

UNIVERSITÉ DE QUÉBEC À CHICOUTIMI

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

6 GLG 604

PRÉCONCENTRATION DES ÉLÉMENTS RARES Bi, Se, et Te
À L'AIDE DU TCF

PAR

PIERRE-LUC DESCHÊNES

LE 12 JANVIER 2010

Tables des Matières

| | |
|--|----|
| Tables des Matières | II |
| Résumé | IV |
| Introduction | 1 |
| Le TCF..... | 2 |
| Travaux antérieurs | 3 |
| Le projet..... | 5 |
| L'expérimentation | 5 |
| La production de TCF selon Savard et al. (2006)..... | 5 |
| Le matériel Utilisé pour l'adsorption | 6 |
| La dissolution des roches..... | 7 |
| ICP-MS..... | 7 |
| Appareil de digestion à haute pression (HPA) | 7 |
| Pour les phases 1 et 2 | 8 |
| Solution de départ..... | 8 |
| Passage dans le TCF | 8 |
| Phase 1 | 9 |
| Désorption par acide..... | 9 |
| Préparation de l'ICP-MS..... | 9 |
| Résultats | 10 |
| Phase 2..... | 12 |
| Désorption par HPA | 12 |
| Préparation de l'ICP-MS..... | 12 |
| Résultats | 13 |
| Le KPT-1 | 15 |
| La phase 3 | 16 |
| Partie 1 | 16 |
| Solution de départ..... | 16 |
| Passage dans le TCF..... | 16 |
| Désorption par HPA | 16 |
| Préparation de l'ICP-MS..... | 17 |
| Résultats | 17 |
| Partie 2..... | 18 |
| Préparation de l'ICP-MS..... | 18 |
| Résultats | 18 |
| La phase 4 | 22 |
| Solution de départ..... | 22 |
| Passage dans le TCF..... | 22 |
| Désorption par HPA | 22 |
| Préparation de l'ICP-MS..... | 23 |
| Résultats | 23 |

| | |
|---------------------|----|
| Conclusion | 25 |
| Suggestion | 26 |
| Référence | 27 |
| Remerciements | 29 |
| Annexe..... | 30 |

Résumé

Les EGP sont souvent retrouvées sous forme d'alliages avec des éléments comme le bismuth, tellure et sélénium. Ces alliages sont primordiaux dans les études de la formation des gisements d'où l'importance de bien comprendre et détecter ces trois éléments. Les méthodes traditionnelles pour la détection de ces analytes sont par générateur d'hydrures couplé à l'absorption atomique et/ou la spectrométrie (optique ou de masse).

En se basant sur la technique du TCF développé par Savard et al. (2006) pour le Se et les recherches effectuées par Yu et al. (2001 et 2002) ainsi que par Schirmer et al. (2008) mentionnent que le TCF peut servir à préconcentrer ces 3 éléments, le présent projet sert à tester s'il est possible d'utiliser le TCF pour capter Te et Bi en plus du Se.

Le présent projet est divisé en 4 phases d'approche pour tester l'efficacité de la technique du TCF. Les phases 1 et 2 consistent à tester si les éléments Bi et Te sont absorbés par le TCF et déterminer la méthode de désorption la mieux appropriée du TCF. Des solutions de Bi et Te sont préparées puis passées dans le TCF. Les méthodes de désorption utilisées sont : celle proposée par Yu et al. (2001, 2002) qui requière un traitement par des acides du TCF et celle testé spécialement par ce projet en l'appareil HPA. Les phases 3 et 4 consistent à utiliser un échantillon rocheux. Les échantillons rocheux sont mis en solution et traités pour enlever les éléments comme la silice et réduire les états d'oxydation des éléments pour s'assurer que le Te soit dans l'état d'oxydation +4 qui est plus stable dans la solution. La phase 3 consiste à tester si la matrice rocheuse a un effet sur l'absorption du Te, Bi et Se sur le TCF et sur la détection de ces éléments à ICP-MS. La phase 4 consiste à savoir si la molarité de l'acide a une importance lors de la réduction des éléments avant le passage au TCF.

Les tests entrepris dans le présent projet suggèrent qu'il n'est pas possible de récupérer Te, Bi et Se dans une même opération. Les conditions qui satisfont la collection d'un analyte (le Se par exemple) ne retiennent pas Bi et Te et vice versa. Il est proposé de faire plus de tests pour mieux définir les paramètres qui provoquent l'adsorption ou non des éléments.

Introduction

La métallogénie est un domaine important pour le domaine minier et l'exploration en géologie. Il est donc primordial de bien pouvoir analyser les éléments que l'on trouve dans les gisements pour mieux comprendre la formation de ceux-ci. Cette étude est très intéressante pour l'étude des éléments du groupe des platines car le tellure, le bismuth et plus particulièrement le sélénium se substituent au soufre, mais sont légèrement moins mobiles ce qui explique qu'ils pourraient jouer un rôle majeur pour la compréhension du comportement des sulfures et des EGP. Aussi il faut savoir que les PGE sont dans plusieurs cas sous forme d'alliage (sélénides, tellurides et bismuthides). Le comportement de ces alliages devient donc un argument clé pour mieux comprendre la concentration des PGE. Il faut savoir que les éléments Se, Te et Bi sont des éléments peu connus car dans la nature, ils sont en faible teneur ce qui les rend difficiles à doser et à analyser.

Le but de ce projet est de pouvoir préconcentrer le tellure et le bismuth provenant d'un échantillon rocheux et de développer une technique pour mieux les analyser. Yu et al. (2001, 2002) ont développé des techniques de préconcentration de plusieurs éléments dont nos trois éléments d'intérêt. De plus, Savard et al (2006) ont maîtrisé la technique du TCF pour doser le Se. Fort de cette expérience, il est proposé de tester l'utilisation du TCF pour préconcentrer en une même étape Se, Te et Bi. Pour ce, plusieurs expérimentations en laboratoire doivent être effectués, dans un premier temps pour savoir si le TCF peut retenir le Te et le Bi, et ensuite si il peut distinguer le Te et Bi dans une matrice rocheuse. Ce projet est donc une première étape pour pouvoir analyser ces trois éléments en une seule opération et aussi lors de l'analyse d'une matrice rocheuse, il pourra permettre de réduire cette matrice à sa plus simple expression, donc ne contenir que les trois éléments qu'il faut analyser.

Ce projet a plusieurs applications dans l'industrie et dans la recherche. Pouvoir analyser ces éléments peut servir à comprendre la formation des EGP dans la nature, comprendre comment dans un gisement les EGP se concentrent et permettre une meilleure récupération de ceux-ci lors de l'extraction. Donc en général, mieux connaître ces éléments permettra de mieux délimiter les zones d'intérêt dans les gisements et aider à leur exploitation.

Le TCF

Le TCF ou « thiol cotton fiber » a été créé au début des années 70, par Nishi (1971). Il a découvert que le TCF a d'excellentes aptitudes hydrophiles et il a utilisé le TCF pour préconcentrer le méthyle de mercure dans l'eau. Il a abandonné ses recherches sur le TCF car celui-ci, à l'époque, avait de faibles propriétés mécaniques, il se dissociait dans l'eau et il avait de la difficulté à éluer le mercure inorganique sur le TCF. Après, d'autres chercheurs ont récupéré le TCF et l'ont amélioré.

Le TCF utilisé dans ce projet est une modification du TCF de Marin et al. (2001). Il est constitué de coton commercial (ouate) avec un mélange de divers acides (décrit dans la partie expérimentale). Le TCF sert à capter les ions à analyser, à les concentrer et ainsi réduire à sa plus simple expression la matrice minérale de la roche. On sait que le TCF possède des affinité avec 19 éléments (Te(IV), Pt(II), Pd(II), Hg(II), Bi(III), Sn(II), In(III), Tl(I), Pb(II), Co(II), Ag(I), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Sb, Au(III), Ni(II), As(III), Se(IV)).

Travaux antérieurs

Le présent projet de recherche se base principalement sur les travaux de Yu et al. (2001, 2002) et de Savard et al. (2006).

Les travaux de Yu et al. (2001, 2002) se basent sur les fibres du coton thiol pour absorber différents ions de métaux lourds.

