



Cours ICP-MS

Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif
Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

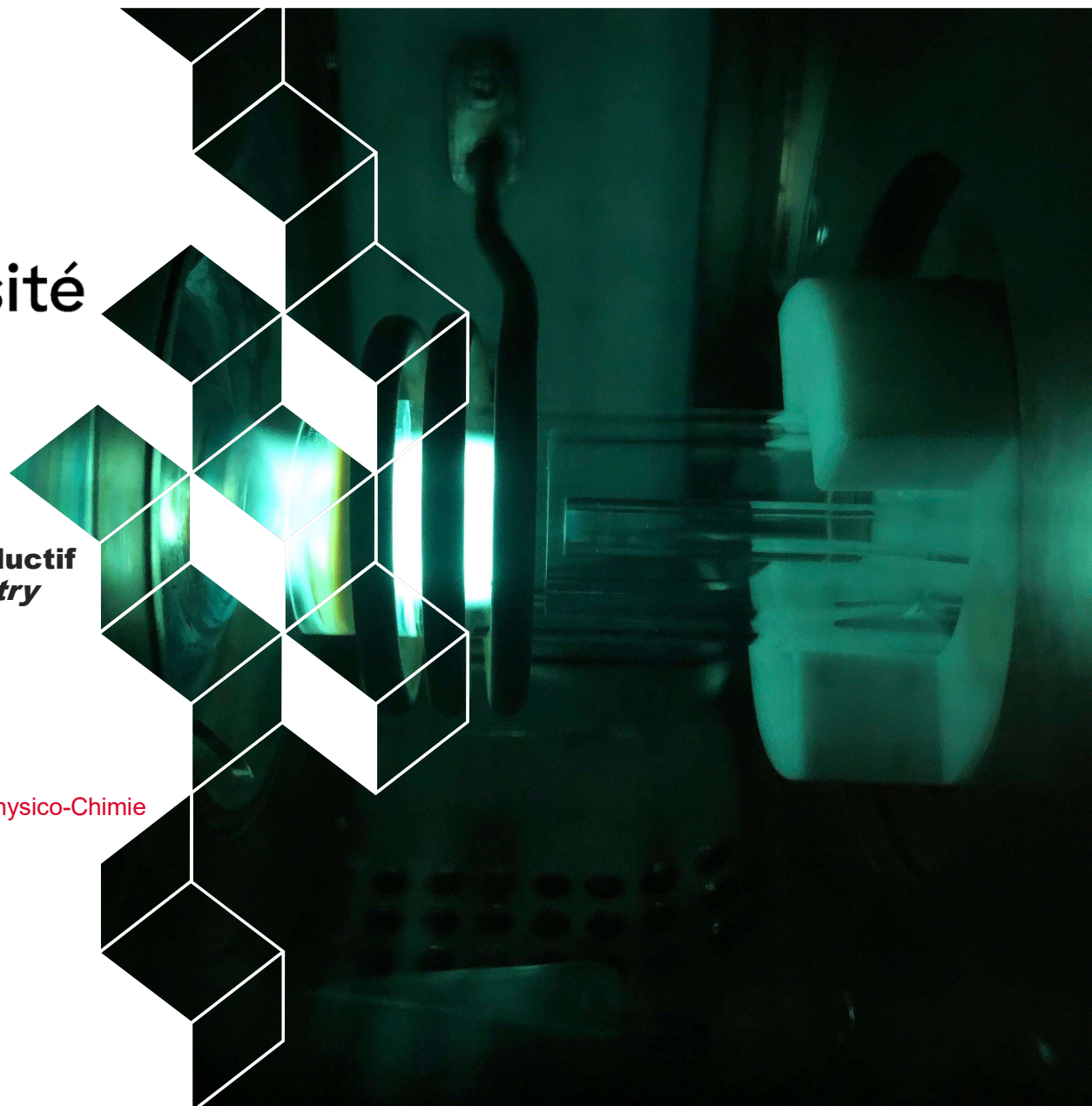
Partie 3: Performances analytiques

Laëtitia KASPRZAK (laetitia.kasprzak@cea.fr)

DES, ISAS, Département de Recherche sur les Matériaux et la Physico-Chimie
pour les énergies bas carbone,

CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

Nantes, le 28 Février 2024



SOMMAIRE - PARTIE 3

- 1. Stratégie analytique en ICP-MS**
- 2. Méthodes d'étalonnage**
- 3. Incertitudes**





