

---

---

**Nanotechnologies — Dosage des impuretés dans les nanotubes en carbone (CNTs) par spectroscopie de masse à plasma induit (ICP-MS)**

*Nanotechnologies — Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry*

iTech Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

ISO/TS 13278:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sic/024d15cb-d61c-4169-8438-b90491e464db/iso-ts-13278-2011>



Withhold

iTech Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

ISO/TS 13278:2011  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sic/02dc15cb-d61c-4169-8438-b90491e464db/iso-ts-13278-2011>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2011

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions, symboles et abréviations</b> .....	<b>1</b>
<b>3.1</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>3.2</b> <b>Symboles et abréviations</b> .....	<b>2</b>
<b>4</b> <b>Échantillons et réactifs</b> .....	<b>2</b>
<b>4.1</b> <b>Généralités</b> .....	<b>2</b>
<b>4.2</b> <b>Échantillons</b> .....	<b>3</b>
<b>4.3</b> <b>Réactifs</b> .....	<b>3</b>
<b>4.4</b> <b>Solutions mères</b> .....	<b>3</b>
<b>4.5</b> <b>Solutions mères de dopage</b> .....	<b>4</b>
<b>4.6</b> <b>Solutions mères d'étalon interne</b> .....	<b>4</b>
<b>4.7</b> <b>Solutions étalons mères de réglage</b> .....	<b>4</b>
<b>5</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>5</b>
<b>6</b> <b>Prétraitement de l'échantillon</b> .....	<b>5</b>
<b>6.1</b> <b>Préparation de l'échantillon pour l'analyse par ICP-MS</b> .....	<b>5</b>
<b>6.2</b> <b>Digestion par voie humide sous haute pression</b> .....	<b>6</b>
<b>6.3</b> <b>Incinération par voie sèche et digestion acide combinées</b> .....	<b>6</b>
<b>6.4</b> <b>Digestion par micro-ondes</b> .....	<b>7</b>
<b>7</b> <b>Modes opératoires expérimentaux</b> .....	<b>8</b>
<b>7.1</b> <b>ICP-MS</b> .....	<b>8</b>
<b>7.2</b> <b>Interférences dans l'ICP-MS</b> .....	<b>8</b>
<b>7.3</b> <b>Sélection des isotopes</b> .....	<b>9</b>
<b>7.4</b> <b>Courbe d'étalonnage</b> .....	<b>9</b>
<b>7.5</b> <b>Évaluation du taux de récupération des méthodes au moyen des ajouts d'étalons</b> .....	<b>9</b>
<b>7.6</b> <b>Utilisation des étalons internes dans l'analyse ICP-MS</b> .....	<b>9</b>
<b>8</b> <b>Analyse des données et interprétation des résultats</b> .....	<b>10</b>
<b>8.1</b> <b>Calcul de la fraction massique des impuretés élémentaires dans l'échantillon d'essai</b> .....	<b>10</b>
<b>8.2</b> <b>Calcul du taux de récupération de l'agent de dopage (méthode)</b> .....	<b>10</b>
<b>9</b> <b>Estimation de l'incertitude</b> .....	<b>11</b>
<b>10</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>11</b>
<b>Annexe A (informative) Exemple de détermination des impuretés élémentaires dans des nanotubes de carbone</b> .....	<b>13</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>19</b>

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

Dans d'autres circonstances, en particulier lorsqu'il existe une demande urgente du marché, un comité technique peut décider de publier d'autres types de documents:

- une Spécification publiquement disponible ISO (ISO/PAS) représente un accord entre les experts dans un groupe de travail ISO et est acceptée pour publication si elle est approuvée par plus de 50 % des membres votants du comité dont relève le groupe de travail;
- une Spécification technique ISO (ISO/TS) représente un accord entre les membres d'un comité technique et est acceptée pour publication si elle est approuvée par 2/3 des membres votants du comité.

Une ISO/PAS ou ISO/TS fait l'objet d'un examen après trois ans afin de décider si elle est confirmée pour trois nouvelles années, révisée pour devenir une Norme internationale, ou annulée. Lorsqu'une ISO/PAS ou ISO/TS a été confirmée, elle fait l'objet d'un nouvel examen après trois ans qui décidera soit de sa transformation en Norme internationale soit de son annulation.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO/TS 13278 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

## Introduction

La spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) est une technique d'analyse multi-éléments utilisée pour les déterminations rapides, précises et exactes des éléments à l'état de traces. L'ICP-MS présente de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques d'analyse élémentaire telles que l'absorption atomique et la spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES). La capacité de traiter des matrices simples et complexes avec un minimum d'interférences de la matrice est liée à la haute température de la source ICP. L'ICP-MS possède également une grande sensibilité ainsi qu'une capacité de détection supérieure.