La première partie des recherches de Yu et al. (2001) consistait à mettre les éléments suivants : Pt (II), Pd (II), Au (III), Se (IV), Te (IV), As (III), Hg (II), Sb (III) dans une solution de HCl à des concentrations différentes dépendamment des éléments. La capacité d'adsorption de TCF pour ces huit ions dépend de l'affinité du complexe -SH pour les ions et la complexité des réactions en solution. L'étendue de l'adsorption des ions pour le TCF dépend de la variété des éléments, les états d'oxydation et de la valence des éléments, et l'acidité et les composants de la solution. En général, TCF adsorbe uniquement les ions dans leurs états d'oxydation inférieure (par exemple : le Te+6 n'est pas adsorbé tandis que le Te+4 est adsorbé). La saturation de l'absorption de TCF pour les huit éléments est 10 000-70 000 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Yu et al. 2001). Pour une colonne avec 0,1 g de TCF, sauf pour les As (III) et Se (IV), le débit d'adsorption quantitative pour les six autres éléments est de 10-30 ml min^{-1} (Yu et al. 2001). Les ions adsorbés sur le TCF peuvent être séparés et quantitativement désorbés avec 2-3 ml d'un réactif de désorption dans des conditions appropriées. Les expériences ont montré que la plupart des éléments de la matrice, des réactifs complexes et les composés organiques n'interfèrent pas avec l'adsorption quantitative de ces éléments sur le TCF. Dans leurs travaux (Yu et al. 2001) ont indiqué que la récupération des matériaux de contrôle au niveau du $\mu\text{g l}^{-1}$ des huit éléments ajoutés à quatre types d'eau naturelle est supérieure à 85%.

La deuxième partie des recherches de Yu et al. (2002) consistait à mettre les éléments suivants : Bi (III), Sn (II), Ag (I), Cu (II), In (III), Pb (II), Cd (II), Zn (II), Co (II), Ni (II), Tl (I) et une quantité de saturation d'adsorption à ca. 0,3 mmol g^{-1} . Pour une colonne avec 0,1 g de TCF et un débit de 10-20 ml min^{-1} , le TCF peut adsorber quantitativement les traces de métaux lourds et la désorption quantitative peut être réalisée par élution avec 2-3 ml de 0.01-2.0 mol l^{-1} HCl. Le TCF élué par du HCl dilué peut être réutilisé plusieurs fois et le taux d'adsorption n'est pas diminué. La coexistence de métaux et de métalloïdes, la complexité des réactifs et les composés organiques dans la solution n'interfèrent pas avec l'absorption quantitative de la plupart des métaux traces sur TCF, certains réactifs oxydants peuvent interférer avec la préconcentration de l'échantillon avec un grand volume d'eau, qui peut être effectivement pré-éliminés en ajoutant quelques agents réducteurs. Les résultats expérimentaux montrent que le TCF possède d'excellentes propriétés d'adsorption et de désorption et peut-être d'une grande utilité pour des travaux d'enrichissement, de séparation et d'analyse de ces éléments.

Les travaux de Savard et al. (2006) se basent sur les fibres du coton thiol pour adsorber le sélénium en sachant que dans des échantillons géologiques, le sélénium a une concentration variant de $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ à $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ (Savard et al. 2006) et la teneur moyenne dans la croûte est de $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ (Taylor and McLennan 1995). La difficulté d'analyse à faible concentration ($<1 \mu\text{g g}^{-1}$), est l'une des principales raisons pour lesquelles le cycle géologique de Se est mal connu. La méthode d'analyse qui se composait de préconcentration du Se avec la fibre de coton thiol (TCF), suivie d'une détermination par four au graphite couplé à la spectrométrie d'absorption atomique (GFAAS) (Marin et al. 2001) a été modifiée par la finition à l'analyse instrumentale par activation neutronique (INAA) (Savard et al. (2006). La technique consiste à dissoudre l'échantillon ($\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$) et de l'évaporation à sec à basse température ($55\text{-}60^\circ\text{C}$) pour éviter la volatilisation du sélénium. Le Se(VI) est converti à Se(IV) par l'ajout de 6 M HCl au résidu sec et la solution est ensuite chauffée dans un bain-marie couvert ($95\text{-}100^\circ\text{C}$). La solution est diluée afin d'obtenir 0,6 M HCl et ensuite recueillie sur TCF. La modification de Savard et al. (2006) consiste à placer le TCF dans un flacon en polyéthylène pour l'irradiation dans le réacteur SLOWPOKE II (École Polytechnique Montréal). D'autre part, le TCF pourrait devenir saturé d'éléments lorsque l'échantillon est riche en sulfures. Ainsi ils ont fait varier la masse analysée pour ne pas saturer le TCF ou améliorer les limites de détection.

Le projet

Le projet consiste à développer une technique pour pouvoir concentrer le tellure, bismuth et sélénium en une même solution (pour une éventuelle analyse à l'ICP-MS). Le projet est alors divisé en trois phases. La phase 1 consiste à mettre des différentes concentrations de Te et Bi en solution avec de l'eau et d'appliquer la méthode de Yu et al. (2001, 2002) pour les désorber. Si les résultats sont cohérents, on passe à la phase 2 qui est la désorption à l'aide d'une autre méthode pour s'avoir si la méthode de Yu et al. (2001,2002) peut être amélioré pour la désorption. Ensuite, avec des résultats concluant, la phase 3 qui est l'analyse d'échantillons rocheux en utilisant la technique de désorption qui a obtenue les meilleurs résultats. Finalement, la phase 4 consiste à vérifier un paramètre qui peut avoir causé des erreurs lors de l'analyse.

L'expérimentation

La production de TCF selon Savard et al. (2006)

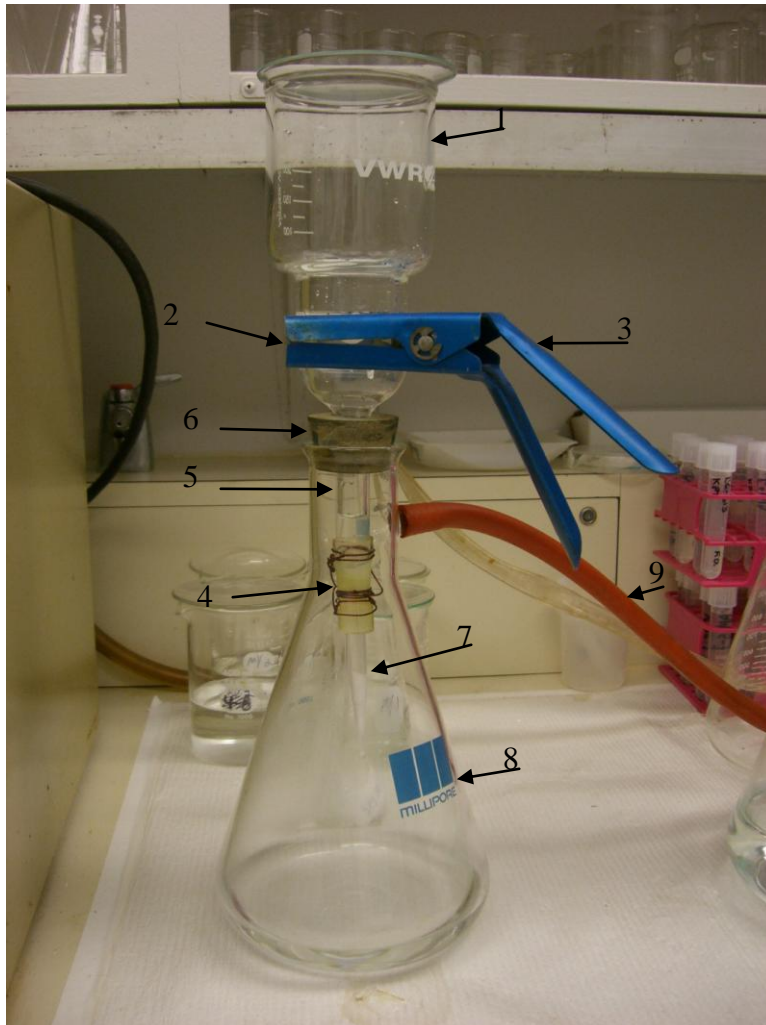
La production de coton thiol varie selon les chercheurs, la méthode utilisée dans cette recherche est une modification de celle de Marin et al. (2001). Elle se compose de 10 g de coton commercial, 53 ml d'acide thioglycolique (acide mercaptoacétique), 35 ml d'anhydride acétique, 16,5 ml d'acide acétique et de 0,15 ml d'acide sulfurique (H₂SO₄), tous de grade ACS. On prend le tout et on le verse dans un erlenmeyer qui est à son tour déposé dans un bain d'eau à 40 °C pendant 4 à 5 jours. Chaque jour, il faut mélanger et brasser le mélange pour que le coton s'imbibe bien des acides. Après l'attente, on filtre le coton à l'aide d'un papier filtre Whatman 114 tout en rinçant bien l'erlenmeyer à l'eau distillée. On laisse sécher le coton jusqu'à ce qu'il soit complètement sec et on le passe dans un moulin à café domestique jusqu'à ce qu'il soit moulu finement. Le résultat obtenu est une poudre blanche qui a une très forte senteur. Le TCF est gardé dans un contenant scellé dans une chambre à vide sombre à température de la pièce pour éviter sa dégradation.

