Rh(343,489), La(408,672), Ce(413,764), Pr(390,844), Nd(406,109), Sm(359,260), Eu(381,967), Gd(342,247), Tb(350,917), Dy(353,171), Ho(345,600), Er(337,271), Tm(313,126), Yb(328,937), Lu(261,542), Th(283,730), U(385,958)

#### 3.1.4.4 ICP-MS

Un ICP-MS/MS 8800 a été utilisé pour l'analyse des solutions d'ETR (Agilent Technologies, Santa Clara, CA). Une chambre de nébulisation à double passage en quartz et un nébuliseur concentrique sont utilisés comme système d'introduction des échantillons. Les conditions optimisées pour l'instrument sont présentées au tableau 3.6.

**Tableau 3.6 Condition instrumentales pour l'analyse des ETR par ICP-MS/MS**

Paramètres instrumentaux	8800 ICP-MS Triple Quad
Position torche	Optimisée quotidiennement
Profondeur d'échantillonnage (mm)	4
Débit gaz (L/min)	
Gaz porteur	0,70
Gaz diluant	0,44
Puissance RF (W)	1500
Cône échantillonneur	1,0 mm Nickel
Cône écumeiro	0,4 mm Nickel
Lentilles (V)	
Extraction 1	5,1
Extraction 2	-240
Déflecteur	12,8
Focus cellule	-3,0
Réglages détecteur	
Réglage résolution	400
Nombre balayage	10
Nombre répliqués	10
Temps acquisition (s)	44
Cellule réactionnelle	
Mode d'analyse	O <sub>2</sub>
Débit gaz (mL/min)	0,05
Tension OctP (V)	-8
Paramètres analytiques	
m/z détectées	Sc (45), Y (89), Rh (103), La (139), Ce (140), Pr (141), Nd (146), Sm (147), Eu (153), Gd (157), Tb (159), Dy (163), Ho (165), Er (166), Tm (169), Yb (172), Lu (175), Th (232), U (238)

## 3.2 Élimination des interférences pour l'analyse du scandium

Le prix élevé du scandium rend cet élément intéressant même si le marché est encore assez limité. Ces travaux ont démontré que les premiers essais de dosage du scandium par ICP-MS conduisaient à des résultats peu précis par rapport à des standards certifiés. De ce fait, une méthode pour réduire ces interférences permettant ainsi d'utiliser l'ICP-MS pour l'ensemble des ETR incluant le scandium a été développée.

### 3.2.1 Réactifs

Des solutions standards de bore, fluorure, lithium, silice, rhodium, scandium et zirconium à des concentrations de 1000 mg/L (SCP Science, Montréal, QC) sont utilisées pour la préparation d'étalons ainsi que pour l'étude du comportement de ces derniers en lien avec la quantification du Sc par ICP-MS au rapport masse-sur-charge ( $m/z$ ) de 45. Lors de cette étude, des concentrations en scandium comprises entre 0,01 et 10 µg/L sont utilisées pour la préparation des étalons.

### 3.2.2 Instrumentation

Contrairement aux autres ETR, il y a, pour le scandium, un certain nombre d'interférences polyatomiques; c'est-à-dire des ions dont le rapport masse-sur-charge est similaire à celui du scandium. Afin de minimiser les interférences causées par ces ions, les conditions de l'ICP-MS/MS ont été réévaluées pour permettre un dosage juste de cet élément. Les conditions optimales d'analyse sont présentées au tableau 3.7. Afin de comparer les performances analytiques en termes de précision et d'exactitude, les échantillons sont aussi dosés à l'aide de l'ICP-OES Optima 3000 (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA) insensible aux interférences polyatomiques correspondant au scandium. Les conditions d'analyses utilisées pour cette approche analytique sont présentées au tableau 3.5.

**Tableau 3.7 Conditions instrumentales pour l'analyse du Sc par ICP-MS/MS**

8800 ICP-MS/MS	
Position torche	Optimisé quotidiennement
Profondeur d'échantillonnage (mm)	4
<b>Débit gaz (L/min)</b>	0,1
Gaz porteur	0,70
Gaz diluant	0,44
Puissance RF (W)	1500
Cône échantillonneur	1,0 mm Nickel
Cône écumeiro	0,4 mm Nickel
<b>Lentilles (V)</b>	
Extraction 1	5,1
Extraction 2	-240
Déflecteur	12,8
Focus cellule	-3,0
<b>Réglages détecteur</b>	
Réglage résolution	400
Nombre balayage	10
Nombre répliqués	10
Temps acquisition (s)	44
<b>Cellule réactionnelle</b>	
Mode d'analyse	O <sub>2</sub>
Débit gaz (mL/min)	0,17
Tension OctP (V)	-10
<b>Paramètres analytiques</b>	
<i>m/z</i> mesurées	Sc (45), Sc (61), Rh (103)

Le contenu en scandium a également été analysé par activation neutronique à l'Université Laval. Les échantillons ont été activés au réacteur Slowpoke II de l'École Polytechnique de Montréal, puis comptés dans les laboratoires du département de géologie de l'Université Laval. Les conditions instrumentales pour l'activation et l'analyse sont données au tableau 3.8.

**Tableau 3.8 Conditions instrumentales pour l'analyse des ETR par NAA**

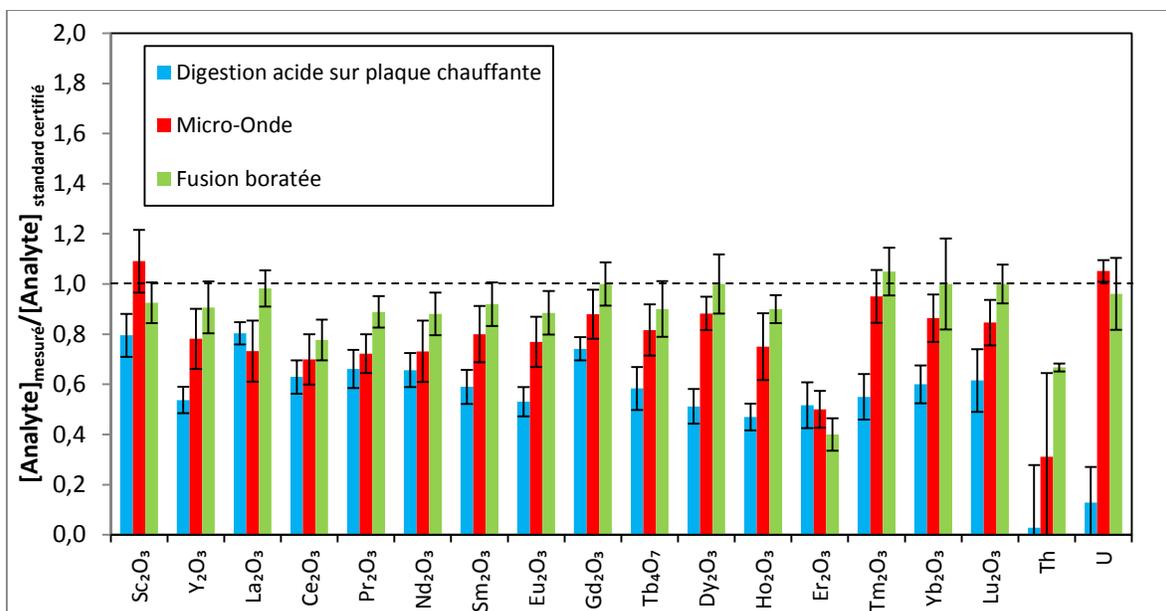
	NAA
Fabricant du détecteur	ORTEC
Efficacité de comptage (%)	27
Résolution (keV)	1332,5
Ratio Peak-sur-Compton	$5 \times 10^{11}$
Flux de neutrons	61,6
Analyte	$^{46}\text{Sc}$
Temps d'irradiation (min)	120
Temps de déclin avant mesure (jours)	7
Temps de comptage (h)	4

## **Chapitre 4. Analyse comparative des méthodes de digestion et dosage des ETR**

Dans ce chapitre, la digestion acide sur plaque chauffante, la digestion micro-ondes et la digestion par fusion boratée sont comparées en tant que méthodes de digestion pour les minéraux porteurs d'ETR. Par la suite, les teneurs en ETR des quatre méthodes de dosage (NAA, MP-AES, ICP-OES et ICP-MS/MS) considérées sont comparées aux teneurs fournies pour les échantillons certifiés décrits au chapitre 3 (Tableau 3.1).

### **4.1 Comparaison des méthodes de digestion**

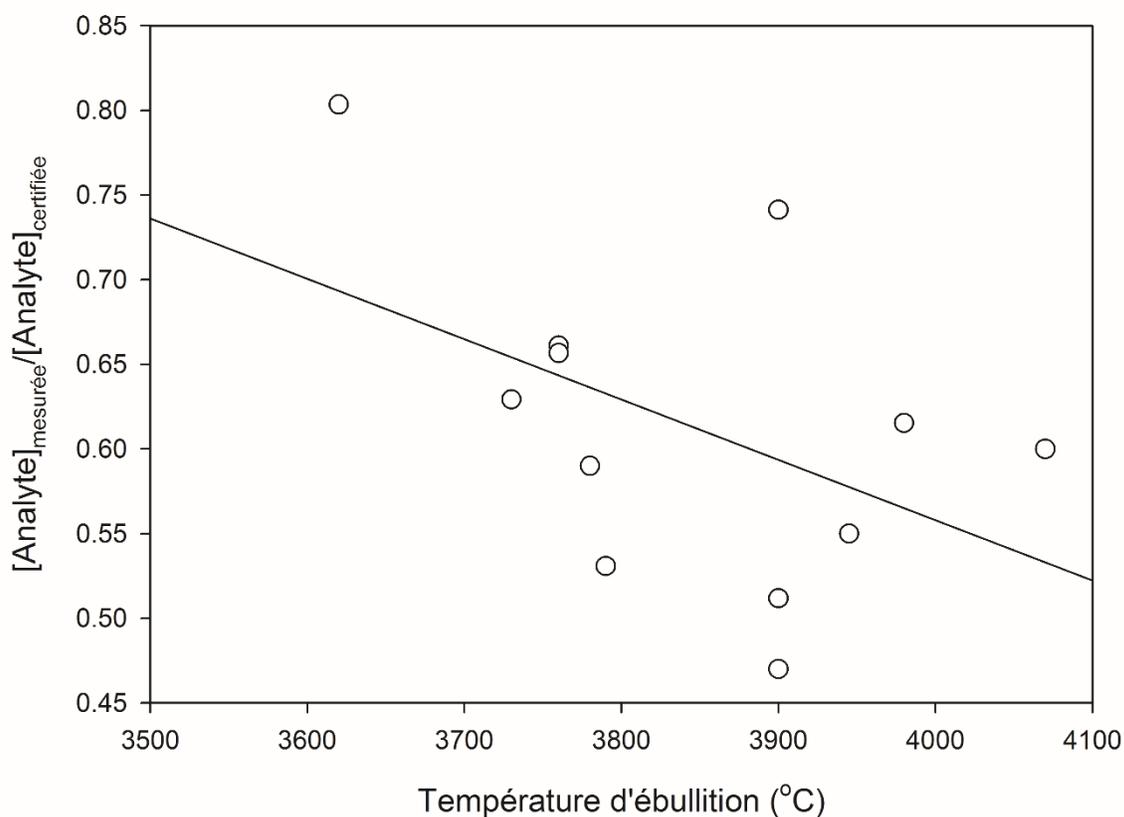
La comparaison de trois techniques de digestion (digestion acide sur plaque chauffante (DAPC), digestion micro-onde (DMO) et fusion boratée (FB)) a été réalisée en utilisant les quantités calculées après l'analyse des éléments de terres rares dans un matériau de référence certifié (OKA-2) par ICP-MS. Les rapports des concentrations mesurées sur les concentrations attendues de chaque ETR, du thorium et de l'uranium, ainsi que leurs erreurs de mesures respectives dans le matériel OKA-2 sont présentées à la figure 4.1 pour les trois méthodes de mise en solution. Un rapport unitaire indique que la teneur mesurée coïncide avec la teneur fournie pour l'échantillon certifié. Les barres d'erreur de la figure indiquent le niveau de précision obtenu (95% d'erreur ou  $2\sigma$ ) avec trois répliquats du matériau de référence digéré dans les mêmes conditions. Il est à noter que compte tenu de la granulométrie très fine des standards de référence certifiés ( $< 20\mu\text{m}$ ), l'erreur d'échantillonnage est négligeable et n'a donc pas été prise en considération dans les calculs d'erreur.