Compte tenu de leurs propriétés physiques et chimiques inhabituelles et de leurs applications potentielles dans bon nombre de domaines, les nanotubes de carbone (CNT) ont suscité un intérêt croissant et connu une évolution remarquable au cours de la dernière décennie. Les catalyseurs constitués de particules métalliques sont essentiels dans la production en masse de nanotubes par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)<sup>[1][2][3]</sup>. Après production de CNT, la suppression de ces catalyseurs résiduels (généralement Fe, Co, et/ou Ni) est l'un des principaux défis pour l'application des nanotubes de carbone dans de nombreux domaines<sup>[4]</sup>. Après des étapes de purification compliquées, la concentration de ces catalyseurs est mesurée. Il est préoccupant de constater que les résultats des études d'impact toxicologique et écologique de nanotubes de carbone pourraient être mal interprétés en raison de la présence d'impuretés dans les matériaux d'essai<sup>[5][6][7]</sup> et que les métaux pourraient être libérés dans l'environnement pendant la mise au rebut du produit au moyen de combustion ou d'autres moyens. En outre, les performances réelles attendues des matériaux de nanotubes pourraient dépendre de ces impuretés, raison pour laquelle il est si crucial d'utiliser des techniques fiables pour déterminer leur teneur dans ces matériaux.

Les méthodes actuellement disponibles pour l'analyse de la pureté des CNT comprennent l'analyse par activation neutronique (NAA), la microscopie électronique en transmission (MET) avec la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), la microscopie électronique à balayage (SEM) avec l'analyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS), l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la spectrométrie par fluorescence des rayons X<sup>[8][9][10][11][12]</sup>. Un certain nombre de ces techniques de caractérisation de nanotubes de carbone à paroi simple et/ou à parois multiples fait l'objet de normalisation au sein de l'ISO/TC 229, y compris la SEM (ISO/TS 10798), la TEM (ISO/TS 10797<sup>1)</sup>) et les méthodes de mesure pour la caractérisation des nanotubes de carbone à parois multiples (ISO/TR 10929<sup>2)</sup>).

<https://www.iso.org/standard/55132.html> Cependant, chaque méthode a ses limites pour la détermination des impuretés élémentaires. La TGA ne peut fournir qu'une estimation brute de la teneur en métaux. La NAA est une méthode quantitative et qualitative fondée sur des réactions nucléaires entre des neutrons et des noyaux cibles. Cette méthode fournit un rendement élevé pour la détermination précise et simultanée d'un certain nombre d'éléments majeurs, mineurs et à l'état de trace dans différents types d'échantillons situés dans la plage des parties par milliard ( $10^{-9}$ ) aux parties par million ( $10^{-6}$ ). Par ailleurs, en raison de ses indices de comparaison supérieurs, dont une grande précision, une bonne fidélité et pas de blanc matrice exigé, la NAA est largement utilisée pour la certification des matériaux de référence. La NAA n'est cependant pas une technique facilement disponible, car il s'agit non seulement d'un domaine hautement spécialisé de l'analyse, mais elle nécessite également l'accès à un réacteur nucléaire. D'autre part, l'ICP-MS permet également d'obtenir des résultats très précis et fidèles, tout en étant largement disponible dans la plupart des laboratoires du commerce. L'utilisation de l'ICP-MS avec introduction conventionnelle d'échantillon en solution nécessite cependant une solubilisation complète de l'échantillon. La digestion de certains types d'échantillons requiert des procédés de prétraitement approfondi. Les procédures de préparation des échantillons étalons sont disponibles pour des types de matrice usuels, y compris les sols, les roches et les spécimens biologiques. Toutefois, dans le cas des nanotubes de carbone, du fait de leur structure extrêmement stable et de l'encapsulation éventuelle de métaux dans les défauts de structure, les matériaux doivent subir des prétraitements destructifs spéciaux avant analyse par ICP-MS<sup>[12][13][14][15]</sup>. L'ICP-MS est plus sensible que la spectroscopie d'absorption atomique en four graphite, compte tenu de la capacité multi-éléments de l'ICP-AES.

Le but de la présente Spécification technique est de fournir des lignes directrices destinées à optimiser les méthodes de prétraitement d'échantillons de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT) et de nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) pour permettre des dosages exacts et quantitatifs des impuretés

1) En cours d'élaboration.

2) En cours d'élaboration.

élémentaires par analyse ICP-MS. Un exemple de dosage des impuretés élémentaires de nanotubes de carbone produits dans le commerce au moyen des méthodes décrites est donné dans l'Annexe A.