Le matériel Utilisé pour l'adsorption

Le matériel utilisé pour l'adsorption est le même pour les trois phases avec une seule différence pour la phase 2. Comme on peut voir sur la photo 1, le montage l'absorption est le suivant:

1. Unité de filtration
2. Filtre 45 mm de diamètre (pore : $0,5\mu\text{m}$) (seulement avec les échantillons de roche pour empêcher des particules de tomber dans le TCF)
3. Pince
4. Tube flexible
5. Tube en verre
6. Bouchon en caoutchouc perforé
7. 0,2g de TCF dans un embout de pipette de 1ml
8. Erlenmeyer
9. Valve de contrôle du débit

Photo 1



La dissolution des roches

La mise en solution des roches est simple. Tout d'abord, l'échantillon rocheux en poudre d'environ 0,25 gramme est mis dans un récipient dans lequel il faut ajouter 5 ml de HNO₃, 1 ml de H₂O₂ et 10 ml d'HF. Après l'ajout des réactifs, un temps de digestion est nécessaire pour s'assurer que les acides font effet, ce temps est variable mais peut aller jusqu'à 1 heure. Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est de qualité technique, l'acide nitrique (HNO₃) est de grade ACS et l'acide fluorhydrique (HF) sont utilisés pour la digestion. L'acide chloridrique (HCl) est de grade ACS à 37% (12 M) est dilué avec de l'eau distillée à 6.0M pour l'étape de la réduction, à 0,1 M pour le reconditionnement du TCF des phases 1 et à 0,6 M pour le reconditionnement du TCF de la phase 2 et pour le rinçage des instruments.

ICP-MS

L'ICP-MS est un spectromètre de masse par induction au plasma. Une description de l'instrument et de la technique de base est présentée par Mariet (2006). Elle consiste essentiellement en l'ionisation de l'échantillon par un plasma à partir duquel les ions sont accélérés dans le spectromètre de masse quadrupole.

Appareil de digestion à haute pression (HPA)

En se basant sur LabMaTer (Laboratoire des Matériaux Terrestres de l'UQAC, <http://www.wds.uqac.ca/~pbedard/HPA.html>, visité le 16 décembre 2009), l'HPA ou « high pressure asher » est un appareil qui sert à la digestion des échantillons, que se soit des échantillons rocheux ou autre, avec des acides. Cet appareil effectue la digestion contrôlée à de très haute température et pression. Les échantillons sont placés dans des éprouvettes de quartz pur fermées à l'air de capsules de téflon. La température peut atteindre un maximum de 320°C et la pression peut varier de 130 à 180 bars. Ce faisant les échantillons sont complètement dissous et peuvent donc être récupérés, une fois les conditions revenues à la normale, pour être analysés avec une autre méthode.

Pour les phases 1 et 2

Solution de départ

Pour débiter l'expérimentation, une solution de base de 100ml de $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Te fut produite à partir d'une solution $10000 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Te. De cette solution, fut produite une solution de 100 ml de $0,1 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Te. Ces deux solutions sont dans $0,1 \text{ M}$ de HCl. Comme le Bi était dans une solution de HNO_3 , il a fallu un séchage de quelques jours de 1ml de solution de Bi et 1ml de 12M de HCl. Le résidu fut alors mis en solution dans 100ml HCl $0,1 \text{ M}$ pour obtenir une solution de base de $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Bi. De cette solution fut alors produite une solution de $0,1 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Bi. Ces deux solutions sont dans $0,1 \text{ M}$ de HCl.

Passage dans le TCF

Dans deux montages identiques comme la photo 1, après avoir préconcentré le TCF à $0,1\text{M}$ de HCL, 50ml de chaque solution de Te et Bi à $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ et une solution mixte de 20 ml des deux furent passé dans le TCF à un débit de $1-3 \text{ ml min}^{-1}$ d'après Savard et al (2006) et Yu et al. (2001-2002), c'est le débit maximal pour bien recueillir sur le TCF le Se.

Phase 1

Le but de cette phase est de pouvoir tester la méthode de Yu et al. (2001, 2002) pour analyser les éléments lourds. Cette phase permet de déterminer si les éléments rares Te et Bi peuvent être préconcentré par le TCF et si la méthode de désorption de Yu et al. (2001, 2002) est efficace.

Désorption par acide

Chaque TCF est déposé dans des éprouvettes de plastique. Après, selon la méthode de Yu et al. (2001, 2002), dans un bain marie, on fait bouillir l'eau et on ajoute les éprouvettes contenant le TCF. Ensuite, on doit ajouter 2 ml de HCl 12M dans chaque éprouvette. On fait chauffer les éprouvettes pendant 3 minutes, à la moitié du temps on sort les éprouvettes pour bien mélanger le TCF et l'acide. Après, on laisse reposer. Lorsque les éprouvettes sont froides, on les centrifuge pour bien séparer le résidu solide du liquide. À ce point, il est considéré que tous les éléments captés par le TCF sont solubilisés.

Préparation de l'ICP-MS

La préparation des éprouvettes pour la mesure sur l'ICP-MS consiste à prendre 1ml de la solution centrifugée dans la partie liquide, 1ml de 0,1 % HCl avec 20 ng g⁻¹ de thallium (Tl), qui constitue l'élément de calibration de l'ICP-MS, et le dilué avec 8ml d'eau dé-ionisé. Il faut s'assurer qu'aucune particule de substance solide ne soit mise dans la solution pour ne pas boucher les tubes de l'appareil. Les blancs sont fait avec 1 ml de 0,1 % HCl, 20 ng g⁻¹ de thallium (Tl) et 9 ml d'eau dé-ionisé.

Résultats

Le tableau 1 indique les différents tests effectués ainsi que leurs données pour les analyses du Te et Bi. On peut dès lors remarquer que le blanc ne contient que peu de Te et Bi, les valeurs ici présentes indiquent seulement des variations instrumentales et peuvent être considérées normales.

Tableau 1

| | | 122Te ppb | 124Te ppb | 125Te ppb | 126Te ppb | 128Te ppb | 130Te ppb | 209Bi ppb |
|--|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Acid blank (H ₂ O + 0.01M HCl+Tl) | x | 1,3 | 1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,1 |
| | %RSD | 3,4 | 6,8 | 13,9 | 2 | 7,2 | 3,6 | 5,1 |
| MN-6a (10ppb Bi, Te) | x | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | %RSD | 2,8 | 1,3 | 2,5 | 2,6 | 2,1 | 3,5 | 3,1 |
| MN-6b (Résidu Bi-Te) | x | 74 | 61,4 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,3 |
| | %RSD | 1,9 | 1,7 | 6,9 | 2,5 | 4 | 3,1 | 7,2 |
| MN-6c (Bi-Te TCF) | x | 16,9 | 14,9 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,1 | 3,4 |
| | %RSD | 3,1 | 2,6 | 4,4 | 2,6 | 2,6 | 1,7 | 2,8 |
| MN-7a (Te initial) | x | 6,1 | 6,6 | 9,1 | 9,1 | 9,2 | 9,1 | 0,1 |
| | %RSD | 4,6 | 6,1 | 4,1 | 5,4 | 6,3 | 5,4 | 3,5 |
| MN-7b (Te résidu) | x | 2,3 | 1,9 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,1 |
| | %RSD | 1,2 | 3,1 | 9,1 | 3,5 | 2 | 0,5 | 16,2 |
| MN-7c (Te TCF-) | x | 11,4 | 10,9 | 7,4 | 7,7 | 7 | 6,7 | 0,2 |
| | %RSD | 2,2 | 2,8 | 3,1 | 2,7 | 3,1 | 3,5 | 3,2 |
| MN-8a (Bi initial) | x | 2,3 | 2,1 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,4 | 20,1 |
| | %RSD | 4,2 | 4,3 | 6,8 | 4,5 | 5,1 | 2,6 | 3,9 |
| MN-8b (Bi résidu) | x | 3,1 | 2,7 | 1,2 | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 0,4 |
| | %RSD | 2 | 3 | 4 | 1,9 | 3 | 1,7 | 14,2 |
| MN-8c (Bi TCF) | x | 8 | 6,7 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 17,3 |
| | %RSD | 5,3 | 3,3 | 6,8 | 6,2 | 7,3 | 4,6 | 4,2 |

Le tableau 2 indique le taux de récupération et de désorption de la technique de Yu et al. (2001, 2002). Il est calculé en prenant les résultats du TCF dissous divisé par la teneur initiale analysée. La perte est calculée par la teneur analysé du résidu divisé par la teneur initial analysé. Le résidu est le liquide récupérer dans l'erenmeyer après le passage dans le TCF.

Tableau 2

| | | 122Te | 124Te | 125Te | 126Te | 128Te | 130Te | 209Bi |
|-----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MN-6 (Te+Bi) | Récupération | NA | NA | 64% | 64% | 64% | 62% | 68% |
| | Perte | NA | NA | 6% | 6% | 8% | 10% | 6% |
| MN-7 (Te) | Récupération | NA | NA | 81% | 85% | 76% | 74% | NA |
| | Perte | NA | NA | 4% | 4% | 5% | 5% | NA |
| MN-8 (Bi) | Récupération | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 86% |
| | Perte | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 2% |

Il faut noter que pour MN-7, il n'y avait pas de teneur en Bi dans l'échantillon de départ ce qui indique pourquoi le pourcentage dans le tableau 2 est si élevé car dans le tableau 1 le Bi est comme dans les blanc et peut ne pas être pris en compte. Il en va de même pour MN-8 où aucune teneur de Te n'était présent dans l'échantillon de départ, ce qui explique les résultats dans le tableau 1 et 2.