**Figure 4.1. Rapports entre les teneurs mesurées pour OKA-2 selon différentes techniques de digestion (n = 3) et la teneur fournie pour le matériau certifié**

En supposant que la composition en ETR, uranium et thorium dans le matériau de référence certifié est homogène, l'efficacité de digestion des trois approches choisies peut être évaluée. Une efficacité de digestion équivalente à 100% se traduirait par un rapport dans la figure 4.1 égal à 1. L'analyse des données dans la figure 4.1 indique que la digestion sur plaque chauffante est incomplète à l'aide du protocole de mise en solution pour la digestion de métaux réfractaires de Kimbrough et Wakakuwa.<sup>59</sup> En effet, des ratios allant de 0,02 (Th) à 0,8 (Sc et La) ont été calculés. Puisque le caractère réfractaire du Th et de l'U dans plusieurs minerais et matrices environnementales est bien documenté,<sup>61,62</sup> il n'est pas surprenant d'observer des taux de mise en solution si faibles. La présence d'espèces réfractaires d'ETR peut également être postulée dans le cas de l'échantillon OKA-2 basé sur deux observations. Premièrement, les documents de certifications de OKA-2 indiquent les teneurs en ETR en termes de concentration (en mg/kg) d'oxydes (tel que présenté dans la figure 4.1), laissant à penser que ces derniers sont présents sous cette forme chimique. Deuxièmement, les faibles taux de dissolution observés lors de la mise en solution à l'aide de la plaque chauffante semblent confirmer la présence de ces espèces pour l'ensemble des ETR. Afin de démontrer l'importance de ce paramètre sur la mise en solution sur plaque chauffante, les ratios déterminés pour OKA-2 ont été tracés en fonction de la température

d'ébullition des divers oxydes de lanthanide (figure 4.2). Les températures d'ébullition utilisées pour la préparation de cette figure proviennent du groupe Brewer.<sup>63</sup> La régression linéaire négative observée ( $r^2 = 0,2216$ ) tend à soutenir l'hypothèse que certains des lanthanides présents dans OKA-2 ont un caractère réfractaire. Cependant, l'absence d'une relation linéaire claire ( $r^2 < 0,5$ ) indique que les espèces réfractaires ne constituent pas les espèces uniques de ce minéral. Compte tenu des espèces réfractaires, la digestion acide de l'échantillon OKA-2 sur plaque chauffante à l'aide des conditions expérimentales présentées dans la section méthodologie est incomplète. De plus, cette approche est également la plus longue des trois approches testées. Basé sur ces deux désavantages majeurs, l'optimisation des performances de dissolution pour cette approche n'a pas été faite et la méthode n'a pas été retenue pour la digestion des échantillons.



**Figure 4.2 Ratios déterminés pour OKA-2 en fonction de la température d'ébullition des divers oxydes de lanthanide pour l'établissement d'un caractère réfractaire**

La digestion du minerai OKA-2 à l'aide de la DMO ou par FB s'est avérée plus efficace que par plaque chauffante pour dissoudre les ETR. Des rapports allant de 0,3 (Th) - 1,0 (Sc) et 0,6 (Th) - 1.1 (Sc) ont été calculés pour DMO et FB, respectivement, pour l'ensemble des éléments analysés. Lorsque seuls les lanthanides sont considérés, des plages de valeurs de rapport allant de 0,77 à 1,05 et de 0,7 à 0,95 ont été obtenues pour la DMO et la FB, respectivement. Ces rapports sont supérieurs à ceux observés par DAPC, ce qui suggère que les conditions expérimentales obtenues à l'aide de ces approches (température et/ou pression) sont plus appropriées pour la dissolution de la plupart des ETR.

Malgré les rapports décevants pour l'erbium (0,45 et 0,51 pour DMO et FB, respectivement), lorsqu'un test statistique est fait, il est possible de constater qu'il n'en est rien. Pour rejeter de possibles valeurs aberrantes, un test-Q doit être fait.

$$Q_{calc} = \frac{\text{écart}}{\text{gamme}} = \left| \frac{\text{valeur suspecte} - \text{valeur proche}}{\text{valeur la plus grande} - \text{valeur la plus petite}} \right|$$

Ainsi, pour garder une valeur et ne pas la considérer comme aberrante, la valeur  $Q_{calc}$  doit remplir cette condition :

$$Q_{calc} < Q_{crit}$$

Si cette condition est remplie, alors la valeur est statistiquement représentative et ne doit pas être rejetée. Ici, avec un nombre de valeurs égal à 18 ( $n= 18$ ) et pour un intervalle de confiance de 95%, la valeur  $Q_{crit}$  est de 0,358.<sup>64</sup> Après calcul, il s'est avéré que les rapports pour Er ne sont pas statistiquement aberrants. On retrouve des valeurs  $Q_{calc}$  de 0,20, 0,29 et 0,33 pour la DAPC, la DMO et la FB, respectivement. En résumé, les rapports trouvés sont bons et ne doivent pas être retirés. Il est toutefois probable que l'écart calculé entre les valeurs mesurées et certifiées par les deux méthodologies provient du fait que la valeur certifiée en Er dans OKA-2 (600 mg/kg) possède une très grande incertitude (600 mg/kg). Ceci implique que la concentration en Er dans l'échantillon se situerait entre 0 et 1 200 mg/kg. Puisque notre valeur pour l'Er mesurée après la mise en solution à l'aide de la

DMO ( $270 \pm 20$  mg/kg) et la FB ( $310 \pm 20$  mg/kg) se situe à l'intérieur de cette plage de valeur, il est possible de croire que les rapports mesurés sont bons.

Finalement, du point de vue de la cadence analytique, la FB s'est avérée beaucoup plus rapide que la DAPC et la DMO pour la mise en solution complète d'OKA-2. La FB, la méthode de digestion la plus rapide testée, ne requiert que 15 minutes pour effectuer la mise en solution complète des échantillons. La DMO, quant à elle, requiert environ 2 h, incluant le retour à température ambiante des échantillons.

Basée sur les performances de mise en solution, la cadence analytique élevée et la justesse observée, la FB s'avère une technique de digestion de choix pour la mise en solution des échantillons minéraux. Bien que la FB apparaisse comme la technique de digestion de prédilection dans le cadre de ce travail, un taux de dissolution statistiquement plus faible ( $Q_{\text{calc}} = 2$ ) a été déterminé pour le Th (0,66). Alors que ce taux pourrait être attribué à une digestion incomplète de l'oxyde réfractaire, des études ont démontré qu'en présence de forte concentration de thorium dissout dans une solution acide de métaborate, des composés comme le  $\text{Th}_3(\text{BO}_3)_4$  ou  $\text{ThB}_2\text{O}_5$  pourraient être formés et précipités.<sup>65,66,67,68</sup> Puisque la concentration attendue en Th dans la solution après mise en solution par FB est d'approximativement 2,4 mg/L, la formation d'un tel précipité ne peut être exclue. Pour valider cette hypothèse, des quantités inférieures d'OKA-2 (0,05, 0,1 et 0,2 g) ont été mises en solution par FB (quantité d'échantillon: fondant maintenu à 1:10). Les résultats présentés au tableau 4.1 ont démontré que des rapports plus élevés étaient obtenus lorsque la quantité d'échantillon était diminuée, suggérant ainsi la précipitation du Th lorsqu'il est présent en grande quantité et que le fondant est versé dans la solution d'acide nitrique.

**Tableau 4.1 Impact de la variation de la quantité d'échantillon sur la précipitation du thorium lors de la fusion boratée**

Quantité d'échantillon (g)	Rapport Th $[\text{Analyte}]_{\text{mesurée}}/[\text{Analyte}]_{\text{matériau de référence certifié}}$
0,05	$0,85 \pm 0,03$
0,1	$0,80 \pm 0,03$
0,2	$0,73 \pm 0,04$

Le faible rendement de mise en solution du Th peut donc être expliqué par la forte teneur en cet élément dans le minerai et par sa précipitation subséquente sous forme de borate. De ce fait, la fusion boratée est recommandée pour la dissolution d'échantillons géologiques. Il faut cependant noter que la dilution de l'échantillon mère obtenu après fusion est nécessaire avant l'analyse par ICP-MS puisque la présence d'une quantité importante de métaborate de lithium dissout peut entraîner des complications instrumentales (dépôt sur le nébuliseur et les cônes) ou des interférences spectrales en cours d'analyse. De plus, la présence de terres rares dans le flux pourrait conduire à une surestimation des concentrations dans l'échantillon.

Afin d'établir la contribution réelle du fondant aux teneurs mesurées pour les ETR, des blancs de méthodes de fusion ont été analysés pour déterminer la quantité de chacun des éléments d'intérêt. Les résultats sont présentés au tableau 4.2 avec un intervalle de confiance de 95%.

**Tableau 4.2 Concentration en ETR, Th et U dans le fondant de métaborate de lithium ultrapur de Claisse (n=3)**

Élément	Concentration (ng/kg)
Sc	2 ± 1
Y	0,5 ± 0,1
La	4,3 ± 0,4
Ce	8 ± 1
Pr	1 ± 1
Nd	3 ± 1
Sm	0,5 ± 0,2
Eu	0,16 ± 0,01
Gd	0,4 ± 0,1
Tb	0,142 ± 0,001
Dy	0,19 ± 0,06
Er	0,9 ± 0,04
Tm	0,085 ± 0,005
Yb	0,10 ± 0,01
Lu	0,09 ± 0,03
Th	22 ± 3
U	8,3 ± 0,7

Il est possible de constater que le fondant n'a pas d'impact majeur sur la concentration en ETR dans le minerai. Les concentrations sont dans l'ordre du bas ng/kg et les rapports entre les différents ETR sont similaires à ce qui est retrouvé naturellement.<sup>69</sup> Pour plus de précision, traduisons ces concentrations avec un simple calcul. Le Ce étant l'élément le plus abondant et supposant l'utilisation habituelle de 3 g de fondant, ce dernier apporte une concentration de Ce en plus de 0,024 ng/L dans la solution mère et, suivant les facteurs de dilution, de  $1,2 \times 10^{-6}$  ng/L dans la solution analysée. Ainsi, à l'aide de ce simple calcul, il est démontré qu'en utilisant ce type de fondant, il est impossible de surestimer les teneurs en ETR.

## **4.2 Comparaison des méthodes d'analyses**

Les teneurs en ETR, thorium et uranium présentes dans OKA-2 ont été déterminées par NAA, MP-AES, ICP-OES et ICP-MS/MS après la mise en solution à l'aide de la fusion boratée. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.3 avec un intervalle de confiance de 95%.