1 ■ Stratégie analytique

Développement d'une méthode quantitative



- Sélection d'un mode de préparation de l'échantillon
- Optimisation de l'ICP-MS
- Réaliser une analyse semi-quantitative
- Vérifier l'absence d'interférences
- Sélection des paramètres de la méthode d'analyse
- Sélection de la méthode d'étalonnage et de la gamme de calibration
- Vérifier l'étalonnage avec un étalon différent
- Faire les contrôles qualité (procédures en vigueur au labo)
- Analyser les échantillons



Contraintes

- **Liées à l'échantillon:** solide ou liquide (aqueux ou organique)

- Quantité disponible
- Éléments à analyser
- Type d'analyse: totale, spéciation, isotopie



Conditionne la préparation et la configuration de l'ICP-MS

- **Liées à l'ICP-MS:**

- Eviter l'extinction du plasma (si trop d'organiques)
- Minimiser le risque de bouchage du système d'introduction
- Limiter les dépôts sur l'optique ionique (charge en sels)
- Limiter les effets de matrice (dilution)
- Obtenir la meilleure LD et stabilité



Échantillon solide

■ Dissolution?

- Si possible, voie la plus confortable
- Acidifier la solution pour stabiliser les éléments trace
- HNO_3 préféré
- Limiter la concentration en solide dissous
- Dilution avant passage dans l'ICP

■ Extraction (spéciation)? Rendement d'extraction

- Spécifique, attention aux interférences spectrales (mat particulière)

■ Minéralisation?

- Voie acide?
 - Attention à la pureté des réactifs utilisés
 - Attention à la nature de l'acide de reprise
- Fusion

■ Pas de minéralisation: ETV, ablation laser?

Échantillon liquide

■ Aqueux ou organique?

organique

- minéralisation, combustion, carbonisation
 - Risque perte éléments volatils
- analyse directe par dilution dans solvant – visqueux
 - Tuyaux pompe péristaltique adaptés (tygon, viton, ...)
 - Nébuliseur et chambre adaptés (verre, quartz) + cônes Pt
 - Refroidissement de la chambre
- ajout O₂ dans le gaz de nébulisation
- augmentation puissance, débit de gaz

■ Viscosité?

■ *Concentration et nature des acides?*

■ *Concentration en solide dissous?*

■ Volume d'échantillon disponible?



Analyse semi-quantitative

- **Utile pour déterminer:**
 - Les éléments présents et estimer leur concentration
 - Les interférences potentielles
 - La dilution optimale de l'échantillon
 - Le choix des isotopes pour réaliser la mesure
- **Procédure analytique utile pour passer au crible un échantillon inconnu**



Développement de la méthode

Choix des isotopes:

- Si possible, utiliser un isotope avec une abondance isotopique importante pour les éléments en faible concentration
- Utiliser les isotopes à abondance plus faible pour les éléments attendus à forte concentration
- Éviter d'utiliser les isotopes où le fond (intensité du blanc) est trop important (interférences potentielles)
- Éviter les isotopes qui peuvent être interférés par des polyatomiques



2. Méthodes d'étalonnage



Etalonnages

Choix des isotopes:

- Si possible, utiliser un isotope avec une abondance isotopique importante pour les éléments en faible concentration
- Utiliser les isotopes à abondance plus faible pour les éléments attendus à forte concentration
- Éviter d'utiliser les isotopes où le fond (intensité du blanc) est trop important (interférences potentielles)
- Éviter les isotopes qui peuvent être interférés par des polyatomiques

Étalonnages

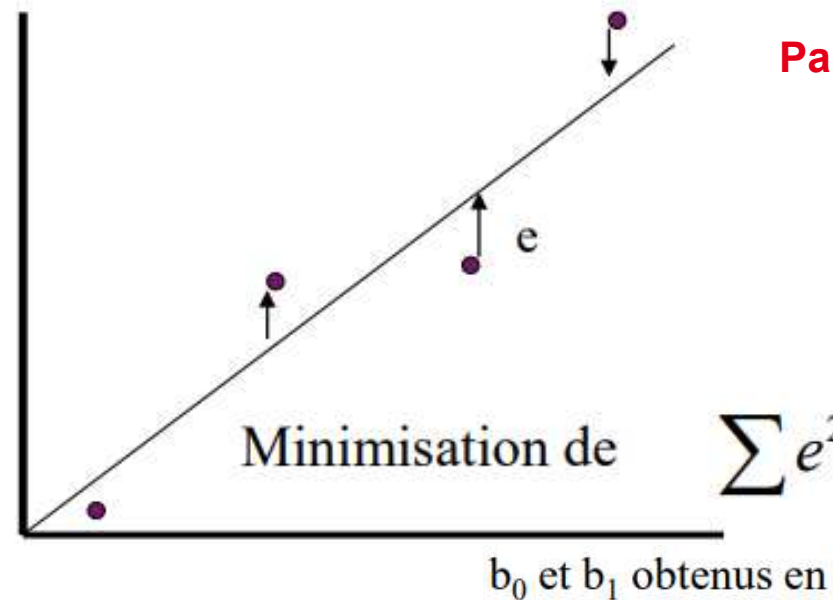


Toutes les techniques de spectrométrie atomique sont des techniques comparatives

➔ Étalonnage

- Étalonnage externe
- Ajouts dosés
- Étalonnage interne
- Dilution isotopique

➔ Souvent réalisé par régression linéaire par sélection d'un modèle (droite) et d'une méthode de régression