Une première constatation est que le 122Te et 124Te sont anormaux. Il est alors fort probable qu'ils ne pourront pas être analysés par la méthode de Yu et al. (2001) ni par l'ICP-MS. Le fait est que c'est deux éléments ont un poids atomique semblable à d'autres éléments ce qui occasionne une interférence à l'ICP-MS. Lorsque les Te et Bi sont analysés individuellement on remarque qu'ils ont un meilleur taux d'absorption et de désorption dans le TCF, il se pourrait qu'il entre en interférence l'un avec l'autre. Le TCF présente une bonne récupération des éléments, le faible pourcentage de perte est un bon indicateur. La faible perte indique que le pourcentage manquant provient probablement de la désorption du TCF par la méthode de Yu et al. (2001) soit par des acides. Il faut noter aussi que le bismuth a tendance à mieux être détecté par l'ICP-MS que le Te. Une autre constatation est que la somme de la récupération et de la perte ne totalise pas 100%. On peut donc conclure qu'une partie des éléments ne fut pas désorbés du TCF par la méthode de Yu et al. (2001-2002).

Phase 2

L'objectif de cette phase est de tester la désorption au HPA et de la comparer à la méthode de Yu et al. (2001) pour l'analyse des éléments lourds. Étant donné que les plus bas résultats de désorption sont lorsque le Te et Bi sont ensemble, l'analyse suivante a été faite pour obtenir une valeur optimale pour une solution de Te et Bi car on doit être capable de les analyser ensemble.

Désorption par HPA

Les TCF après absorption sont mis dans des récipients de quartz. On ajoute 5ml de HNO₃ et 1ml de HCl 12 M pour dissoudre. On ajuste l'appareil au " Prog # 2" et on met les récipients dedans. Après la cuisson à haute pression dans la machine on transvide le contenu dans des éprouvettes de plastique en s'assurant de bien nettoyer les récipients de quartz avec 6ml d'eau dé-ionisée. Il faut noter que trois échantillons qui ont passé dans le HPA, ont eu une teneur dopée en Te et Bi à 10 µg ml⁻¹.

Préparation de l'ICP-MS

Pour l'ICP-MS, il faut s'assurer que toutes les éprouvettes aient la même quantité d'acide. Pour les échantillons qui ne sont pas passés au HPA, il faut prendre 1ml de la solution d'origine avec 0,1 ml de HCl 12M, 0,5 ml HNO₃, 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 7,9 ml d'eau dé-ionisé. Pour les échantillons ayant été traité au HPA, il faut prendre 1ml de la solution ayant passé au HPA avec 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 8,5 ml d'eau dé-ionisé. Le blanc est constitué seulement de 0,1 ml de HCl 12M, 0,5 ml HNO₃, 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 8,9 ml d'eau dé-ionisé. Ainsi, il sera possible de bien comparer les résultats.

Résultats

Le tableau 3 indique les différents tests effectués ainsi que leurs données pour les analyses du Te et Bi. On peut dès lors remarquer que le blanc ne contient que peu de Te et Bi, les valeurs ici présentes indiquent seulement des variations dans l'analyse et peuvent être considérées normales.

Tableau 3

| | | 122Te | 124Te | 125Te | 126Te | 128Te | 130Te | 209Bi |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb |
| Acid blank 5% HNO ₃ +1%HCl+1ppb Tl-1 | x | 0,32 | 0,12 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0 |
| | %RSD | 53,89 | 122,7 | 139,5 | 94,74 | 34,42 | 31,4 | 107,3 |
| MN-16 10ppb original Te+Bi | x | 10,1 | 10,07 | 10,03 | 10,04 | 10,04 | 10,04 | 10,01 |
| | %RSD | 2,07 | 1,14 | 0,49 | 1,11 | 0,81 | 0,46 | 0,97 |
| MN-17b résidu TCF | x | 22,37 | 15,5 | 0,2 | 0,19 | 0,17 | 0,18 | 0,08 |
| | %RSD | 2,09 | 2,13 | 9,01 | 11,46 | 2,38 | 8,57 | 2,25 |
| MN-17c 45mL dans TCF-HPA | x | 42,75 | 36,05 | 21,06 | 21,37 | 21,78 | 21,92 | 11,24 |
| | %RSD | 0,83 | 0,42 | 0,56 | 0,31 | 0,36 | 0,42 | 0,33 |
| MN-18b résidu TCF | x | 4,01 | 2,75 | 0,14 | 0,14 | 0,13 | 0,12 | 0 |
| | %RSD | 5,94 | 4,64 | 18,28 | 9,99 | 8,14 | 12,38 | 75,98 |
| MN-18c 45mL dans TCF-HPA | x | 22,43 | 18,63 | 9,5 | 9,61 | 9,63 | 9,71 | 9,67 |
| | %RSD | 0,67 | 3,46 | 0,73 | 0,94 | 0,47 | 0,64 | 0,76 |
| MN-19 dope, 10 µg ml ⁻¹ de Te et Bi | x | 28990 | 23380 | 11050 | 11190 | 11250 | 11300 | 11500 |
| | %RSD | 0,87 | 1,21 | 1,2 | 1,12 | 0,68 | 0,79 | 0,77 |
| MN-20 dope 1, 10 µg ml ⁻¹ de Te et Bi | x | 26070 | 20970 | 9405 | 9491 | 9555 | 9559 | 10030 |
| | %RSD | 1,61 | 1,59 | 1,16 | 0,97 | 1,31 | 0,97 | 1,2 |
| MN-21 dope 2, 10 µg ml ⁻¹ de Te et Bi | x | 27950 | 22670 | 11160 | 11300 | 11400 | 11390 | 11800 |
| | %RSD | 1,3 | 0,69 | 1,84 | 1,16 | 1,39 | 1,18 | 1,22 |

Les essais MN-19, MN-20 et MN21 sont les trois essais dans lequel on a ajouté 10 µg ml⁻¹ de Te et Bi. La solution de départ MN-16 était la même pour les essais MN-18 et MN-17. On peut remarquer une anomalie dans l'expérience MN-17c car malgré le fait que la solution de départ est la même, on se retrouve avec le double de Te que dans l'expérience

MN-18c tandis que le Bi demeure presque inchangé. Les valeurs "dopées" étaient présentes que pour voir les limites de détection et pour une meilleure quantification de l'expérience.

Tableau 4

| | 122Te | 124Te | 125Te | 126Te | 128Te | 130Te | 209Bi |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MN-17 Te+Bi soln 1 | | | | | | | |
| Récupération | NA | NA | 210% | 213% | 217% | 218% | 112% |
| Perte | NA | NA | 2% | 2% | 2% | 2% | 1% |
| MN-18 Te+Bi soln 2 | | | | | | | |
| Récupération | NA | NA | 95% | 96% | 96% | 97% | 97% |
| Perte | NA | NA | 1% | 1% | 1% | 1% | 0% |

Le tableau 4 représente le taux de récupération et de désorption par HPA. Il est calculé en prenant les résultats de du TCF dissous divisé par la teneur initiale analysée. La perte est calculé par la teneur analysé du résidu, liquide ayant passé par le TCF et récupéré dans l'erenmeyer, divisé par la teneur initial analysé.

Il faut noter, comme dit précédemment, que pour MN-17c les teneurs en Te sont anormales et représentent près du double de l'essai MN-18c. Considérant que les deux ont la même solution de départ, il est fort probable qu'il y ait eu erreur de manipulation lors de la préparation de l'expérience MN-17 ou un mauvais nettoyage des instruments. MN-17 ayant des erreurs, on ne pourra pas considérer les résultats de cet essai comme valides.

En se basant seulement sur l'essai MN-18, on peut constater plusieurs observations. Comme à la phase 1, le 122Te et 124Te sont anormales ce qui explique les énormes taux de récupération ainsi que les pertes et aussi le fait que les résultats de balance pas. En regardant les deux méthodes de désorption et l'analyse à ICP-MS, il est alors fort probable qu'ils ne pourront être analysés par la méthode développée dans ce projet. Contrairement à l'analyse par la méthode de Yu et al. (2001), la désorption par HPA obtient de meilleur résultats lorsque les Te et Bi sont analysés ensemble. On peut donc conclure qu'il n'y a aucune interférence entre les deux éléments. Le TCF présente une bonne récupération des éléments, le faible pourcentage de perte est un bon indicateur de cela. On remarquera un bon taux de récupération des éléments par la méthode de désorption HPA. On peut remarquer un taux minimal de récupération de 95% avec cette méthode alors que la méthode de Yu et al. (2001), le taux de récupération minimal était de 62%. Avec la faible perte de l'ordre de 0% à 2%, cela indique que le pourcentage manquant provient probablement de la désorption du TCF. On peut conclure que la désorption par HPA pour récupérer le Bi et Te est une méthode mieux approprié qu'une désorption par la méthode de Yu et al. (2001), soit par des acides seuls. Cette méthode servira donc pour désorber les éléments dans la troisième phase de ce projet.