**Tableau 4.3 Concentrations et incertitudes en mg/kg des ETR, Th et U dans OKA-2 mesurées par NAA, MP-AES, ICP-OES et ICP-MS/MS (n = 3, 95% d'intervalle de confiance)**

	NAA	$\delta$ (%)	MP-AES	$\delta$ (%)	ICP-OES	$\delta$ (%)	ICP-MS/MS	$\delta$ (%)	Valeurs de références
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64 ± 7	60	208 ± 4	420	44 ± 1	10	37 ± 3 <sup>†</sup>	-7	40 ± 10
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.		3 030 ± 40	-5	2 500 ± 10	-22	2 900 ± 300	-9	3 200 ± 700
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59 000 ± 200	5	54 800 ± 600	-2	48 000 ± 200	-14	55 000 ± 4000	-2	56 000 ± 3 000
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125 900 ± 800	-12	118 000 ± 2000	-17	108 800 ± 1000	-24	111 000 ± 9000	-22	143 000 ± 9 000
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.		19300 ± 100	7	29 900 ± 200	66	16 000 ± 1000	-11	18 000 ± 2 000
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47 000 ± 2000	-30	61 100 ± 300	-9	52 300 ± 200	-22	59 000 ± 5000	-12	67 000 ± 6 000
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 242 ± 8	2	8100 ± 100	-19	11 300 ± 60	13	9200 ± 800	-8	10 000 ± 1 000
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2461 ± 8	-5	2100 ± 30	-19	1819 ± 8	-30	2300 ± 200	-12	2 600 ± 300
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.		4520 ± 80	-22	3070 ± 10	-47	5800 ± 500	0	5 800 ± 1 000
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	585 ± 7	95	418 ± 30	40	746 ± 9	24	540 ± 60	-10	600 ± 100
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.		1880 ± 10	11	1960 ± 10	15	1 700 ± 200	0	1 700 ± 500
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.		430 ± 20	115	126 ± 1	-37	180 ± 10	-10	200 ± 200
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.		710 ± 20	18	2860 ± 20	377	310 ± 20	-48	600 ± 600
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.		<100		<50		21 ± 2	5	20 ± 20
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<228		130 ± 5	18	98 ± 1	-11	110 ± 20	0	110 ± 50
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<23		<70		2,7 ± 0,5	-79	13 ± 1	0	13 ± 5
Th	25 500 ± 1	-12	29 000 ± 300	0	22 730 ± 70	-21	19 300 ± 300	-33	28 930 ± 580
U	<200		<1000		<400		210 ± 30	-5	218,6 ± 8,2

$\delta$  calculé selon  $([\text{Analyte}]_{\text{mesurée}} - [\text{Analyte}]_{\text{certifiée}}) \times 100 / [\text{Analyte}]_{\text{certifiée}}$

<sup>†</sup> : concentration obtenue avec la méthode d'élimination des interférences présentée au chapitre 5

L'analyse par activation neutronique (NAA) a été choisie comme technique d'analyse dans cet exercice de comparaison, puisqu'elle offre une stratégie d'analyse qui ne nécessite aucune mise en solution et dilution préalable des échantillons, réduisant ainsi les erreurs associées à la préparation des échantillons. Les valeurs- $\delta$ , la différence relative entre la valeur obtenue et la valeur de référence, obtenues pour le NAA varient de -30 à 95%, ce qui reflète un niveau élevé d'incertitude dans la concentration mesurée. Parmi les ETR mesurés, seuls La, Sm et Eu possèdent des niveaux acceptables de précision (<10%). Ce manque d'exactitude est expliqué par une erreur de préparation de l'échantillon. Lors de l'irradiation du minerai, celui-ci a été irradié durant une trop longue période de temps, soit 10 min. Toutefois, la concentration en ETR est si élevée (~ 30%) qu'une irradiation de 30 s aurait été suffisante. Ainsi, lors du comptage, il a été impossible d'appliquer un facteur de correction<sup>70</sup> et, donc, d'avoir une concentration exacte. Le signal de spectrométrie- $\gamma$  est également affecté par des paramètres de détection, tel que le temps mort, qui ont pu influencer le processus de quantification. En outre, il est possible d'observer que la mesure par NAA de l'ensemble des ETR est impossible. Plusieurs des ETR, comme l'yttrium ou le praséodyme, lorsque bombardés par des neutrons, génèrent des radionucléides dont la période radioactive est trop courte pour être détectée après la période de désintégration ou encore résultent en la formation d'un isotope stable n'émettant pas de signature spectrale détectable par spectrométrie- $\gamma$ . L'absence de valeurs pour ces éléments pourrait être problématique si l'on tient à évaluer la valeur économique d'un gisement où les ETR lourds (Tb à Lu) sont prédominants. Il est important de noter qu'il a été également impossible, dans les conditions expérimentales, de quantifier de façon acceptable ( $\delta \leq 60\%$ ) les ETR avec une concentration inférieure à 600 mg/kg, ce qui suggère que la NAA possède une capacité analytique limitée pour déterminer avec précision et exactitude les faibles quantités d'ETR. Une irradiation, pour un échantillon peu concentré en ETR, ou un temps de comptage plus long pourrait toutefois améliorer les limites de détection du NAA.

La comparaison entre les limites de détection des différents appareils d'analyse en phase liquide, présentée au tableau 4.4, permet d'évaluer leurs performances analytiques. Alors que l'ICP-MS/MS semble la technique la plus sensible, il peut être constaté que sa limite de détection du lanthane, par exemple, est plus élevée que celle de l'ICP-OES. Cela est

expliqué par la présence d'interférences massiques en MS/MS qui rendent la détection de cet élément plus difficile, alors que les longueurs d'onde utilisées en OES sont moins affectées par des interférences spectrales. Le même scénario est observé pour le cérium. Finalement le MP-AES est la technique la moins sensible. Ses limites de détection élevées sont principalement causées par une méthode d'ionisation moins efficace, donc une perte de sensibilité.

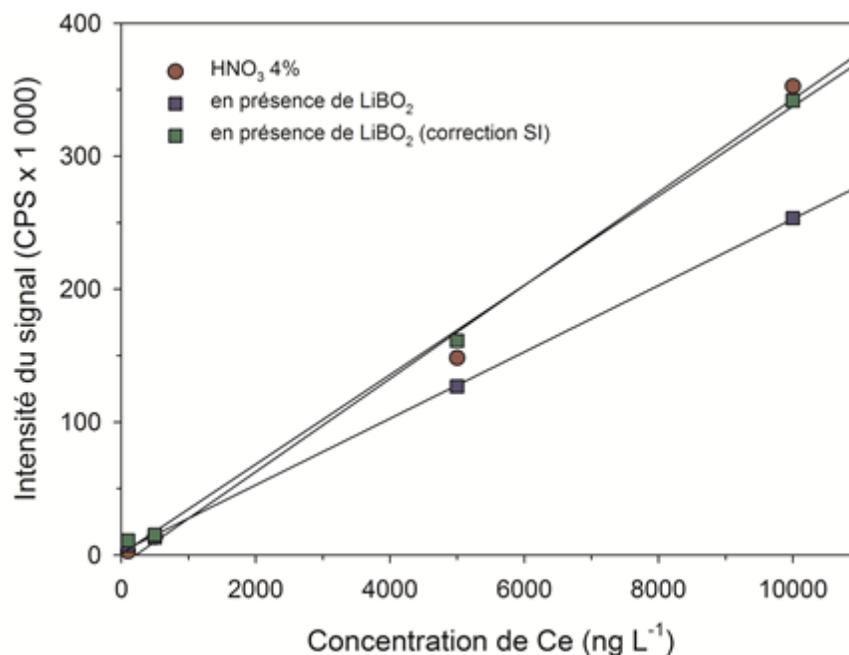
**Tableau 4.4 Limites de détection ( $\mu\text{g/L}$ ) des techniques de spectroscopie et de spectrométrie utilisées lors de la fusion d'un blanc de méthode (n=10)**

	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS/MS
Sc	2	1	0.02
Y	2	0.6	0.01
La	20	1	0.002
Ce	40	6	0.02
Pr	50	8	0.006
Nd	80	5	0.005
Sm	80	5	0.01
Eu	2	0.5	0.007
Gd	20	2	0.006
Tb	20	11	0.008
Dy	2	2	0.007
Ho	10	2	0.008
Er	30	2	0.009
Tm	10	1	0.008
Yb	1	0.6	0.007
Lu	2	1	0.009
Th	8	0.1	0.02
U	10	30	0.008

Le MP-AES est souvent suggéré par le manufacturier comme étant un intermédiaire entre la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) et l'ICP-OES en termes de sensibilité. Par conséquent, il pourrait devenir une alternative intéressante à l'approche par ICP. Lors de l'analyse de l'échantillon OKA-2, le MP-AES s'est avéré capable de détecter et quantifier tous les éléments d'intérêt dans cette étude, à l'exception de Tm, Lu et U. Les valeurs- $\delta$  obtenues pour MP-AES varient entre -22 à 115%, en excluant la valeur de Sc qui est, selon le test-Q, aberrante. La valeur élevée obtenue pour cet élément suggère la présence

d'interférences spectrales. Il y a également la possibilité que les concentrations en Sc et Ho soient en dehors de la limite de détection du MP-AES (tableau 4.4). Ce faisant, les valeurs se confondent avec le bruit de fond, mais sont ajustées à la hausse automatiquement par l'appareil, ce qui amène une donnée erronée.

Les concentrations déterminées par l'ICP-OES et l'ICP-MS/MS sont comparables. Cependant, l'ICP-MS/MS, en raison de ses limites de détection plus faibles (tableau 4.4), a permis la détection de tous les éléments d'intérêts pour cette étude, alors que l'ICP-OES n'a pas pu détecter ou quantifier la présence de Tm et U dans OKA-2. Les valeurs- $\delta$  obtenues par l'ICP-OES allaient de -79 à 66%, si la valeur de l'Er est exclue. Encore une fois, la valeur- $\delta$  élevée pour cet élément est le résultat d'interférences spectrales, tel que démontré par Kostadinova et coll.<sup>71</sup> Dans le cas de l'ICP-MS/MS, les valeurs- $\delta$  obtenues étaient de l'ordre de -48 à 20%. La plupart de ces valeurs se situent entre -12 et 5%, à l'exception de Ce (-22%), Er (-48%) et Th (-33). Toutefois, comme décrit précédemment, la différence entre la concentration obtenue en Th et la concentration certifiée peut être imputée à la fusion boratée utilisée pour la préparation des échantillons. Compte tenu de l'incertitude importante associée à la valeur certifiée d'Er, l'écart avec cette dernière, reportée dans le tableau 4.3 peut facilement s'expliquer. Une analyse complémentaire a également démontré que le signal du Sc à  $m/z = 45$  a été affecté par la présence d'interférences polyatomiques provenant des constituants de la matrice. Ils ont été atténués en utilisant la configuration appropriée du mode MS/MS avec déplacement de masse. Cet aspect est décrit dans le chapitre suivant. Il est intéressant d'observer que la plupart des données recueillies par l'ICP-MS/MS sous-estiment la concentration en ETR. Afin de déterminer si cette tendance peut être associée à la présence de LiM dans les échantillons dissous, des étalons ont été préparés à l'aide de HNO<sub>3</sub> 4% (v/v) et de 3 g de LiBO<sub>2</sub> (30 000 mg/L). Le LiBO<sub>2</sub> est ajouté en excès dans l'échantillon, faisant donc de Li<sup>+</sup> et de BO<sub>2</sub><sup>-</sup> les ions les plus présents dans la solution après fusion. Les étalons ont été mesurés et les résultats sont présentés à la figure 4.3.