Paramètres de la droite d'étalonnage

$$y = b_0 + b_1 x$$

b_0 : ordonnée à l'origine

b_1 : pente



Méthode des moindres carrés

On a:
$$b_1 = \frac{\sum (x_i - x_m)(y_i - y_m)}{\sum (x_i - x_m)^2}$$
 Et
$$b_0 = y_m - b_1 x_m$$

Où:
$$x_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{et} \quad y_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

Somme des carrés des différences entre les intensités calculées pour chaque point au moyen de l'équation de la droite et la moyenne des intensités calculées

Tend vers 1

$$r = \left(\frac{\sum (y_c - y_m)^2}{\sum (y_i - y_m)^2} \right)^{1/2}$$

R est peu sensible à la dispersion des points

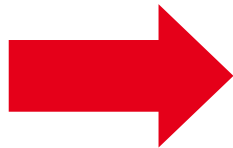
Somme des carrés des différences entre les valeurs expérimentales mesurées (moyenne des répliques) et la moyenne de ces valeurs

Application de la méthode des moindres carrés



Hypothèses devant être vérifiées:

- Aucune incertitude n'existe sur la valeur de **x**, autrement dit, l'erreur sur la concentration des solutions étalons doit être minime par rapport aux erreurs sur signal **y**
- Les erreurs **e** sont aléatoires, de moyenne nulle et ont une distribution normale
- L'écart-type sur la détermination de **y** est constant dans le domaine de contration utilisé, homogénéité des variances (vérifié par le test de Cochran)



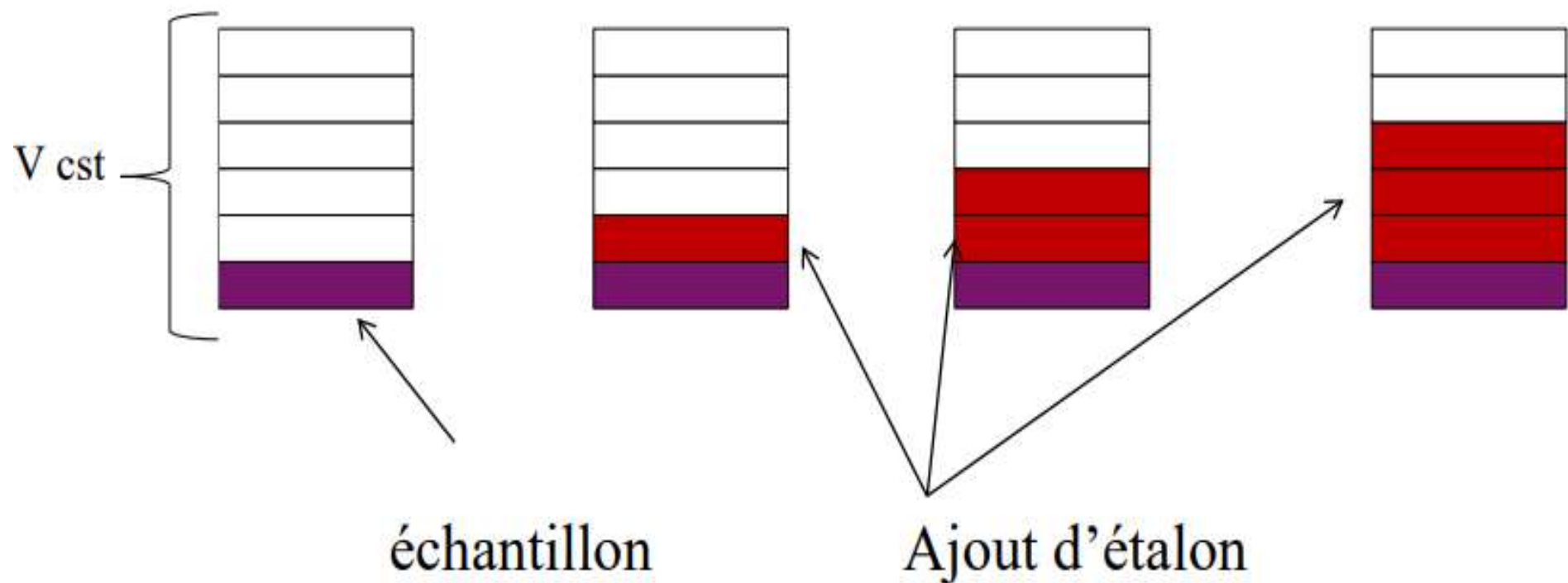
En général, cette condition n'est pas vérifiée en ICP-MS