Le KPT-1

Pour les parties 3 et 4, l'analyse des éléments Se, Te et Bi se feront à partir d'un échantillon rocheux. Pour ses quantités relativement élevées en ces éléments, le KPT-1 fut choisi. Le KPT-1 est un matériau de contrôle de la qualité (QCM) qui consiste en une roche de type diorite quartzifère. Cette roche fut analysée dans plus de 80 laboratoires pour de nombreux analytes (Webb et al. 2006). L'échantillon a été testé pour l'homogénéité en conformité avec le protocole de l'International Association of Geoanalysts et basée sur plusieurs déterminations de 10 paquets choisis au hasard, dont chacun a été analysé en double. Un test pour le manque de homogénéité suffisante a été effectuée à l'égard des éléments (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, LOI, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, As, S), conformément à la procédure de modification mentionnée dans le protocole GeoPT. Un manque d'homogénéité suffisante a été détecté dans un analyte, à savoir le cobalt. Il a donc été estimé que ce matériel a été adapté pour une utilisation dans le GeoPT programme d'essais d'aptitude (Webb et al. 2006). Les teneurs dans le KPT-1 pour les éléments Te, Se et Bi sont présentées au Tableau 5 (Webb et al. 2006).

Tableau 5
Teneur moyenne de Se, Te et Bi dans le KPT-1

| | Se | Te | Bi |
|----------------------|------|-----|-----|
| Teneur moyenne (ppb) | 2930 | 350 | 950 |
| Incertitude (ppb) | ±235 | ±85 | ±65 |
| Incertitude (%) | 8 | 24 | 7 |

Pour le Se et le Bi, les teneurs moyennes ont été pris dans les résultats d'analyse de Webb et al. (2006) alors que pour le Te n'ayant aucune compilation de Webb et al. (2006), celle-ci fut donc faite manuellement à partir de tous les résultats obtenus des différentes analyses produites dans le rapport de GéoPt pour le KPT-1 (Webb et al., 2006) ce qui explique le très haut pourcentage d'incertitude.

La phase 3

La cible de cette phase est de pouvoir déterminer avec précision le contenu en Te, Bi et Se présent dans une roche à l'aide de la désorption à l'HPA.

Partie 1

Solution de départ

Le matériau utilisé pour les analyses est le matériau de référence KPT-1. Il faut tout d'abord le digéré pour dissoudre les éléments pour l'expérience. Pour la digestion, 0,25 g de KPT-1, 5 ml de HNO₃, 1ml de H₂O₂ et 10 ml d'HF furent utilisés. Le temps de digestion est de 60 minutes. La réduction des éléments est effectuée avec 10ml de HCL 6M. Après la réduction, on nettoie le récipient qui contient la solution d'acide et de poudre avec 90ml d'eau tout en filtrant celui-ci avec un filtre Whatman 114.

Passage dans le TCF

Travaillant dans les roches, il fut alors décider d'augmenter l'acide à 0,6 M au lieu de 0,1 M pour augmenter la solubilité des éléments. Pour l'adsorption, le montage est identique au précédent mais à cause des particules de roche, il faut maintenant mettre un filtre 0.45µm tel que montré à la photo 1. Le débit du passage dans le TCF reste toujours à 1-3 ml min⁻¹, mais ici il est primordial de bien le vérifier pour pouvoir avoir de bon résultats.

Désorption par HPA

La désorption par l'HPA dans cette phase est la même que dans la phase précédente (voir pages 12). Il faut noter que trois échantillons étaient du KPT-1, deux réduit et un non réduit, et quatre étaient des solutions de Te et Bi (MN-25, 26 et 28), 2 réduit (MN-23, 24), 1 non réduit (MN-27) et 1 "dopé" (MN-29, dopé à 0,1 ml de 10 µg/g de Te et Bi).

Préparation de l'ICP-MS

Pour les échantillons qui ne sont pas passés au HPA, il faut prendre 1ml de la solution d'origine avec 0,1 ml de HCl 12M, 0,5 ml HNO₃, 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 7,9 ml d'eau dé-ionisé. Pour les échantillons ayant été traité au HPA, il faut prendre 1ml de la solution ayant passé au HPA avec 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 8,5 ml d'eau dé-ionisé. Le blanc est constitué seulement de 0,1 ml de HCl 12M, 0,5 ml HNO₃, 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 8,9 ml d'eau dé-ionisé. Ainsi, il sera possible de bien comparer les résultats.

Résultats

Les résultats sont non-disponibles du à une perte de ceux-ci. En effet, aucune copie de sauvegarde n'ayant été faite et un problème informatique qui a occasionné le formatage de mon ordinateur a occasionné la perte des données. Malgré cela, une brève analyse à permis de constater que ceux-ci n'était pas concluant du à une erreur de manipulation lors du passage dans le TCF.

Partie 2

Dans cette partie, il n'y a eu de réduction des éléments et aucun passage dans le TCF donc aucune désorption des éléments. Cette partie consistait tout simplement à analyser le KPT-1 pour connaître sa composition approximative des éléments qui peuvent entrer en interférence avec le Bi, Se et Te. Aussi, comme la partie 1 fut un échec du au fait de la forte abondance de Tl dans le KPT-1, cette partie est aussi pour trouver un autre indicateur pour balancer l'expérience.

Préparation de l'ICP-MS

Cette partie consiste à analyser 6 éprouvettes. Tout d'abord, le KPT-1 est mis en solution dans 1ml de HNO₃, 1 ml de HCl et 8 ml d'eau. On prépare ensuite des solutions de 1 ml, 0,5 ml et 0,1ml d'une solution de Bi+Se+Te à 1 ppm dans lequel on ajoute 1ml de HNO₃, 1 ml de HCl et on complète avec de l'eau jusqu'à 10 ml. Le blanc est constitué que de 1ml de HNO₃, 1 ml de HCl et 8 ml d'eau. De chacune de ces solution on prend 1ml dans lequel on ajoute 1 ml de HCl 0,1 % avec 20 ppb de thallium (Tl) et 8 ml d'eau dé-ionisé.

Résultats

Tableau 6 a

| | 45Sc ppb | 47Ti ppb | 51V ppb | 52Cr ppb | 61Ni ppb | 62Ni ppb | 65Cu ppb | 66Zn ppb | 69Ga ppb | |
|----------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| M-48 Acid blank | x | 0 | 0 | 0.05 | 0.01 | 0 | 0.03 | 0 | -0.08 | 0 |
| %RSD | 2855 | 2804 | 2857 | 933.3 | 0 | 5893 | 1439 | 496.1 | 5022 | |
| MN-45 Calib 1ppb -1 | x | 0.01 | -0.02 | 1.99 | 0.09 | 0 | 0.76 | 0.14 | -0.97 | 0.02 |
| %RSD | 76.12 | 314.1 | 83.53 | 5.86 | 0 | 105 | 50.11 | 10.28 | 23.43 | |
| MN-44 Calib 5ppb -2 | x | 0.03 | 0 | 0.75 | 0.09 | 0 | 0.96 | 0.16 | -1.37 | 0.01 |
| %RSD | 58.62 | 924.3 | 29.64 | 63.41 | 0 | 113.4 | 9.57 | 5.32 | 55.34 | |
| MN-43 Calib 10ppb -3 | x | 0.01 | -0.03 | 2.5 | 0.15 | 0 | 1.43 | 0.17 | -0.46 | 0.02 |
| %RSD | 52.43 | 113.6 | 3.69 | 16.56 | 0 | 56.97 | 17.66 | 6 | 28.92 | |
| M-46 KPT no TCF | x | 2390 | 2854000 | 118300 | 95020 | 0 | 700800 | 652900 | 84750 | 36900 |
| %RSD | 0.37 | 0.37 | 0.46 | 1.42 | 0 | 1.23 | 0.49 | 0.7 | 0.78 | |
| M-47 KPT no TCF 1 | x | 2553 | 2957000 | 123700 | 97800 | 0 | 761400 | 675300 | 91450 | 38240 |
| %RSD | 0.48 | 1.6 | 1.71 | 1.47 | 0 | 0.98 | 0.95 | 1.14 | 0.7 | |

