

---

---

**Nanotechnologies — Dosage des impuretés dans les échantillons nanotubes de carbone (CNT) 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*

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

<https://standards.iteh.ai>  
ISO/TS 13278:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/f2b001a-9e92-4d05-a93c-c207f7b4f4e2/iso-ts-13278-2017>



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

[ISO/TS 13278:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/f2b001a-9e92-4d05-a93c-c207f7b4f4e2/iso-ts-13278-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/f2b001a-9e92-4d05-a93c-c207f7b4f4e2/iso-ts-13278-2017>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2017, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401  
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland  
Tel. +41 22 749 01 11  
Fax +41 22 749 09 47  
[copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
[www.iso.org](http://www.iso.org)

## Sommaire

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>v</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>vi</b>
<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>
3.1    Termes et définitions.....	1
3.2    Symboles et abréviations.....	2
<b>4</b> <b>Échantillons et réactifs</b> .....	<b>3</b>
4.1    Généralités.....	3
4.2    Échantillons.....	3
4.3    Réactifs.....	3
4.3.1    Généralités.....	3
4.3.2    Pureté des acides.....	3
4.3.3    Pureté des réactifs.....	3
4.3.4    Pureté de l'eau.....	3
4.4    Solutions mères.....	3
4.4.1    Généralités.....	3
4.4.2    Solution mère étalon n°1 pour ICP-MS.....	4
4.4.3    Solution mère étalon n°2 pour ICP-MS.....	4
4.4.4    Solution mère étalon n°3 pour ICP-MS.....	4
4.5    Solutions mères de dopage.....	4
4.5.1    Généralités.....	4
4.5.2    Solution mère de dopage n°1.....	4
4.5.3    Solution mère de dopage n°2.....	4
4.6    Solutions mères d'étalon interne.....	4
4.6.1    Généralités.....	4
4.6.2    Étalon interne n°1.....	4
4.6.3    Étalon interne n°2.....	5
4.6.4    Étalon interne n°3.....	5
4.6.5    Étalon interne n°4.....	5
4.6.6    Étalon interne n°5.....	5
4.7    Solutions étalons mères de réglage.....	5
4.7.1    Généralités.....	5
4.7.2    Solution étalon de réglage n°1.....	5
4.7.3    Solution étalon de réglage n°2.....	5
4.7.4    Solution étalon de réglage n°3.....	5
4.7.5    Solution étalon de réglage n°4.....	5
4.7.6    Solution étalon de réglage n°5.....	5
<b>5</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>6</b>
<b>6</b> <b>Prétraitement de l'échantillon</b> .....	<b>6</b>
6.1    Préparation de l'échantillon pour l'analyse par ICP-MS.....	6
6.2    Digestion par voie humide sous haute pression.....	6
6.3    Incinération par voie sèche et digestion acide combinées.....	7
6.4    Digestion par micro-ondes.....	8
<b>7</b> <b>Modes opératoires expérimentaux</b> .....	<b>9</b>
7.1    Réglages de l'instrument pour l'ICP-MS.....	9
7.2    Interférences dans l'ICP-MS.....	9
7.3    Sélection des isotopes.....	9
7.4    Courbe d'étalonnage.....	10
7.5    Évaluation du taux de récupération des méthodes au moyen des ajouts d'étalons.....	10
7.6    Utilisation des étalons internes dans l'analyse ICP-MS.....	10

<b>8</b>	<b>Analyse des données et interprétation des résultats</b> .....	<b>11</b>
8.1	Calcul de la fraction massique des impuretés élémentaires dans l'échantillon d'essai.....	11
8.2	Calcul du taux de récupération de l'agent de dopage (méthode).....	11
<b>9</b>	<b>Estimation de l'incertitude</b> .....	<b>11</b>
<b>10</b>	<b>Rapport d'essai</b> .....	<b>12</b>
<b>Annexe A (informative) Exemple de détermination des impuretés élémentaires dans des nanotubes de carbone</b> .....		<b>14</b>
<b>Bibliographie</b> .....		<b>20</b>

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

[ISO/TS 13278:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/f2b001a-9e92-4d05-a93c-c207f7b4f4e2/iso-ts-13278-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/f2b001a-9e92-4d05-a93c-c207f7b4f4e2/iso-ts-13278-2017>

## 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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO/TS 13278:2011), qui a fait l'objet d'une révision technique.