**Figure 4.3 Impact du LiM sur la concentration en Ce**

Une suppression du signal de cérium, à la courbe ayant eu un ajout en LiBO<sub>2</sub>, par les ions Li<sup>+</sup> et de BO<sub>2</sub><sup>-</sup> est nettement visible en comparaison à la courbe ne comportant que du HNO<sub>3</sub> 4%. Toutefois, en corrigeant le signal obtenu à l'ICP-MS/MS grâce au standard interne de rhodium, la courbe ayant du LiBO<sub>2</sub> s'aligne presque parfaitement avec celle ne contenant que du HNO<sub>3</sub> 4%. De ce fait, il n'est pas possible de conclure que la sous-estimation des concentrations en ETR vient d'une suppression de signal par le LiM utilisé lors de la digestion par FB, puisqu'il y a toujours eu correction du signal à l'aide du standard interne.

Afin de valider la robustesse de l'approche par FB, puis par ICP-MS/MS pour la préparation et l'analyse des ETR dans différentes matrices minérales, quatre standards de référence certifiés ont été étudiés. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5 Un excellent accord entre la mesure et les valeurs de référence est obtenu, démontrant la robustesse de l'approche. Fait intéressant, les concentrations mesurées en Th sont en excellents accords avec les concentrations certifiées. Comme la quantité de Th dans ces échantillons est 28 à 578 fois inférieure à celle d'OKA-2, l'hypothèse d'une faible solubilité du borate de thorium est renforcée. En plus de démontrer de la robustesse grâce à la

précision, les données du tableau 4.5 montrent un degré élevé de précision compte tenu de la nature des échantillons. Les données soulignent également, dans une certaine mesure, la large gamme de linéarité réalisable par ICP-MS/MS (de 0,15 à 2200 µg/g), ce qui est essentiel pour quantifier correctement, par le biais d'une injection unique dans l'instrument, la présence des ETR, de Th et de U dans les matrices environnementales.

**Tableau 4.5 Concentration en ETR (mg/kg) dans différentes matrices minérales analysées par ICP-MS/MS (n=3, 95% d'intervall de confiance)**

	Granite (GH)	Valeurs de références <sup>72</sup>	Bauxite (BX-N)	Valeurs de références <sup>72</sup>	Syenite (SY-3)	Valeurs de références <sup>73</sup>	Lujauriet (NIM-L)	Valeurs de références <sup>72</sup>
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9 ± 0,5	0,8 ± 0,5	60 ± 2	60 ± 7	7,1 ± 0,4	7 ± 2	0,9 ± 0,6	1 ± 1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,4 ± 0,5	75 ± 3	102 ± 1	114 ± 14	672 ± 4	718 ± 81	19 ± 2	22 ± 5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,2 ± 0,5	25 ± 1	397 ± 1	355 ± 18	1378 ± 24	1340 ± 140	260 ± 2	250
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71 ± 2	60 ± 3	649 ± 6	520 ± 23	2200 ± 20	2230 ± 200	300 ± 3	240
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0 ± 0,2	7,8 ± 0,5	60 ± 4	54 ± 4	238 ± 12	223 ± 20	26 ± 1	N.A.
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32 ± 5	29 ± 2	169 ± 3	163 ± 7	704 ± 10	670 ± 120	55 ± 2	48 ± 9
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0 ± 0,3	9,0 ± 0,4	24,7 ± 0,5	22 ± 1	107 ± 3	109 ± 20	6,1 ± 0,2	5
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15 ± 0,03	0,12 ± 0,02	4,1 ± 0,1	4,4 ± 0,3	21 ± 4	17 ± 2	1,5 ± 0,5	1,2 ± 0,3
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8 ± 0,3	9,5 ± 0,8	20 ± 3	20 ± 2	104 ± 3	105 ± 18	8,3 ± 0,4	N.A.
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	2,4 ± 0,3	1,9 ± 0,2	3,2 ± 0,1	3,0 ± 0,3	20,0 ± 0,5	18 ± 3	0,7 ± 0,2	0,7
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4 ± 0,4	12 ± 1	19,9 ± 0,2	18,5 ± 1,4	116 ± 2	118 ± 28	4 ± 1	N.A.
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3 ± 0,2	2,9 ± 0,3	5,0 ± 0,1	4,1 ± 0,5	26,7 ± 1	29,5 ± 0,9	0,9 ± 0,2	N.A.
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0 ± 0,2	8,0 ± 0,4	10,7 ± 0,3	11 ± 1	67,7 ± 0,3	68 ± 22	3,1 ± 0,5	N.A.
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,30 ± 0,04	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,2	13,6 ± 0,5	12 ± 1	0,5 ± 0,4	N.A.
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3 ± 0,4	8 ± 1	12,2 ± 0,2	12 ± 2	66 ± 2	62	4 ± 1	3
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23 ± 0,05	1,1 ± 0,2	1,5 ± 0,4	1,8 ± 0,2	8,4 ± 0,2	8 ± 2	0,6 ± 0,1	0,4
Th	87 ± 4	87 ± 8	64 ± 15	50 ± 6	1070 ± 14	1003 ± 83	70 ± 6	66 ± 8
U	18,7 ± 0,6	18 ± 1	10,8 ± 0,2	9 ± 2	630 ± 21	650 ± 55	20 ± 3	14

N.A. – Non analysé

### 4.3 Conclusions

La digestion complète des ETR est une tâche difficile compte tenu de leur caractère réfractaire. De plus, le fait qu'ils soient présents à de faibles concentrations dans les minerais augmente l'importance de la digestion complète de l'échantillon. Dans ce mémoire, il a été démontré que la méthode de digestion sur plaque chauffante ne permet pas de digérer tous les minéraux porteurs d'ETR présents dans les standards de références. D'autre part, la digestion par micro-ondes et la digestion par fusion boratée sont toutes les deux appropriées pour la dissolution des minéraux, bien que la fusion ait été jugée comme la technique de dissolution la plus efficace et la plus rapide pour les minerais.

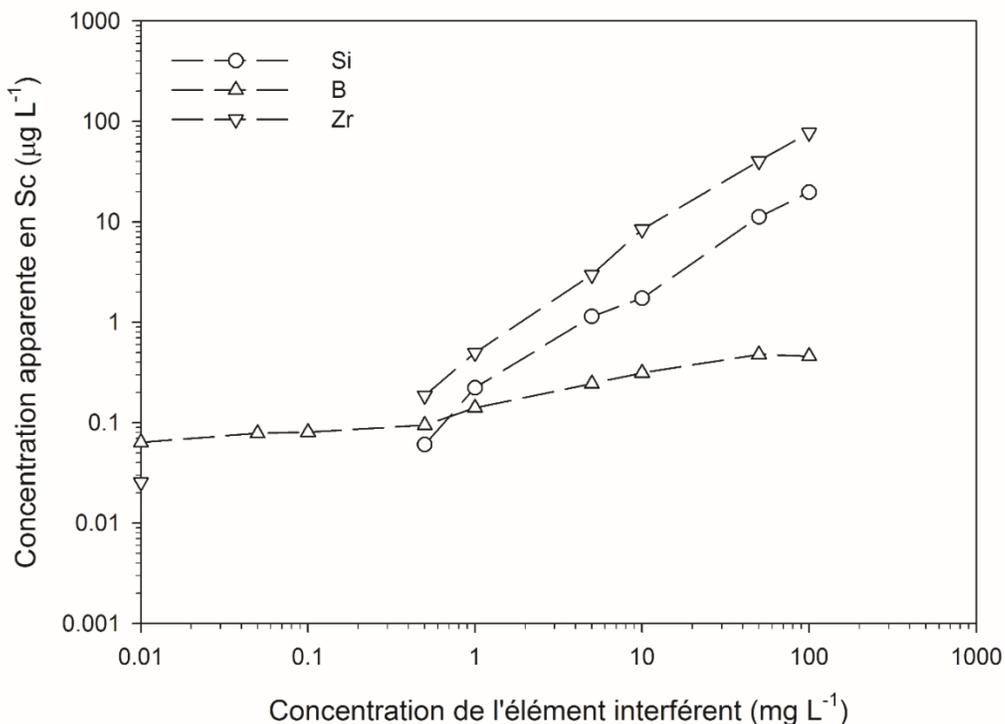
Alors que les mesures par NAA fournissent des résultats avec une préparation minimale de l'échantillon, à l'exclusion de l'irradiation, la méthode ne convient pas à toutes les terres rares et la méthode manque de sensibilité. Du côté de la spectroscopie, le MP-AES montre qu'il est aussi précis que l'ICP-OES, même s'il n'est pas possible de détecter tous les ETR lourds présents en de faibles concentrations dû sa faible sensibilité. Il en va de même pour l'ICP-OES. Même si cette dernière technique montre une meilleure limite de détection que le MP-AES, il ne peut analyser les ETR lourds qui sont présents dans des concentrations inférieures au  $\mu\text{g/L}$ . L'ICP-MS/MS, cependant, a montré une grande sensibilité, de la précision et des limites de détection basses. De plus, le faible bruit de fond est mieux adapté à la mesure des ETR lourds. Toutefois, des interférences spectrales entre le scandium et la silice étaient présentes avec cette technique de spectrométrie.

## Chapitre 5. Élimination des interférences pour l'analyse du scandium

Ce chapitre décrit une nouvelle méthode pour la détermination précise de la quantité de scandium dans des minéraux silicatés. La méthode est basée sur l'utilisation de l'ICP-MS/MS avec une configuration en tandem qui permet de nouvelles configurations de filtrage de masses à l'aide d'un gaz réactionnel, réduisant ainsi les interférences polyatomiques lors de la détermination du Sc dans des matrices minérales.

### 5.1 Identification des principaux interférents

Afin d'évaluer les performances de spectrométrie de masse de l'ICP-MS/MS pour l'élimination des interférences à  $m/z = 45$  provenant d'éléments parasites (ex. Si, B, F, Li, Zr, Ca, HNO<sub>3</sub>) suite à la dissolution complète d'un échantillon minéral, la fusion boratée a été étudiée en l'absence du système de filtration du premier quadripôle et des gaz de réaction/collision dans le système de réaction octopôle (SRO). Cette configuration est équivalente à un instrument ayant un quadripôle unique. Un signal apparent à  $m/z = 45$  a été observé en présence de Si, B et Zr. Ces résultats sont montrés à la figure 5.1. La formation de  ${}^7\text{Li}{}^{38}\text{Ar}^+$  et  ${}^1\text{H}{}^{44}\text{Ca}^+$  n'a pas été observée à des concentrations allant jusqu'à 25 et 30 mg/L, respectivement. Il est à noter que ces niveaux sont équivalents à la quantité de lithium présent dans 3 g de fondant ou un minéral composé de calcium uniquement après une dilution appropriée. La présence de fluorure allant jusqu'à 100 mg/L ainsi que le HNO<sub>3</sub> (à une teneur maximale de 3 M) n'a pas produit un signal statistiquement différent du bruit de fond instrumental.