Tableau 6 b

| | 75As ppb | 76Se ppb | 77Ar Cl ppb | 82Se ppb | 83Kr ppb | 84Kr ppb | 85Rb ppb | 88Sr ppb | 89Y ppb |
|----------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| M-48 Acid blank | x | 0 | -2.78 | 0 | -0.01 | 0.03 | -0.01 | 0 | 0 |
| | %RSD | 273200 | 16.97 | 0 | 3829 | 3929 | 6897 | 18080 | 15450 |
| MN-45 Calib 1ppb -1 | x | -0.56 | 1.52 | 0 | 1.41 | 0.12 | 0.71 | 0 | 0.01 |
| | %RSD | 63.18 | 16.55 | 0 | 23.3 | 451.1 | 169.6 | 185 | 24.62 |
| MN-44 Calib 5ppb -2 | x | -1.27 | 5.75 | 0 | 4.99 | 0.61 | 0.59 | 0 | 0 |
| | %RSD | 42.1 | 14.24 | 0 | 4.52 | 148.9 | 221.1 | 371.6 | 49.04 |
| MN-43 Calib 10ppb -3 | x | -3.38 | 9.57 | 0 | 9.96 | -0.79 | -0.74 | 0 | 0.01 |
| | %RSD | 8.25 | 7.16 | 0 | 3.23 | 39.24 | 31.5 | 287.1 | 17.24 |
| M-46 KPT no TCF | x | 1849 | 6745 | 0 | 2845 | 18060 | 179300 | 5684 | 134900 |
| | %RSD | 5.09 | 9.66 | 0 | 10.51 | 1.59 | 2.03 | 2.78 | 1.89 |
| M-47 KPT no TCF 1 | x | 3102 | 8788 | 0 | 3210 | 12140 | 182300 | 6758 | 134300 |
| | %RSD | 3.09 | 3.44 | 0 | 7.83 | 5.68 | 1.26 | 0.43 | 3.15 |

Tableau 6 c

| | 93Nb ppb | 105Pd ppb | 111Cd ppb | 118Sn ppm | 122Te ppb | 124Te ppb | 125Te ppb | 126Te ppb | 128Te ppb |
|----------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| M-48 Acid blank | x | 0 | 0 | 0 | 1.13 | 0.83 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| | %RSD | 1533 | 0 | 6583 | 606.8 | 3.4 | 20.33 | 58.09 | 23.77 |
| MN-45 Calib 1ppb -1 | x | 0 | 0 | -0.01 | 0 | 1.55 | 1.23 | 0.86 | 0.92 |
| | %RSD | 424.4 | 75.46 | 42.6 | 1081 | 16.31 | 9.97 | 1.68 | 3.64 |
| MN-44 Calib 5ppb -2 | x | 0 | 0 | -0.01 | 0 | 4.49 | 4.67 | 4.84 | 4.8 |
| | %RSD | 346.6 | 86.43 | 200.5 | 82.79 | 7.15 | 2.46 | 1.35 | 0.78 |
| MN-43 Calib 10ppb -3 | x | 0 | 0 | 0 | 0 | 10.2 | 10.14 | 10.09 | 10.11 |
| | %RSD | 48.72 | 314.1 | 1804 | 39.03 | 1.51 | 2.42 | 1.38 | 1.05 |
| M-46 KPT no TCF | x | 9159 | 295.5 | 671.9 | 29.88 | 161500 | 111000 | 231 | 198.9 |
| | %RSD | 1.57 | 5.67 | 7.43 | 0.54 | 0.93 | 1.22 | 2.08 | 4.71 |
| M-47 KPT no TCF 1 | x | 9610 | 311.1 | 729.2 | 32.9 | 177600 | 121300 | 221.3 | 193 |
| | %RSD | 2.61 | 7.52 | 4.23 | 0.4 | 0.19 | 1.64 | 2.61 | 1.29 |

Tableau 6 d

| | 163Dy ppb | 166Er ppb | 169Tm ppb | 172Yb ppb | 177Hf ppb | 178Hf ppb | 181Ta ppb | 189Os ppb | 193Ir ppb | 195Pt ppb | |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| M-48 Acid blank | x | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| %RSD | 0 | 48.8 | 3237 | 12820 | 0 | 1281 | 0 | 11100 | 6313 | 29070 | |
| MN-45 Calib 1ppb -1 | x | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| %RSD | 150 | 661 | 49.01 | 2.09 | 0 | 2.09 | 0 | 187.2 | 112.4 | 83.32 | |
| MN-44 Calib 5ppb -2 | x | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| %RSD | 0 | 2.43 | 4991 | 112.3 | 0 | 352.1 | 0 | 102.7 | 211.8 | 219.5 | |
| MN-43 Calib 10ppb -3 | x | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| %RSD | 0 | 632.2 | 314.8 | 91.16 | 0 | 67.83 | 0 | 201.6 | 158.8 | 220.4 | |
| M-46 KPT no TCF | x | 3141 | 1802 | 279.3 | 1784 | 0 | 5654 | 0 | 5.92 | -0.13 | -492.5 |
| %RSD | 2.3 | 3.61 | 1.91 | 1.73 | 0 | 0.94 | 0 | 61.24 | 679.2 | 3.34 | |
| M-47 KPT no TCF 1 | x | 3087 | 1733 | 265.3 | 1728 | 0 | 5953 | 0 | 10.28 | 0.28 | -485.4 |
| %RSD | 2.12 | 1.13 | 0.49 | 1.23 | 0 | 1.31 | 0 | 5.25 | 196.6 | 2.45 | |

Tableau 6 e

| | 203Tl ppb | 205Tl ppb | 207Pb ppb | 209Bi ppb | |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| M-48 Acid blank | x | 0 | 0 | 0.02 | 0 |
| %RSD | 1167 | 239.6 | 1041 | 104.1 | |
| MN-45 Calib 1ppb -1 | x | 0.09 | 0.07 | -0.53 | 0.91 |
| %RSD | 11.19 | 8.64 | 6.22 | 1.39 | |
| MN-44 Calib 5ppb -2 | x | -0.01 | -0.02 | -0.46 | 4.71 |
| %RSD | 95.47 | 93.83 | 2.59 | 0.6 | |
| MN-43 Calib 10ppb -3 | x | 0.18 | 0.2 | -0.17 | 10.15 |
| %RSD | 3 | 12.74 | 9.09 | 1.39 | |
| M-46 KPT no TCF | x | 327.1 | 326.1 | 83240 | 678.4 |
| %RSD | 5.07 | 2.1 | 1.68 | 1.87 | |
| M-47 KPT no TCF 1 | x | 375.8 | 368.7 | 86400 | 697.7 |
| %RSD | 1.52 | 5.27 | 1.08 | 0.61 | |

Les éléments présentés dans le tableau précédent sont les éléments contenus dans le KPT-1 pouvant avoir une interférence avec le Bi, Te et Se à l'analyse au ICP-MS. Les teneurs ayant une valeur nulle ne seraient pas les meilleurs éléments comme calibrant pour le passage à ICP-MS car ils sont absents dans le KPT-1 et comme ils sont nuls, il n'interfèrent pas avec le Bi, Te et Se. Voici les éléments en très faibles teneurs ou sous la limite de détection: Ni 61, Ar 77, Hf 177 et Ta 181. Voici d'autres éléments ayant une faible concentration dans le KPT: 189 Os, 193 Ir et 197 Au. Le choix d'un de ces éléments va se faire selon la disponibilité des éléments au laboratoire. On peut presque déjà éliminer les éléments ayant un autre état d'oxydation présent dans les interférences comme le Ni 61 à cause du Ni 62, l'Hf 177 à cause de l'Hf 178. On peut aussi enlever le Ir 193 à cause d'un très haut %RSD ainsi que Au 197 car trop coûteux. Le choix reste avec l'Ar 77, Ta 181 et Os 189.

Il faut aussi constater que le Se, Te et Bi sont en abondance dans cette analyse. En prenant les valeurs moyennes connues dans le KPT, il est possible de déduire un taux de récupération de ces éléments lorsqu'il y a absence de TCF dans l'analyse. On obtient donc :

Tableau 7a

| | 125T | 126T | 128Te | 209Bi |
|-----------------|-------|------|-------|-------|
| | 82Se | e | e | |
| | ppb | ppb | ppb | ppb |
| M-46 KPT no TCF | | | | |
| x | 2845 | 231 | 198.9 | 205.1 |
| %RSD | 10.51 | 2.08 | 4.71 | 3.83 |
| Récupération | 97% | 66% | 57% | 59% |

Tableau 7b

| | 125T | 126Te | 128T | 209Bi |
|-------------------|------|-------|------|-------|
| | 82Se | e | e | |
| | ppb | ppb | ppb | ppb |
| M-47 KPT no TCF 1 | | | | |
| x | 3210 | 221.3 | 193 | 210.5 |
| %RSD | 7.83 | 2.61 | 1.29 | 1.87 |
| Récupération | 110% | 63% | 55% | 60% |

La phase 4

La phase 4 consiste à déduire la molarité optimale qu'il faut pour mieux réduire l'état d'oxydation des éléments Se, Te et Bi après la mise en solution du KPT-1.

Solution de départ

Après la mise en solution du KPT-1 (voir phase précédente), plusieurs molarités d'acide sont testées pour réduire les éléments. La réduction est effectuée avec 10ml de HCL avec la molarité à 6M, 4M, 2M, 1M et 0,5M. Après la réduction, on nettoie le récipient qui contient la solution d'acide et de poudre avec 90ml d'eau tout en filtrant celui-ci avec un filtre Whatman 114.