## Introduction

Les catalyseurs constitués de particules métalliques sont essentiels dans la production en masse de nanotubes par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)[1][2][3]. 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[4]. 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[5][6][7] 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[8][9][10][11][12]. 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 (voir l'ISO/TS 10798), la MET (voir l'ISO/TS 10797) et les méthodes de mesure pour la caractérisation des nanotubes de carbone à parois multiples (voir l'ISO/TR 10929).

Cependant, chaque méthode a ses limites pour la détermination des impuretés élémentaires. L'ICP-MS permet d'obtenir des résultats justes et précis, tout en étant largement disponible dans la plupart des laboratoires commerciaux. 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 approfondis. 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[12][16][17][18].

Le but du présent document 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 élémentaires par analyse ICP-MS. Un exemple de dosage des impuretés élémentaires de nanotubes de carbone du commerce au moyen des méthodes décrites est donné dans l'[Annexe A](#).

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

## 1 Domaine d'application

Le présent document 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 du présent document 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 suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 s'applique (y compris les éventuels amendements).

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

ISO/TS 80004-6, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 6: Caractérisation des nano-objets*

## 3 Termes et définitions, symboles et abréviations

### 3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions de l'ISO/TS 80004-3, l'ISO/TS 80004-6 ainsi que les suivants, s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

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

méthode de spectrométrie de masse à plasma induit dans laquelle une décharge à haute température est générée dans un flux d'argon par un champ magnétique alternatif induit par une bobine d'induction fonctionnant en radiofréquences et qui entoure le tube contenant le gaz qui est détectée par un spectromètre de masse

Note 1 à l'article: 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.

### 3.1.2

#### impureté élémentaire

élément autre que le carbone, présent dans un échantillon de nanotubes de carbone

Note 1 à l'article: 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 à l'article: Le carbone amorphe peut être considéré comme un autre type d'impureté dans des échantillons contenant des SWCNT et des MWCNT.

## 3.2 Symboles et abréviations

CCT	technique de la cellule de collision (Collision Cell Technology)
$c_i$	coefficient de sensibilité de la grandeur d'entrée, $x_i$ , défini comme $df/dx_i$
CNT	nanotube de carbone (Carbon NanoTube)
$C_s$	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 (Chemical Vapour Deposition)
DRC	cellule à réaction dynamique (Dynamic Reaction Cell)
EDX	analyse en dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive X-ray analysis)
EELS	spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy)
ICP-MS	spectrométrie de masse à plasma induit (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICP-AES	spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)
$k$	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 (MultiWall Carbon NanoTube)
$M_c$	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 (Neutron Activation Analysis)
OD	diamètre extérieur (Outer Diameter)
PTFE	polytétrafluoroéthylène
SEM	microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy)
$S_w$	masse, en grammes, de l'échantillon de CNT
SWCNT	nanotube de carbone à paroi simple (Single-Wall Carbon NanoTube)
MET	microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy)
TGA	analyse thermogravimétrique (ThermoGravimetric Analysis)



$U$	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
XPS	spectroscopie de photoélectrons par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRF	spectrométrie par fluorescence des rayons X (X-ray Fluorescence Spectrometry)

## 4 Échantillons et réactifs

### 4.1 Généralités

Les échantillons de CNT produits par différents procédés contiennent habituellement des impuretés composées de carbone amorphe et d'autres éléments. L'ICP-MS permet la détermination des éléments majeurs, mineurs et en traces, fournissant des informations quantitatives importantes pour la caractérisation de la pureté des échantillons de CNT.

### 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>, métal-trace 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 à 298 K (25 °C) 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-éléments 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>. 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-éléments 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.

Il convient d'effectuer un essai préliminaire sur l'échantillon de digestion afin de sélectionner les étalons internes appropriés, pour s'assurer que les éléments de l'étalon interne ne sont pas présents dans les échantillons.

#### 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.