**Figure 5.1 Impact des ions interférents sur le signal apparent du Sc à  $m/z = 45$**

Selon les résultats de la figure 5.1, la présence d'ions zirconium et silicium à des concentrations allant jusqu'à 1 mg/L peut créer un signal apparent de scandium environ 1000 fois plus faible. Le signal apparent généré par le bore en présence de HCl 4%, bien que quantifiable, n'a jamais dépassé le 1 µg/L avec la plage de concentrations testées. Basée sur la procédure de fusion utilisée, la concentration la plus élevée atteignable en bore s'élève à 65 mg/L, ce qui a généré un signal apparent d'environ 0,5 µg/L. Afin de déterminer si certaines des configurations de filtration de masse en utilisant les gaz collisionnels/réactionnels pourraient réduire l'impact spectral de ces éléments, principalement Si, B, et Zr, l'optimisation de certains paramètres ICP-MS/MS a été réalisée. Il a été récemment démontré que cette approche était appropriée pour la détermination de  $^{32}\text{S}$  et de  $^{31}\text{P}$  par ICP-MS/MS.<sup>74</sup>

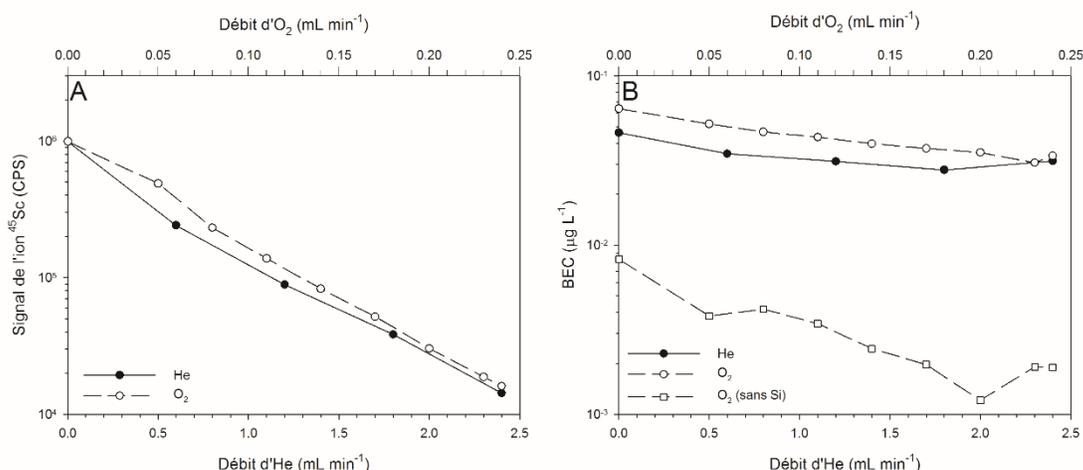
## 5.2 Optimisation des conditions de l'ICP-MS/MS

Cotta et Enzweiler<sup>75</sup> ont récemment tenté d'éliminer la présence d'ions interférents à un  $m/z = 45$  provenant d'oxydes et d'hydroxydes de Si (ex.  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{28}\text{Si}^{17}\text{O}^+$ ,  $^{28}\text{Si}^{1}\text{H}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{28}\text{Si}^{1}\text{H}_3^{14}\text{N}^+$ ) par l'utilisation d'une cellule collisionnelle remplie avec du  $\text{H}_2$  dilué dans de l'hélium (7 % v/v; 3,5 - 4 mL/min). Alors qu'ils ont réussi à réduire le signal généré par ces ions interférents par un facteur d'environ 3, ils ont noté que, en contraste avec les autres masses interférentes évaluées tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}_2\text{H}$ , les chevauchements à  $m/z = 45$  ne sont pas correctement éliminés à ces conditions et, par conséquent, des corrections mathématiques supplémentaires sont nécessaires. En outre, la présence de  $\text{H}_2$  dans la cellule réactionnelle favorise la formation de  $^{44}\text{Ca}^1\text{H}^+$ .<sup>76,77</sup>

Le développement d'un ICP-MS à quadripôle en tandem équipé d'une cellule de collision/réaction permet d'étudier de nouvelles stratégies pour remédier aux interférences polyatomiques. Deux gaz ( $\text{He}$  et  $\text{O}_2$ ) et deux configurations instrumentales (MS/MS et MS/MS avec un déplacement de masse) ont donc été choisis pour déterminer la meilleure combinaison permettant la mesure juste du scandium. Initialement, le signal du  $^{45}\text{Sc}$  et de la concentration équivalente du bruit de fond (*BEC* ou *Background Equivalent Concentration* c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine sur la courbe d'étalonnage) ont été déterminés en utilisant  $\text{He}$  et  $\text{O}_2$  comme gaz de collision/réaction (figure 5.2). L'expérience a été réalisée initialement en mode MS/MS où tous les ions de rapports  $m/z$  différents de 45, sont rejetés par le premier quadripôle. Ceux ayant franchi avec succès la première séparation sont introduits dans le système de réaction de l'octopole (SRO). Comme le gaz  $\text{He}$  est connu pour induire des dissociations des ions polyatomiques via des collisions,<sup>78</sup> il devait permettre de scinder les ions polyatomiques formés de Si pour produire des ions élémentaires et des espèces neutres, permettant ainsi la mesure adéquate du  $^{45}\text{Sc}$ . Dans le cas de l' $\text{O}_2$ , l'hypothèse était que des ions  $\text{SiO}_x(\text{H})_y^+$  seraient formés préférentiellement aux ions  $\text{ScO}^+$ , réduisant ainsi l'impact de Si à  $m/z = 45$ .

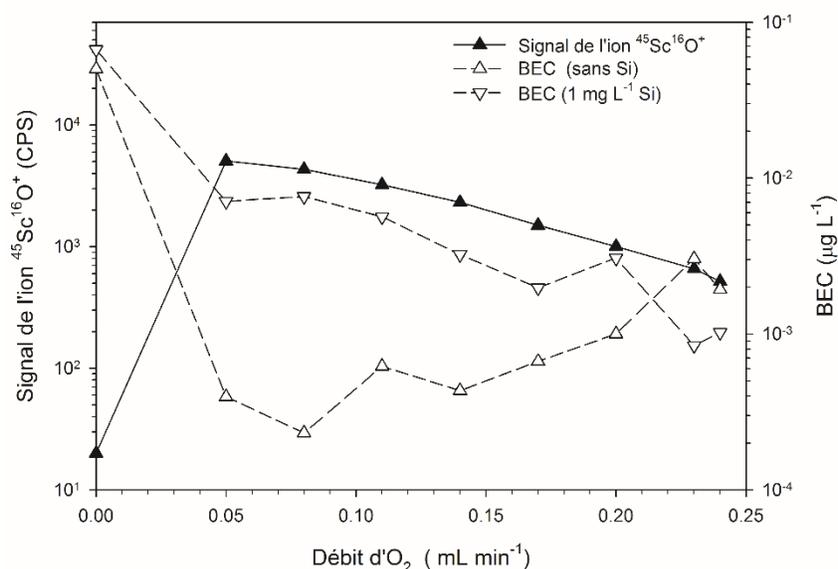
Basée sur les données présentées à la figure 5.2, on peut voir que la présence des deux gaz dans l'octopôle conduit à une diminution relativement comparable du signal de Sc. Lorsque l'on compare les valeurs BEC en présence de 1 mg/L de Si comme un ion interférant dans

la matrice, les deux gaz ont montré une légère diminution de la valeur BEC en fonction de l'augmentation du débit de gaz. Les débits de gaz optimaux trouvés sont de l'ordre de 1 à 2,5 et 0,20-0,25 mL/min pour He et O<sub>2</sub>, respectivement. Afin de démontrer que la présence de Si est contributive aux valeurs élevées du BEC, l'expérience a été répétée pour le système purgé à l'oxygène, mais à l'aide d'une solution d'acide nitrique diluée (4%) exempte de trace de Si (figure. 5.2). Les résultats obtenus montrent clairement qu'une valeur de BEC nettement inférieure (jusqu'à environ 10 ng/L) peut être obtenue en absence de Si lorsque 0,2 mL/min d'O<sub>2</sub> sont injectés dans le SRO. Ainsi, en l'absence de conditions optimales dans le SRO pour la réduction des interférences à base de Si dans la détection du Sc, une séparation chimique préalable entre Si et Sc peut être obligatoire.



**Figure 5.2. Impact de l'hélium et de l'oxygène en tant que gaz de collision/réaction dans les SRO sur A) le signal de <sup>45</sup>Sc et B) la concentration de fond équivalent (BEC) en mode MS/MS (45→45) en présence de 1 mg/L Si.**

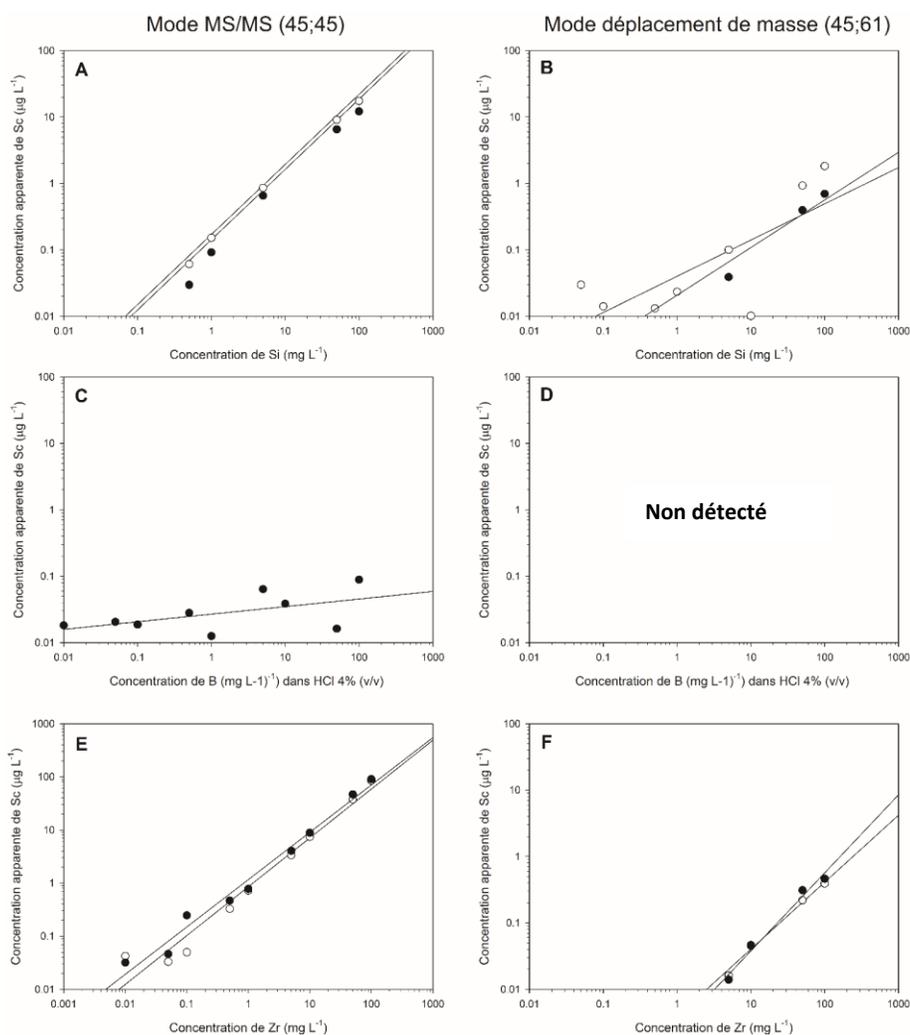
La même expérience a été reproduite, mais cette fois en mode MS/MS avec déplacement de masse, où le premier quadripôle agit comme un filtre de masse pour  $m/z = 45$  alors que le second (situé après le SRO) filtre les  $m/z = 61$  (figure 5.3). Comme la réaction de l'ion d'intérêt avec l'O<sub>2</sub> est obligatoire pour que le déplacement de masse se produise, l'impact de la présence de l'hélium dans la SRO n'a pas été évalué.