Passage dans le TCF

En se basant sur les travaux de Yu et al. (2001-2002) fut alors décidé d'utiliser une molarité d'acide à 0,1 M HCl qui selon Yu et al. (2001-2002) est commun aux trois éléments. Pour l'absorption, le montage est identique au précédent mais à cause des particules de roche, il faut maintenant mettre un filtre 0.45 μ m comme à la photo 1. Le débit du passage dans le TCF reste toujours à 1-3 ml min⁻¹, mais ici, il est primordial de bien le vérifier pour pouvoir avoir de bon résultats.

Désorption par HPA

Les TCF après absorption sont mis dans les récipients de quartz . On ajoute 5ml de HNO₃ et 1ml de HCl 12 M pour dissoudre la matière organique. On ajoute l'appareil au " Prog # 2" et on met les récipients dedans. Après le passage dans la machine on transvide le contenu dans des éprouvettes de plastique en s'assurant de bien nettoyer les récipients de quartz pure avec 6ml d'eau dé-ionisé. Il faut noter que 5 échantillons était du KPT avec les molarités dites précédemment et 1 "dopé" à 1ppm.

Préparation de l'ICP-MS

Pour les échantillons qui ne sont pas passés au HPA, il faut prendre 1ml de la solution d'origine avec 0,1 ml de HCl 12M, 0,5 ml HNO₃, 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 7,9 ml d'eau dé-ionisé. Pour les échantillons ayant été traité au HPA, il faut prendre 1ml de la solution ayant passé au HPA avec 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 8,5 ml d'eau dé-ionisé. Le blanc est constitué seulement de 0,1 ml de HCl 12M, 0,5 ml HNO₃, 0,5 ml de 0,1 % HCl avec 20 ppb de thallium (Tl) et 8,9 ml d'eau dé-ionisé. Ainsi, il sera possible de bien comparer les résultats.

Résultats

Tableau 8

| | 74Se | 76Se | 77Se | 78Se | 82Se | 122Te | 124Te | 125Te | 126Te | 128Te | 130Te | 203Tl | 209Bi |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb |
| MN-71-A solution 0.1ug de Te+Bi+Se (5M HCl) | | | | | | | | | | | | | |
| x | 2.84 | 1.27 | 22.73 | 3.73 | 4.84 | 67.4 | 57.28 | 7.62 | 7.6 | 7.68 | 7.66 | 99% | 6.17 |
| %RSD | 64.09 | 32.76 | 5.39 | 4.02 | 47.53 | 2.06 | 1.61 | 4.23 | 1.22 | 2.68 | 1.92 | 1 | 1.36 |
| MN-71-B Résidu (pas dans TCF) | | | | | | | | | | | | | |
| x | 7.52 | -0.34 | -5.09 | -1.4 | 1.29 | 18.7 | 14.35 | 0.95 | 1.06 | 1.29 | 1.66 | 0.05 | 0.12 |
| %RSD | 37.99 | 19.71 | 6.76 | 24.46 | 44.35 | 4.51 | 4.41 | 11.07 | 9.96 | 13.8 | 4.68 | 8.59 | 2.46 |
| MN-72-A (KPT initial, pas dans TCF) | | | | | | | | | | | | | |
| x | 53.13 | -0.32 | -3.25 | -0.74 | 1.22 | 26.25 | 19.18 | 0.39 | 0.52 | 0.76 | 3.25 | 0.28 | 0.52 |
| %RSD | 7.3 | 62.37 | 19.2 | 95.1 | 75.94 | 4.29 | 2.66 | 14.46 | 10.92 | 9.01 | 2.92 | 2.81 | 1.51 |
| MN-72-B KPT (0.2554g 6M HCl) ICP | | | | | | | | | | | | | |
| x | 428.2 | -9.22 | 905.1 | 36.51 | 57.06 | 2514 | 2042 | 93.94 | 93.23 | 102.7 | 108.4 | 98% | 76.78 |
| %RSD | 22.93 | 206.6 | 4.27 | 50.65 | 104.6 | 1.25 | 1.99 | 7.77 | 3.89 | 4.62 | 0.4 | 1 | 0.83 |
| MN-73-A (KPT initial, pas dans TCF) | | | | | | | | | | | | | |
| x | 66.49 | 0.11 | -4.64 | -0.11 | 2.49 | 47.37 | 34 | 0.35 | 0.49 | 0.72 | 4.52 | 0.39 | 0.59 |
| %RSD | 6.75 | 119.3 | 13.54 | 491 | 24.75 | 3.52 | 4.11 | 9.9 | 9.77 | 10.86 | 3.02 | 6.59 | 2.52 |
| MN-73-B KPT (0.2464g 4M HCl) | | | | | | | | | | | | | |
| x | 470 | -2.88 | 927.6 | -5.77 | 61.14 | 1772 | 1418 | 111.4 | 115.8 | 122.8 | 130.6 | 97% | 28.63 |
| %RSD | 28.4 | 203.1 | 2.59 | 352.7 | 49.78 | 1.23 | 4.51 | 8.29 | 3.31 | 3.62 | 4.56 | 1 | 1.22 |
| MN-73-C Résidu | | | | | | | | | | | | | |
| x | 64.48 | 0.45 | -3.47 | 0.43 | 2.39 | 44.43 | 31.95 | 0.5 | 0.55 | 0.79 | 4.25 | 0.35 | 0.36 |
| %RSD | 8.54 | 17.13 | 7.5 | 123.4 | 40.61 | 4.25 | 3.06 | 17.22 | 6.75 | 5.5 | 1.66 | 4.77 | 3.01 |
| MN-74-B KPT (0.2837g 2M HCl) ICP | | | | | | | | | | | | | |
| x | 267 | 28.38 | -609 | -6.39 | 51.46 | 762.3 | 576.7 | 28.91 | 32.06 | 41.51 | 46.57 | 96% | 23.22 |
| %RSD | 31.63 | 42.73 | 2.26 | 263.1 | 61.69 | 2.03 | 2.65 | 9.62 | 5.15 | 4.29 | 3.28 | 1 | 2.28 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| MN-74-C Résidu | | | | | | | | | | | | | |
| x | 116.5 | 0.75 | -3.93 | 0.09 | 2.29 | 125.7 | 90.05 | 0.71 | 0.84 | 1.02 | 7.4 | 0.7 | 0.73 |
| %RSD | 6.19 | 8.25 | 10.75 | 490.8 | 45.76 | 2.8 | 1.56 | 16.66 | 11.5 | 6.43 | 1.43 | 2.51 | 2.95 |
| MN-75-B KPT (0.2474g 1M HCl) | | | | | | | | | | | | | |
| x | 455.1 | 58.82 | -646 | 66.43 | 164.2 | 1518 | 1162 | 53.92 | 63.72 | 74.36 | 78.97 | 94% | 64.36 |
| %RSD | 24.82 | 17.96 | 3.51 | 41.41 | 16.39 | 1.77 | 1.08 | 9.57 | 7.59 | 6.43 | 2.97 | 1 | 1.29 |
| MN-75-C Résidu | | | | | | | | | | | | | |
| x | 119.4 | 0.34 | -5.02 | -0.15 | 1.17 | 139.8 | 96.42 | 0.68 | 0.75 | 0.86 | 6.82 | 0.87 | 0.12 |
| %RSD | 5.32 | 53.68 | 9.36 | 263.6 | 75.09 | 2.22 | 1.89 | 10.82 | 8.31 | 5.26 | 2.99 | 3.62 | 0.79 |
| MN-76-B KPT (0.2498g 0.5M HCl) ICP 1 | | | | | | | | | | | | | |
| x | 570.8 | 74.79 | 628.6 | 52.2 | 179.2 | 1726 | 1280 | 69.41 | 79.57 | 85.14 | 94.5 | 93% | 110.8 |
| %RSD | 32.84 | 11.15 | 3.59 | 58.95 | 28 | 2.32 | 1.3 | 8.87 | 2.62 | 1.75 | 3.54 | 1 | 1.94 |
| MN-76-C Résidu | | | | | | | | | | | | | |
| x | 202.8 | 0.56 | -3.79 | -0.55 | 2.2 | 270 | 189.2 | 1.24 | 1.26 | 1.36 | 11.94 | 1.33 | 0.14 |
| %RSD | 6.55 | 30.5 | 9.03 | 137.1 | 81.45 | 1.35 | 1.33 | 5.42 | 10.01 | 3.56 | 0.94 | 1.81 | 0.52 |
| MN-80 1ppm dans HPA | | | | | | | | | | | | | |
| x | 94.34 | 37.71 | 29.3 | 57.98 | 77.47 | 153.3 | 114 | 77.84 | 78.35 | 80.63 | 81.35 | 100% | 82.04 |
| %RSD | 64.09 | 56.9 | 103.3 | 9.01 | 2.53 | 44.53 | 5.78 | 3.47 | 3.71 | 0.99 | 3.53 | 1 | 1.15 |

En divisant les données analysées du KPT-1 par l'étude GéoPT18, il est possible de trouver le taux de récupération de cette analyse. Voici les résultats :

Tableau 9

| Récupération | Se | Te | Bi |
|--------------|----|--------|-----|
| 0,5 M | 6% | 20-27% | 12% |
| 1M | 6% | 15-23% | 7% |
| 2M | 2% | 8-13% | 2% |
| 4M | 2% | 32-37% | 3% |
| 6M | 2% | 27-31% | 8% |

Il est possible de constater qu'il est difficile de pouvoir analyser les trois éléments ensembles. La matrice minérale n'a pas été complètement enlevée lors du passage dans le TCF. Les différentes molarités nécessaires pour bien analyser les éléments sont différentes d'un élément à l'autre ce qui est donc un problème si la technique veut analyser les trois éléments ensembles.