Withdrawing

iTech Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

ISO/TS 13278:2011  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sic/024d15cb-d61c-4169-8438-b90491e464db/iso-ts-13278-2011>

# Nanotechnologies — Dosage des impuretés dans les nanotubes en carbone (CNTs) par spectroscopie de masse à plasma induit (ICP-MS)

## 1 Domaine d'application

La présente Spécification technique fournit des méthodes pour la détermination des éléments résiduels autres que le carbone dans les échantillons de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT) et de nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS).

Le but de la présente Spécification technique est de fournir des procédures optimisées de digestion et de préparation d'échantillons SWCNT et MWCNT pour permettre un dosage exact et quantitatif des impuretés élémentaires par analyse ICP-MS.

## 2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence (y compris les éventuels amendements) s'applique.

ISO/TS 80004-3, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 3: Nano-objets en carbone*

## 3 Termes et définitions, symboles et abréviations

### 3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO/TS 80004-3 ainsi que les suivants s'appliquent.

#### 3.1.1

##### source de plasma induit

dispositif utilisé pour générer un plasma soutenu dans un gaz argon à la pression atmosphérique par des champs électromagnétiques de radiofréquences

#### 3.1.2

##### spectrométrie de masse à plasma induit ICP-MS

technique d'analyse comprenant un système d'introduction d'échantillon, une source de plasma induit pour la génération d'ions de(s) matériau(x) étudié(s), une interface plasma/vide et un spectromètre de masse comprenant une focalisation ionique et un système de séparation et de détection

NOTE L'ICP-MS permet de déterminer quantitativement des éléments mineurs, majeurs et en trace dans les échantillons relatifs à presque tous les domaines d'application de la chimie analytique.

#### 3.1.3

##### impureté élémentaire

élément autre que le carbone, présent dans un échantillon, et qui ne se présente pas sous forme de nanotubes de carbone

NOTE 1 Ces impuretés constituent les principaux résidus des catalyseurs à base de métaux utilisés au cours d'une production à grande échelle de nanotubes de carbone.

NOTE 2 Le carbone amorphe peut être considéré comme un autre type d'impureté dans des échantillons contenant des SWCNT et des MWCNT, mais il n'entre pas dans le domaine d'application de la présente Spécification technique.

### 3.2 Symboles et abréviations

CCT	technique de la cellule de collision
$c_i$	coefficient de sensibilité de la grandeur d'entrée, $x_i$ , défini comme $df/dx_i$
CNT	nanotube de carbone
$C_s$	concentration prévue, en microgrammes par litre, de la solution d'échantillon dopé fondée sur l'agent de dopage ajouté
CVD	dépôt chimique en phase vapeur
DRC	cellule à réaction dynamique
ICP-MS	spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif
ICP-AES	spectroscopie d'émission atomique à plasma induit
$k$	facteur d'élargissement
$I_d$	facteur de dilution de la solution d'échantillon analysée, en tenant compte de toutes les étapes de préparation de l'échantillon
MWCNT	nanotubes de carbone à parois multiples
$M_c$	concentration mesurée, en microgrammes par litre, de la solution d'échantillon analysée
$M_s$	concentration mesurée, en microgrammes par litre, de la solution d'échantillon dopée
NAA	analyse par activation neutronique
OD	diamètre extérieur
PTFE	polytétrafluoroéthylène
$S_w$	masse, en grammes, de l'échantillon de CNT
SWCNT	nanotube de carbone à paroi simple
$U$	incertitude élargie
$u_c(y)$	incertitude-type combinée du résultat final
$u(x_i)$	incertitude-type liée à la grandeur d'entrée, $x_i$
$V$	volume, en litres, de la solution d'échantillon analysée
wt %	pourcentage en masse

## 4 Échantillons et réactifs

### 4.1 Généralités

Les échantillons CNT produits par différents procédés contiennent normalement des impuretés composées de carbone amorphe et d'autres éléments, si elles ne sont pas spécifiquement séparées. L'ICP-MS permet la détermination des éléments majeurs, mineurs et en traces, fournissant des informations quantitatives importantes pour la caractérisation de la pureté relative des échantillons de CNT. L'acquisition du spectre de masse du plasma permet d'obtenir les données pour tout le tableau périodique en quelques minutes, avec des limites de détection inférieures à 0,1 µg/l pour la plupart des éléments.



## 4.2 Échantillons

Des échantillons contenant des SWCNT ou des MWCNT, ou les deux, doivent être utilisés.

## 4.3 Réactifs

### 4.3.1 Généralités

Il convient que tous les réactifs soient préparés et stockés dans des récipients en polytétrafluoroéthylène (PTFE) préalablement nettoyés à l'acide nitrique et à l'eau ultra-pure. Des récipients préalablement nettoyés à base de polypropylène, de quartz, ou d'autres matériaux peuvent également convenir.