**Figure 5.3. Impact de l'oxygène en tant que gaz de collision/réaction dans les SRO sur la concentration de fond équivalent (BEC) en mode MS/MS (45→61) en présence et absence de 1 mg/L Si.**

En l'absence d'oxygène moléculaire dans le SRO, peu de signal a été enregistré à  $m/z = 61$  ( $^{25}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$ ). En raison de la sensibilité limitée des ions pour ce mode d'analyse, des valeurs élevées de BEC (environ  $0,05 \mu\text{g/L}$ ) ont été calculées à la fois en présence et en l'absence de Si. L'introduction d' $\text{O}_2$  dans le SRO a un effet drastique sur le signal de l'ion  $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$  généré et sur les valeurs du BEC, qui diminuent jusqu'à  $0,0002$  et  $0,001 \mu\text{g/L}$  en absence et en présence de Si, respectivement. Fait intéressant, les valeurs les plus basses du BEC, en absence et en présence de Si, n'ont pas été atteintes au même débit d' $\text{O}_2$ . En absence de Si, un débit de  $0,05 \text{ mL/min}$  a démontré les conditions optimales, tandis que des débits de l'ordre de  $0,17$  à  $0,25 \text{ mL/min}$  semblent être mieux adaptés pour la détection et la quantification du Sc en présence d'interférences polyatomiques à base de Si. Cependant, la variation du BEC dans cette plage de débits d' $\text{O}_2$  résulte essentiellement des variations du bruit de fond de l'ordre d'un coup par seconde (CPS). Pour cette raison, le débit d' $\text{O}_2$  minimal à laquelle la valeur du BEC est  $3 \text{ ng/L}$  est atteinte, soit  $0,17 \text{ mL/min}$ , a été choisi pour les prochaines expériences.

Afin de déterminer si ces conditions de SRO pourraient être optimales pour l'élimination de l'ensemble des interférences polyatomiques détectées précédemment, le mode MS/MS et le mode de MS/MS avec déplacement de masse ont été validés aux deux débits d'O<sub>2</sub> précédemment trouvés, soit 0,05 et 0,17 mL/min. Les résultats sont présentés à la figure 5.4.



**Figure 5.4 Signal apparent de Sc en MS/MS (A, C, E) et en MS/MS en mode déplacement de masse (B, D, F) pour différentes concentrations de Si, B (HCl 4%) et Zr. Les cercles vides et pleins représentent le débit d'O<sub>2</sub> dans le SRO à 0,05 et 0,17 mL/min, respectivement.**

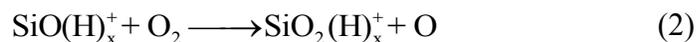
Les résultats de la figure 5.4 permettent de tirer deux conclusions. Tout d'abord, le mode MS/MS avec déplacement de masse donne lieu à un signal apparent de Sc beaucoup plus

faible que le mode MS/MS, soit 10 fois moindre pour Si et B et 100 fois moindre pour Zr. Cette amélioration pour le Zr peut être expliquée par la nécessité de former  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}_2^{2+}$  afin de générer un signal à  $m/z = 61$  en mode déplacement de masse alors que  $^{90}\text{Zr}^{2+}$  est suffisant pour générer un signal à  $m/z = 45$  en mode MS/MS. De plus, la formation de cette espèce nécessite la coordination des deux atomes d'oxygène composant l'oxygène moléculaire, un processus chimiquement non favorisé. La seconde conclusion est que, pour les interférences provenant de Si dans les deux modes MS/MS testés, un débit d' $\text{O}_2$  égal à 0,17 mL/min est plus efficace pour réduire les interférences polyatomiques que celui à 0,05 mL/min. Cependant l'effet de ce paramètre est moins important que le choix de la configuration MS/MS. Dans le cas du Zr, de légères différences ont été observées si des débits d' $\text{O}_2$  de 0,05 ou 0,17 mL/min sont utilisés. Le reste du processus d'optimisation a donc été réalisé à un débit d' $\text{O}_2$  dans le SRO à 0,17 mL/min et en utilisant le mode MS/MS avec déplacement de masse (45; 61).

Bien que les résultats présentés précédemment démontrent que le transfert de l'atome O pour tout ion élémentaire ( $X^+$ ) soit possible via le mécanisme suivant :



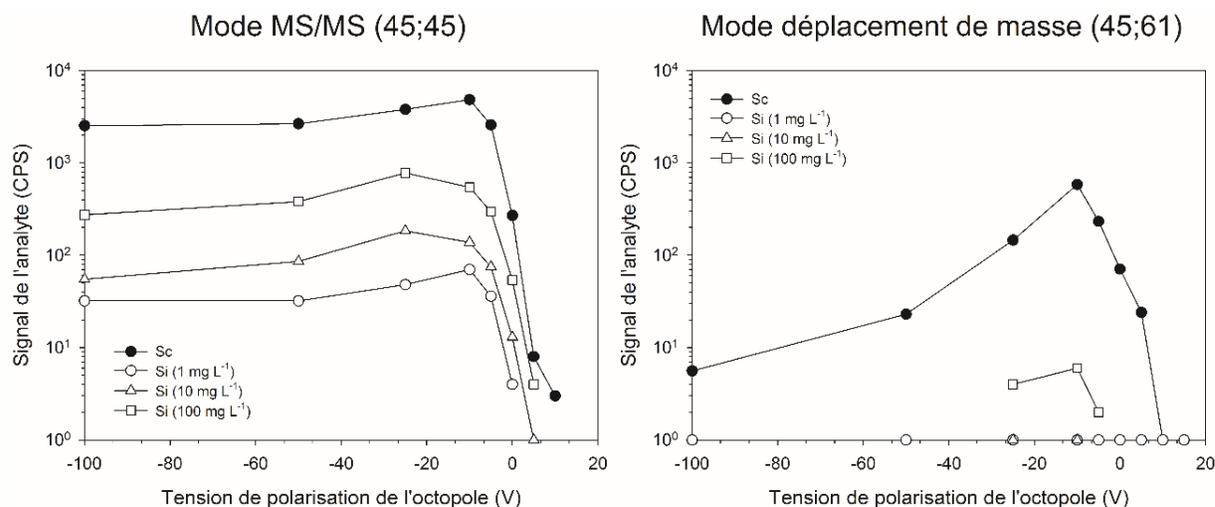
Le fait que la formation de  $\text{SiO}^+$  soit endothermique, tel que démontré par Murad,<sup>79</sup> mais que la mesure de cet ion ait néanmoins été faite indique que cette espèce est probablement formée à l'intérieur du plasma, et ce, bien avant son entrée dans le SRO. Expérimentalement, la réaction suivante a également été observée (Figure 5.4B):



Sur la base des données fournies par Murad, cette réaction serait endothermique dans les conditions d'opération du SRO et ne devrait donc pas se produire. Sa présence indique donc que l'énergie cinétique des ions de réaction (dans ce cas  $\text{SiO}^+$ ) est impliquée et compense pour les paramètres thermodynamiquement défavorables. Par conséquent, il est légitime de s'interroger sur la possibilité de réduire la production de  $\text{SiO}_2^+$  en réglant la polarisation de l'octopôle ( $V_{\text{oct}}$ ), un paramètre qui contrôle l'accélération des ions lors de leur passage dans le SRO. En faisant varier  $V_{\text{oct}}$  de -5 à -20 V, les chercheurs d'Agilent Technologies ont pu favoriser, ou empêcher, la formation de réactions endothermiques de

$\text{CrO}^+$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{MnO}^+$ ,  $\text{NiO}^+$ ,  $\text{CuO}^+$  et  $\text{ZnO}^+$ .<sup>80</sup> Par conséquent, il est intéressant d'établir si ce paramètre pourrait permettre de distinguer les interférences à base de Si et le Sc à un  $m/z = 45$  ou 61.

Afin de valider cette hypothèse, le voltage de polarisation de l'octopôle a été varié entre -100 à 10 V et l'effet généré par cette modification a été mesuré pour le signal de Si et celui de Sc.



**Figure 5.5 Signal en fonction de la tension de polarisation pour l'octopôle pour les espèces à base de Si et de Sc en présence d'un débit d' $\text{O}_2$  de 0,17 mL/min dans le SRO**

Il peut être observé à la figure 5.5 que les meilleures conditions de  $V_{\text{oct}}$  pour former  $\text{ScO}^+$  sont atteintes à environ -10 V tant en mode MS/MS qu'en mode MS/MS avec déplacement de masse. À des valeurs de  $V_{\text{oct}}$  plus négatives, la formation  $\text{ScO}^+$  est considérablement réduite, ce qui suggère que les ions  $\text{Sc}^+$  sont trop accélérés pour réagir correctement avec les molécules d' $\text{O}_2$ . À des valeurs de  $V_{\text{oct}}$  positives, les ions  $\text{Sc}^+$  ions voyagent lentement, formant ainsi de nouvelles espèces ou étant trop lents pour atteindre la fin du SRO, et finalement le détecteur. Comme indiqué dans la figure 5.5, le  $V_{\text{oct}}$  a peu d'effet sur les interférences à base de Si en mode MS/MS avec déplacement de masse puisqu'elles ne sont pas détectées de manière significative à une concentration de Si de 10 mg/L. En comparaison, un signal significatif est observé en mode MS/MS, même lorsque la concentration de Si est aussi faible que 1 mg/L. Bien qu'à cette concentration, le signal apparent de Sc dû à l'interférence de Si soit observé à  $V_{\text{oct}} = -10$  V, il a été observé à un

voltage beaucoup plus faible ( $V_{\text{oct}} = -25 \text{ V}$ ) lorsque les concentrations en Si sont plus élevées. Ceci suggère que l'optimisation minutieuse de ce paramètre pourrait réduire le bruit de fond causé par Si à  $m/z = 45$  en mode MS/MS. En mode MS/MS avec déplacement de masse, un signal est finalement détecté à  $m/z = 61$  lorsque la concentration de Si atteint 100 mg/L. Pour cette configuration MS/MS, la sensibilité maximale a été observée à  $V_{\text{oct}} = -10 \text{ V}$ . Comme la différence entre les interférences causées par Si et le signal Sc est beaucoup plus grande en mode MS/MS avec déplacement de masse, les expériences suivantes ont été réalisées dans cette configuration avec une valeur  $V_{\text{oct}} = -10 \text{ V}$ .

### 5.3 Effets du polyéthylène glycol (PEG)

Comme le montre la figure 5.4B, les interférences causées par le silicium sont difficiles à éliminer, surtout à de grandes concentrations, même lorsque le mode MS/MS avec déplacement de masse est utilisé. La possibilité de modifier la concentration de Si par l'intermédiaire d'une préparation d'échantillons simple a donc été tentée en utilisant une procédure proposée par Gagné *et coll.*<sup>59</sup> pour l'élimination des silicates dissouts après fusion boratée d'échantillons de matières fécales à l'aide de polyéthylène glycol (PEG-6000). Le tableau 5.1 présente la concentration apparente de Sc résultant de la présence de Si avant et après un traitement des échantillons avec du PEG-6000. Le traitement avec du PEG-6000 est efficace pour diminuer jusqu'à 41% la présence d'un signal apparent de Sc à une concentration supérieure à 1 500 mg/L de Si. Il convient de noter, cependant, que le traitement n'a pas d'effet sur la concentration de silice en dessous de 750 mg/L. Cela pourrait être le résultat d'une mauvaise co-précipitation entre la silice et le PEG-6000. Il faut noter que dans les conditions de préparation des échantillons mentionnées dans le chapitre 3, la dissolution de 0,3 g de  $\text{SiO}_2$  se traduit par une concentration finale en Si en solution de l'ordre de 150 mg/L. Des essais ont été également effectués pour déterminer si le Sc aurait pu être précipité par le PEG-6000, ce qui aurait été contradictoire avec la prémisse du projet. Heureusement, un tel mécanisme n'a pas été observé.