Conclusion

Ce projet avait pour but de pouvoir préconcentrer différents éléments Se, Te et Bi à partir du TCF pour des fins d'analyse et ainsi réduire la matrice minérale d'un échantillon rocheux à sa plus simple expression.

Il fut possible de constater que lorsqu'une solution contenant seulement les éléments analysés avec de l'eau et un acide HCl, le TCF fut d'un très grand secours pour les préconcentrer. Il faut constater que l'analyse de ce type de solution fut fructueuse.

La méthode de désorption de Yu et al. (2001-2002) est très bonne mais les résultats obtenus en laboratoire sont différents de ceux de Yu et al. (2001-2002). Cela indique qu'il existe un manque d'information dans la méthode proposée par rapport à la désorption de éléments et explique la non reproductibilité des résultats.

La méthode de désorption à l'aide de HPA fut très productive. En effet, les résultats obtenus par cette méthode ont données des résultats très prometteurs lors des analyses avec des solutions aqueuses. Un taux de récupération d'environ 95 à 97% du Te et une récupération de 97% pour le Bi. Cette méthode se rapproche le plus des résultats de Yu et al. (2001-2002) a obtenu. Mais cette méthode, lors d'une analyse avec une matrice rocheuse s'annonce plus difficile contenu des faibles taux de récupération obtenus.

Enfin, les résultats obtenus lors d'analyses avec matrice rocheuse indiquent une difficulté d'obtenir des résultats fiables avec les paramètres actuels d'analyses. En effet, lorsque les échantillons sont plus complexes lors de l'analyse, les résultats ne sont pas concluant. Trop de paramètres sont à contrôler lors de l'analyse, ce qui entraine des résultats sous les taux de récupération obtenu lors d'échantillon en solution aqueuses.

Avec les paramètres actuels, la préconcentration et l'analyse des trois éléments ensemble (Se, Te et Bi) semblent être impossible. Trop de facteurs viennent compromettre les résultats. Une étude plus poussée semble être la solution à parcourir pour pouvoir bien quantifier chaque étape d'analyse et ainsi réduire au maximum les causes d'incertitudes et augmenter le taux de récupération des éléments.

Suggestion

Comme vue précédemment, avec les paramètres actuels d'analyse, il est impossible d'analyser ces trois éléments ensembles. Voici donc une série de variables qu'il serait important de bien paramétrer pour avoir des résultats plus représentatifs.

Une première variable est lors de la mise en solution de l'échantillon rocheux, le fait que l'acide fluorhydrique volatilise la silice dans l'échantillon pourrait de se même fait volatiliser d'autres éléments comme des composés de sélénium, tellure ou bismuth ce qui entraînerait une perte en ces éléments.

Lors de la réduction des états d'oxydation du Se, Te et Bi, on a remarqué qu'il y a une différence de molarité pour réduire l'état d'oxydation à un état moindre. Cette différence en termes de molarité a pour conséquence de réduire seulement une partie des autres éléments et laisser l'état d'oxydation plus élevé pour les autres. Il faut savoir que, par exemple, le Te^{6+} n'est pas capté par le TCF, si une partie ou la totalité du tellure pendant la réduction n'est pas réduite, il s'ensuit une plus faible teneur donc un taux de récupération plus faible.

Pendant le passage dans le TCF, plusieurs paramètres doivent être configurés de façon à obtenir, un passage optimal des échantillons. Tout d'abord, il faut s'assurer qu'il n'y ait aucune perte lors du passage soit par un mauvais joint dans les tubes ou soit par évaporation de la solution. Ensuite, la vitesse de passage fut réduite pour accommoder le Se car d'après les études de Yu et al. (2001-2002) et celle de Savard et al. (2006), le sélénium semblait le plus problématique. Mais il faut savoir que cette vitesse peut produire une saturation des autres éléments dans le TCF ce qui entraînerait une non-adsorption des autres éléments. Après le passage, il faut s'assurer d'avoir le moins d'interférence du aux éléments non désirables sur le TCF, comme le plomb ou l'arsenic qui ont des masses semblable à ceux du Bi et Te.

Après le passage au TCF, il faut faire la désorption. Il a été constaté que lorsqu'il y a une solution aqueuse peu de pertes se produisent à l'HPA, mais dans une matrice rocheuse les éléments à analyser peuvent être sous forme de composés ou une autre forme et peuvent se combiner à très haute pression-température. Ces composés peuvent se volatiliser et donc il y aura une perte des éléments à analyser. Il est donc primordial de s'assurer d'aucune perte.

Finalement, lors du transfert de l'HPA et de l'analyse à ICP-MS, il faut s'assurer que les éléments que l'on transfère ou analyses soit ceux que l'on veut et donc qu'il n'y ait pas ou peu d'éléments de masse semblable dans les éprouvettes à analyser.

Référence

- FERRI, T.; ROSSI, S.; SANGIORGIO, P.; (1998), *Simultaneous determination of speciation of selenium and tellurium in geological matrices by use of an iron (III)-modified chelating resin and cathodic stripping voltammetry*. *Analytica chimica acta* 361, pp 113-123.
- HALL, G.E.M; MACLAURIN, A.I.; PELCHAT, J.C.; GAUTHIER, G.; (1997), *Comparison of techniques of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of Bi, Se and Te by hydride generation*. *Chemical geology* 137, pp 19-89.
- HALL, G. E.M.; PELCHAT, J.-C.; (1997), *Analysis of geological materials for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry, part 1. Mutual hydride interferences*. *Journal of analytical atomic spectrometry*, vol 12, pp 97-102.
- MARIET, C. 2006. *Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)*. Site web : http://iramis.cea.fr/lps/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=348, consulté le 21 décembre 2009.
- MARIN L., LHOMME J.; CARIGNAN J.; (2001), *Determination of selenium concentration in sixty five reference materials for geochemical by GFAAS after separation with thiol cotton*. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 317-324.
- MARIN, L.; LHOMME, J.; CARIGNAN, J.; (2003), *GFAAS determination of selenium after separation with thiol cotton in lichens and plants: the importance of adding a mineral matrix before decomposition*. *Talanta* 61, pp119-125.
- SAVARD, D.; BÉDARD, L.P. ; BARNES, S.-J. ; (2006), *TCF selenium preconcentration in geological materials for determination at sub- $\mu\text{g g}^{-1}$ with INAA (Se/TCF-INAA)*. *Talanta* 70, pp566-571.
- SCHIRMER, T.; KOSCHINSKY, A.; BAU, M.; MARBLER, H.; HEIN, J.R.; SAVARD, D.; (2008) *Te-Se systematics of marine iron manganese crusts and nodules*. Jacobs University Bremen GmbH, U.S. Geological survey et UQAC, pp1-22.
- TAYLOR, S.R. ; MCLENNAN, S.M. (1995) *The geochemical evolution of the continental crust*. *Reviews of Geophysics*, 33, 241-265
- TORGOV, V.G.; VALL, G.A.; DEMIDOVA, M.G.; YATSENKO, V.T.; (1995), *Extraction-atomic absorption method for the determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium in geological samples*. *Chemical geology* 124, pp 101-107.
- WEBB, P.C.; THOMPSON, M.; POTTS, P.J.; BÉBARD, L.P.; (2006). *GEOPT18 - AN International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 18 / Jan 2006 (Quartz diorite, KPT-1)*. International Association of Geoanalysts Report. 32 p.

- YU, M.; SUN, D.; TIAN, W.; WANG, G.; SHEN, W.; XU, N.; (2001), *Systematic studies on absorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber*. *Analytica Chimica Acta* 428 (2001), pp 209-218.
- YU, M.; SUN, D.; TIAN, W.; WANG, G.; SHEN, W.; XU, N.; (2002), *Systematic studies on absorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, As, Sb, on thiol cotton fiber*. *Analytica Chimica Acta* 456 (2002), pp 147-155.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet de fin d'étude de l'Université du Québec à Chicoutimi sous la supervision de :

Dany Savard, spécialiste ICP-MS,

Paul Bédard, responsable du laboratoire d'analyse géochimique de l'UQAC

et

Sarah-Janes Barnes, titulaire de la chaire de recherche de métallogénie magmatique du Canada.

Annexe