### 4.3.2 Pureté des acides

Les acides dotés d'un très haut degré de pureté (par exemple HNO<sub>3</sub>, réactif garanti ou qualité équivalente) doivent être utilisés pour la dissolution et la préparation de l'échantillon des étalons.

### 4.3.3 Pureté des réactifs

Les produits chimiques de qualité garantie (99,99 % ou supérieure à 99,99 %) doivent être utilisés dans tous les essais (par exemple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, réactif garanti ou grade équivalent). Il convient d'utiliser des matériaux de référence certifiés lorsqu'ils sont disponibles.

### 4.3.4 Pureté de l'eau

Une eau ultra-pure ayant une résistivité d'au moins 18 MΩ cm doit être utilisée dans tous les essais.

## 4.4 Solutions mères

### 4.4.1 Généralités

Les solutions mères peuvent être obtenues directement comme étalons multi-éléments auprès de fournisseurs commerciaux agréés ou d'instituts nationaux de métrologie en tant que matériaux de référence certifiés. Elles peuvent être également préparées à partir d'étalons mono-élément ou de matériaux de départ internes appropriés, même si cela peut être difficile en raison des problèmes de contamination croisée. Les solutions mères suivantes doivent être disponibles pour l'étalonnage de l'appareil. Il convient que la pureté des matériaux de départ soit évaluée.

### 4.4.2 Solution mère étalon n°1 pour ICP-MS

1 000 mg/l de chacun des éléments (Ca, Ce, Gd, Ge, Hg, La, Li, Sb, Sm, Ti, W, Yb) dans une solution aqueuse à 10 % en volume de HNO<sub>3</sub> (1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub>).

### 4.4.3 Solution mère étalon n°2 pour ICP-MS

100 mg/l de chacun des éléments (As, B, Be, Fe, Se, Zn) dans une solution aqueuse à 1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub>.

### 4.4.4 Solution mère étalon n°3 pour ICP-MS

10 mg/l de chacun des éléments (Ag, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Te, Tl, U, V) dans une solution aqueuse à 1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub>.

NOTE Il convient de préparer un étalon de travail quotidiennement.

## 4.5 Solutions mères de dopage

### 4.5.1 Généralités

Les étalons multi-éléments de dopage sont disponibles auprès de fournisseurs commerciaux et des instituts nationaux de métrologie. En variante, les solutions mères des étalons multi-éléments de dopage peuvent être préparées en interne en tenant dûment compte de la pureté de l'eau et des acides. Les solutions mères de dopage suivantes doivent être à disposition.

### 4.5.2 Solution mère de dopage n°1

10 mg/l de chacun des éléments As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Se, V, et Zn dans une solution aqueuse à 1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub>.

### 4.5.3 Solution mère de dopage n°2

20 mg/l de chacun des éléments Be, Cd, Fe, Ni, Gd, Ge, Sr, V, W, Yb, et Pb dans une solution aqueuse à 1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub>.

## 4.6 Solutions mères d'étalon interne

### 4.6.1 Généralités

Les solutions étalons internes mono-élément sont disponibles dans le commerce et auprès des instituts nationaux de métrologie. En variante, les solutions mères d'étalon interne peuvent être préparées en interne en veillant tout particulièrement à la pureté de l'eau et des acides. Les solutions mères d'étalon interne suivantes doivent être disponibles pour l'étalonnage de l'appareil.

### 4.6.2 Étalon interne n°1

1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub> contenant 10 mg/l de Sc dilués dans de l'eau ultra-pure.

### 4.6.3 Étalon interne n°2

1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub> contenant 10 mg/l de Y dilués dans de l'eau ultra-pure.

### 4.6.4 Étalon interne n°3

1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub> contenant 10 mg/l de Rh dilués dans de l'eau ultra-pure.

### 4.6.5 Étalon interne n°4

1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub> contenant 10 mg/l de In dilués dans de l'eau ultra-pure.

### 4.6.6 Étalon interne n°5

1,6 mol/l de HNO<sub>3</sub> contenant 10 mg/l de Tb dilués dans de l'eau ultra-pure.

NOTE 10 µg/l de chaque étalon interne représente la concentration finale utilisée dans les étalons et les échantillons.

## 4.7 Solutions étalons mères de réglage

### 4.7.1 Généralités

Le réglage de l'appareil doit être effectué quotidiennement. Les solutions étalons mono-élément de réglage sont disponibles auprès de fournisseurs commerciaux et des instituts nationaux de métrologie. En variante, les solutions étalons de réglage peuvent être préparées en interne en tenant dûment compte de la pureté de l'eau