**Tableau 5.1 Impact du polyéthylène glycol 6000 (PEG-6000) sur la mesure du scandium en mode MS/MS avec déplacement de masse et avec O<sub>2</sub> comme gaz réactionnel**

Concentration Si (mg/L)	Sans PEG-6000	Avec PEG-6000
	Concentration apparente Sc (µg/L)	Concentration apparente Sc (µg/L)
300	0,4 ± 0,3	0,6 ± 0,3
750	1,7 ± 0,6	2,0 ± 1,5
1 500	4,1 ± 0,6	2,7 ± 1,0
2 250	7,0 ± 0,7	4,1 ± 0,2
3 000	10,6 ± 0,7	6,7 ± 0,3

#### **5.4 Comparaison de différentes approches analytiques pour la mesure de Sc dans des échantillons de minéraux**

Afin de valider ou non si l'utilisation de l'ICP-MS/MS pouvait améliorer la détection du Sc dans des matrices contenant Si, l'activation neutronique, l'ICP-OES et l'ICP-MS/MS dans différentes configurations, ainsi que l'utilisation du PEG-6000 ont toutes été évalués pour divers matériaux de référence certifiés. Les résultats sont montrés au tableau 5.2. Lorsque le contenu en Sc est élevé (BX-N et OKA-2) et le contenu en Si est faible (<15%), l'ICP-OES semble être capable de quantifier correctement le Sc. Cependant, même à ces niveaux de Si, les interférences sont présentes dans l'ICP-MS et l'ICP-MS/MS sans O<sub>2</sub>. Lorsque l'O<sub>2</sub> est ajouté comme un gaz réactionnel, les valeurs de Sc calculées se retrouvent à l'intérieur de la plage des valeurs attendues (en considérant l'incertitude). Lorsque le contenu en Sc est faible (moins de 7 mg/kg dans le solide) et la teneur en Si est élevée (> 50%), l'ICP-OES n'est plus en mesure de fournir des concentrations en Sc précises. De même, l'ICP-MS et l'ICP-MS/MS ne permettent pas de quantifier précisément la concentration en Sc lorsqu'elle est inférieure à 1 mg/L. Bien que la présence d'O<sub>2</sub> dans le SRO améliore la quantification par rapport aux autres configurations de l'ICP-MS mentionnées ci-dessus, la surestimation est encore observée. La combinaison de PEG-6000 et d'O<sub>2</sub> donne des résultats significativement plus précis, à l'exception de GH, qui est composé à plus de 75% de silice et contient environ 0,8 mg/kg de Sc. Pour cet échantillon, uniquement, le contenu en Sc est surestimé d'un facteur de 2,4, qui est néanmoins une amélioration par rapport aux valeurs rapportées pour O<sub>2</sub> seulement.

**Tableau 5.2 Concentration en Sc dans divers minéraux de références utilisant diverses approches analytiques (n = 3)**

Matériaux de références	Contenu en Si (%) <sup>81</sup>	Concentration en Sc (mg/kg)						Valeurs attendue <sup>79</sup>
		NAA	ICP-OES	ICP-MS	ICP-MS/MS sans gaz	ICP-MS/MS O <sub>2</sub> <sup>†</sup>	ICP-MS/MS avec PEG et O <sub>2</sub> <sup>†</sup>	
BX-N	7,40	62 ± 2	65 ± 3	76 ± 5	70 ± 3	61 ± 6	60 ± 2	60 ± 7
OKA-2	14,72	64 ± 7	40 ± 1	87 ± 6	63 ± 4	48 ± 5	37 ± 3	40 ± 10
NIM-L	52,40	0,17±0,02	4,3 ± 0,2	35 ± 6	25 ± 3	1,6 ± 0,6	0,9 ± 0,6	1 ± 1
SY-3	59,68	6,35±0,04	17 ± 1	29 ± 3	27 ± 2	11,4 ± 0,7	7,1 ± 0,4	7 ± 2
GH	75,80	0,78±0,01	6 ± 1	33 ± 2	33 ± 3	4,1 ± 0,3	1,9 ± 0,5	0,8 ± 0,5

† mode MS/MS avec déplacement de masse (45;61)

## 5.5 Conclusions

Une nouvelle méthode permettant la détermination précise du Sc dans plusieurs échantillons de minerais par ICP-MS/MS a été développée. Différents gaz de réaction (He et O<sub>2</sub>) ont été évalués pour la suppression d'interférences et ont montré que des résultats précis peuvent être obtenus pour la détermination de l'ion Sc<sup>+</sup> avec de l'O<sub>2</sub> comme gaz de réaction, à la masse  $m/z$  correspondante de l'ion ScO<sup>+</sup>. Le contrôle de la chimie de la cellule de réaction (débit de gaz) pendant le fonctionnement de l'instrument dans le mode de déplacement de masse a considérablement amélioré la suppression des interférences. L'impact de la puissance de l'octopôle sur la discrimination entre les ions de Si et de Sc à  $m/z = 61$  a également été démontré.

Le procédé mis au point a été utilisé avec succès pour la détermination de la concentration en Sc dans divers matériaux de référence avec diverses concentrations de Si. Bien que la détermination du Sc dans les échantillons soit une tâche difficile avec un MS/MS pour les minéraux à haute teneur en Si, la limite de détection de la méthode est suffisamment basse pour obtenir des résultats précis dans l'ordre du mg/kg.

Parce qu'elle ne comprend pas une préparation de l'échantillon préalable à l'analyse, cette méthode est une alternative plus rapide, plus simple et plus sensible que l'ICP-OES et le NAA. Enfin, cette stratégie analytique et instrumentale permet la bonne quantification du Sc dans des échantillons de minéraux par spectrométrie de masse dans le cadre de travaux de prospection géologique pour le scandium.

## Chapitre 6. Conclusion

### 6.1 Retour sur les objectifs

Au cours de ces travaux de maîtrise, une méthode de digestion afin d'obtenir des solutions d'ETR homogènes pour un dosage par spectroscopie ou par spectrométrie a d'abord été développée. Parmi les trois techniques étudiées (digestion acide sur plaque chauffante, digestion micro-ondes et digestion par fusion boratée), la digestion par fusion boratée s'est révélée être une technique rapide pour mettre en solution le minerai, soit moins de 15 min. De plus, l'efficacité avec laquelle la fusion met en solution tout le minerai et la polyvalence de la technique à digérer n'importe quel type d'échantillon minéral en fait un choix de prédilection.

Ensuite, il a été possible de comparer, en termes de performances analytiques, quatre techniques de dosage usuelles (NAA, MP-AES, ICP-OES et ICP-MS/MS) pour la quantification des ETR, et de déterminer que l'ICP-MS/MS permettait d'analyser les faibles concentrations d'ETR présentes dans les minerais étudiés. En effet, avec des limites de détection de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ , cet appareil est capable de détecter les plus infimes traces d'ETR. Également, l'exactitude des mesures et leur répétabilité font de l'ICP-MS/MS une méthode d'analyse robuste et fiable.

Lors des travaux comparatifs ayant trait aux méthodes d'analyse, il a été possible d'observer des écarts systématiques entre les teneurs en scandium de certains matériaux de référence certifiés et les résultats obtenus par ICP-MS/MS. Le problème causé par une trop grande quantité de  $\text{SiO}_2$  provoquant des interférences massiques à  $m/z = 45$ , a été résolu grâce à un ajout d'oxygène post-plasma dans la cellule réactionnelle. Cette solution pour réduire les interférences n'avait jamais été répertoriée dans la littérature avant ces présents travaux.

Bref, grâce à l'utilisation de la fusion boratée pour les échantillons solides et de l'ICP-MS/MS pour l'analyse des solutions, il est maintenant possible d'analyser les seize ETR,

ainsi que le thorium et l'uranium, dans n'importe quels minerais, et ce, précisément, rapidement et avec exactitude.

## 6.2 Perspectives

Une nouvelle technique est maintenant disponible pour digérer et analyser l'ensemble des ETR de façon juste et précise. Elle n'est toutefois pas à son plein potentiel. Il serait possible d'éliminer l'analyse en phase liquide en utilisant plutôt l'ablation laser.<sup>82,83,84</sup> Cette technique d'introduction ne requiert que très peu de préparation d'échantillon, puisqu'elle se fait sur un échantillon solide, est relativement simple et permet le couplage à un ICP-MS (LA-ICP-MS). Toutefois, plusieurs problèmes analytiques se posent en lien avec cette stratégie. Tout d'abord, des interférences spécifiques au LA-ICP-MS se produisent dans la cellule d'ablation, en raison de phénomènes physiques liés à la taille des particules, tels que l'efficacité du transport, qui est également affecté par le gaz porteur utilisé, ainsi que le fractionnement élémentaire, entraînant des différences dans la composition de l'échantillon à l'état solide et dans les phases gazeuses.<sup>85,86</sup> Ensuite, les échantillons de minerais sont très rarement homogènes, même lorsque pulvérisés à une taille sous 20  $\mu\text{m}$ . De ce fait, il n'est pas possible de s'assurer de la représentativité des résultats et il peut y avoir des erreurs d'échantillonnage. De plus, la courbe de calibration pour déterminer les concentrations doit avoir la même composition chimique que le minerai étudié, ce qui est également un aspect problématique pour les raisons d'homogénéité décrites plus haut. L'élimination de la mise en solution n'est donc peut-être pas la meilleure stratégie alternative.

Puisque la digestion par fusion boratée utilise beaucoup de métaborate de lithium, c'est une matrice très chargée en  $\text{Li}^+$  et  $\text{B}^-$  qui est introduite directement à l'ICP-MS/MS. Pour éviter de salir et d'endommager l'appareil plus que nécessaire avec des concentrations en sels très importantes, les solutions doivent être diluées à des facteurs allant jusqu'à 1 : 1000 sinon des effets de matrices peuvent être encourus.<sup>87</sup> Ainsi, pour compenser cette dilution qui est nécessaire, il est impératif d'utiliser des techniques d'analyse très sensibles, qui ne sont pas disponibles dans l'ensemble des laboratoires analytiques. L'utilisation de résines pour réduire la charge en sels des échantillons ou encore extraire les ETR serait donc des

alternatives intéressantes. Ce faisant, il y aurait également préconcentration des éléments d'intérêt ce qui mènerait vers des facteurs de dilution plus faible, et donc l'utilisation de techniques d'analyse ayant des sensibilités plus faibles, comme le MP-AES et l'ICP-OES. L'inconvénient majeur à utiliser des résines est associé à leurs coûts élevés, leurs réutilisabilités limitées et le risque de contaminations croisées. Le développement de nouvelles résines pour extraire efficacement et à faible prix les ETR serait donc un projet innovateur. Des travaux en ce sens par plusieurs groupes de recherche démontrent l'intérêt potentiel de ce type de résines.<sup>88,89</sup>

La méthode d'analyse utilisée dans les présents travaux, l'ICP-MS/MS, est extrêmement performante, malgré les nombreuses interférences provenant de la matrice minérale ou de la méthode de digestion. De plus, comme sa plage de linéarité est très large, il est possible d'analyser la vaste distribution des ETR dans les minéraux, allant du mg au ng. Avec ce type d'appareil, il est toutefois possible d'ajouter un gaz pour éliminer ces interférents, tel que démontré dans les chapitres précédents. Cependant, une baisse du signal, donc de sensibilité, est observée, ce qui n'est guère souhaité. Ainsi, en utilisant, ici encore, préalablement les résines pour exclure les éléments non désirés et préconcentrer les ETR, l'ajout de gaz n'aurait pas lieu d'être et il n'y aurait pas de perte de sensibilité.

En résumé, bien que d'autres tests pour améliorer le procédé de digestion et d'analyse soient encore nécessaires, ce mémoire a contribué de façon non négligeable à enrichir la littérature sur les méthodes de dosage des ETR dans des matrices minérales.

## Références

- 1 Jordens, A., Ying, P.C., Waters, K.E. *Miner. Eng.* 41 (2013) 97.
- 2 C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Int. Mater. Rev.* 37 (1992) 197.
- 3 Taylor, S.R. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 28 (1964) 1273.
- 4 Elliot, R. *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, New York, Springer, 1972, 420 p.
- 5 Zawisza, B., Pytlakowska, K., Feist, B., Polowniak, M., Kita, A., Sitko, R. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 2373.
- 6 Fassel, V. A., Mossotti, V.G. *Anal. Chem.* 35 (1963) 252-253.
- 7 Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, 2005, 484 p.
- 8 Humphries, M. *Rare Earth Elements: The global Supply Chain*, CRS Report for Congress, 2013, 31 p.
- 9 Liu, Y., Cao Y., Huang, Li., Go, M., Pan, H. *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 675-686.
- 10 Marchi, J., Morais, D.S., Schneder, J., Bressiani, J.C., Bressiani, A.H.A. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 863-868.
- 11 Xiaoning, W., Zhen, Z., Chunming, X., Aijun, D., Li, Z., Guiyan, J. *J. Rare Earth* 25 (2007) 321-328.
- 12 Chen, Z. *J. Rare Earth* 29 (2011) 1-6.
- 13 Revel, G. Ayrault, S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244 (2000) 73-80.
- 14 Tyler, G. *Plant and Soil* 267 (2004) 191.
- 15 Kanazawa, Y., Kamitani, M., *J. Alloy. Compd.* 408-412 (2006) 1339-1343.
- 16 Zhu, Z., Pranolo, Y., Cheng, C.Y. *Miner. Eng.* 77 (2015) 185-196.
- 17 Chao, T.T., Sanzolone, R.F. *J. Geochem. Explor.* 44 (1992) 65.
- 18 McQuaker, N.R., Brown, D.F., Kluckner, P.D. *Anal. Chem.* 51 (1979) 1082.
- 19 Uchida, H., Uchida, T., Lida, C. *Anal. Chim. Acta* 116 (1980) 433.
- 20 Liang, Q., Jing, H., Grgoire, D.C. *Talanta* 51 (2000) 507.
- 21 Karstensen, K.H., Lund, W. *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 357.
- 22 Lamothe, P.J., Fries, T.L., Consul, J. *J. Anal. Chem.* 58 (1986) 1881.
- 23 Matusiewicz, H., Strugeon, R.E., Berman, S.S. *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 323.
- 24 Kemp, A.J., Brown, C.J. *Analyst* 115 (1990) 1197.
- 25 Totland, M.M., Jarvis, I., Jarvis, K.E. *Chem. Geol.* 124 (1995) 21.
- 26 Burman, J.O., Ponter, C., Bostrom, K. *Anal. Chem.* 50 (1978) 679.
- 27 Bankston, D.C., Humphris, S.E., Thompson, G. *Anal. Chem.* 51 (1979) 1218.
- 28 Jarvis, K.E. *Chem. Geol.* 83 (1990) 89.
- 29 Totland, M.M., Jarvis, I., Jarvis, K.E. *Chem. Geol.* 95 (1992) 35.
- 30 Yu, Z., Robinson, P., McGoldrick, P. *Geostandards Newslett.* 25 (2001) 199.
- 31 Miyamoto, Y. Haba, H., Kajikawa, A., Masumoto, K., Nakanishi, T., Sakamoto, K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239 (1999) 165.
- 32 Constantin, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 267 (2006) 407.
- 33 El-Taher, A. *Appl. Radiat. Isot.* 65 (2007) 458.
- 34 Yusof, A.M., Akyil, S., Wood, A. K. H. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (2001) 333.
- 35 Rezaee, K., Saion, E. B., Wood, A. K., Abdi, M. R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 283 (2010) 823.
- 36 El-Taher, A. *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 1859.

- 
- 37 Orihashi, Y., Hirata, T. *Geochem. J.* 20 (1996) 87.
- 38 Stix, J., Gorton, M.P., Fontaine, E. *Geostandards Newslett.* 25 (2001) 199.
- 39 Gupta, J.S. *Talanta* 34 (1987) 1043.
- 40 Rajendran, J., Thampi, P., Balasubramanian, G. *Anal. Lett.* 39 (2006) 2297.
- 41 Zhang, N., Huang, C., Hu, B. *Anal. Sci.* 23 (2007) 997.
- 42 Ardini, F., Soggia, F., Rugi, F., Udisti, R., Grotti, M. *Anal. Chim. Acta* 678 (2010) 18.
- 43 Pinto, F. G., Junior, R. E., Saint'Pierre, T. D. *Anal. Lett.* 45 (2012) 1537.
- 44 Navarro, M.S., Andrade, S., Ulbrich, H., Gomes, C.B., Girardi, V.A.V. *Geostand. Geoanal. Res.* 32 (2008) 167.
- 45 Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., Révillon, S. *Geostand. Geoanal. Res.* 33 (2008) 51.
- 46 Willbold, M., Jochum, K. P. *Geostand. Geoanal. Res.* 29 (2007) 63.
- 47 De Oliveira, E. *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 174.
- 48 Lamble, K.J., Hill, S.T. *Analyst* 123 (1998) 103R.
- 49 Zarcinas, B.A., Cartwright, B., Spouncer, L.R. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 18 (1987) 131.
- 50 Millard, A. (2010) *Méthodologie combinant la fusion automatisée à la chromatographie d'extraction pour la dissolution de l'uranium dans des échantillons environnementaux pour la détermination par spectrométrie de masse*, Mémoire de maîtrise. Université Laval
- 51 McHard, J.A., Foulk, S.J., Nikdel, S., Ullman, A.H., Pollard, B.D., Winefordner, J.D; *Anal. Chem.* 51 (1979) 1613.
- 52 Cervera, M.L.; Lopez, J.C.; Montoro, R.; *Microchem. J.* 49 (1994) 20.
- 53 Chao, T., Sanzolone, R., *J. Geochem. Explor.* 44 (1992) 65.
- 54 Rakovič, Miloslav. *Activation Analysis*, CRC Press, 1970, 339 p.
- 55 Montaser, A., Golightly, D.W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH Publishers, 1992, 1017 p.
- 56 Skoog, Douglas A., Holler, James F., Crouch, Stanley R., *Instrumental Analysis*, Brooks/Cole: Cengage Learning, 2007, 1102 p.
- 57 Gross, Jürgen H. 2011. *Mass Spectrometry*, Heidelberg : Springer, 2013, 753 p.
- 58 Tanner, S.D., Baranov, V.I., Bandura, D.R., *Spectrochim. Acta Part B* 47 (2002) 1361.
- 59 Kimbrough, D.E., Wakakuwa, J.R., *Environ. Sci. Tech.* 23 (1989) 898.
- 60 Gagné, A., Surette, J., Kramer-Tremblay, S., Dai, X., Didychuk, C., Larivière, D. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295 (2013) 477–482.
- 61 Aronson, S., Ingraham, A. *J. Nucl. Mater.* 24 (1967) 74.
- 62 Katz, S. *J. Nucl. Mater.* 6 (1962) 172.
- 63 Brewer, L. *J. Opt. Soc. Am.* 61 (1971) 1101.
- 64 Rorabacher, D.R. *Anal. Chem.* 63 (1991) 139-146.
- 65 Motabar, P., Inn, K.G.W., Davis, J., LaRosa, J. *J. Radioanal. Nuc. Ch.* 282 (2009) 335.
- 66 Milliard, A. *Méthodologie combinant la fusion automatisée à la chromatographie d'extraction pour la dissolution de l'uranium dans des échantillons environnementaux pour la détermination par spectrométrie de masse*. Diss. Université Laval, 2011.
- 67 Mushran, S.P. *Nature* 158 (1946) 95.
- 68 Baskin, Y., Harada, Y., Handwerk, J.H. *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 456.
- 69 Taylor, S.R. *Geochi. Cosmochim. Ac.* 28 (1964) 1273.

- 
- 70 Kenhedy, G., Marcotte, J. *International Symposium on the Use and Development of Low and Medium Flux Research Reactors*, MIT, Cambridge, 44 (1984) 670.
- 71 Kostadinova, E., Aleksieva, L., Velichkov, S., Daskalova, N. *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 689.
- <sup>72</sup> Govindaraju, K. *Geostandard. Newslett.*, 18 (1994) 1-158.
- <sup>73</sup> Gladney, E.S., Roelandts, I. *Geostandard. Newslett.* 14 (1990) 373-458.
- 74 Fernandez, S.D., Sugishima, N., Encinar, J.R., Sanz-Medel, A. *Anal. Chem.* 84 (2012) 5851–5857.
- 75 Cotta, A.J.B., Enzweiler, J. *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009), 1406.
- 76 Jerez, J., Isaguirre, A.C., Bazán, C., Martinez, L.D., Cerutti, S. *Talanta* 124 (2014) 89-94
- 77 Agilent Technologies Inc. *Comparing Collision/Reaction Cell Modes for the Measurement of Interfered Analytes in Complex Matrices using the Agilent 7700 Series ICP-MS – Technical Overview*, 2009 [Online]  
<http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/Public/5990-3236EN.pdf>.
- 78 Agilent Technologies Inc. *Reaction data for 70 elements using O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> gases with the Agilent 8800 triple Quadrupole ICP-MS – Technical Overview*, 2014 [Online]  
[http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-4585EN\\_TechNote8800\\_ICP-QQQ\\_reactiondata.pdf](http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-4585EN_TechNote8800_ICP-QQQ_reactiondata.pdf)
- 79 Murad, E. *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 5525.
- 80 Agilent Technologies Inc. *Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS: Understanding oxygen reaction mode in ICP-MS/MS – Technical Overview*, 2012 [Online]  
[http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-1708EN\\_TechOverview\\_ICP-MS\\_8800\\_OR mode.pdf](http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-1708EN_TechOverview_ICP-MS_8800_OR mode.pdf)
- 81 Govindaraju, K. *Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards*, Geostandard Newslett. 18 (1994) 1- 158.
- 82 Günther, D., Hattendorf, B. *Trends. Anal. Chem.* 24 (2005) 255.
- 83 Petrelli, M., Perugini, D., Poli, G., Peccerillo, A. *Microchim. Acta* 158 (2007) 275.
- 84 Garcia Pinto, F., Escalfoni Junior, R., Saint’Pierre, T.D. *Anal. Lett.* 45 (2012) 1537.
- 85 Garcia, C.C., Lindner, H., Niemax, K. *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 14.
- 86 Gaboardi, M., Humayun, M. *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 1188.
- 87 Panteeva, S.V., Gladkochoub, D.P., Donskaya, T.V., Markova, V.V., Sandimirova, G.P. *Spectrochim. Acta. B.* 58 (2003) 341.
- 88 Fedyunina, N.N., Ossipov, K.B., Seregina, I.F., Bolshov, M.A., Stakus, M.A., Tsysin, G.I. *Talanta* 102 (2012) 128.
- 89 Pasinli, T., Eroglu, A.E., Shahwan, T. *Anal. Chim. Acta* 547 (2005) 42.