Obligation de pondérer la régression

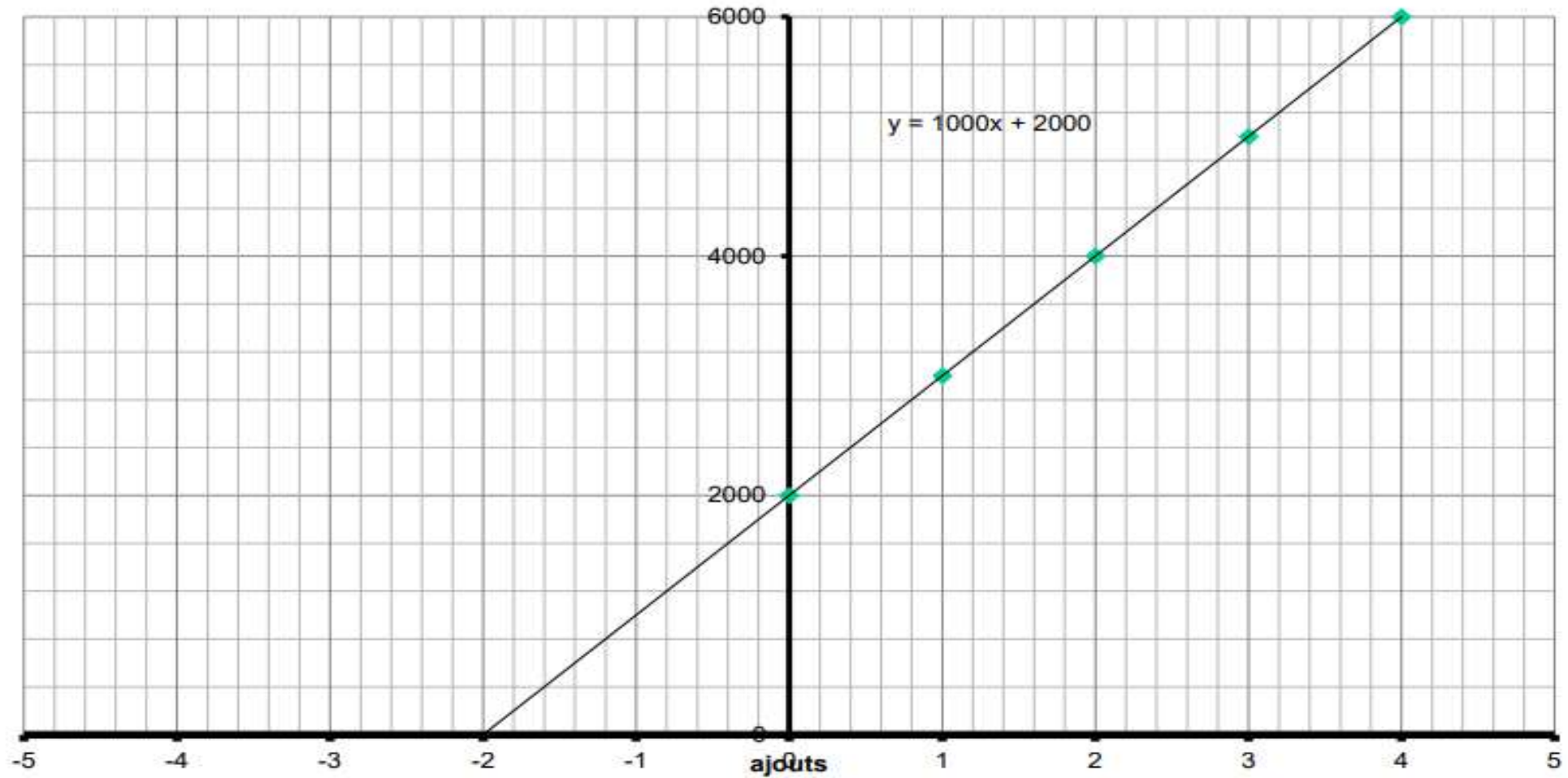
Méthode des ajouts dosés

Mode de préparation:



De préférence, dilution de l'échantillon et ajout de solution étalon minimal

Méthode des ajouts dosés



Méthode adaptée à la correction des effets de matrice de type physique



Ajouts dosés: précautions et limitations

- Ajout minimum *pour éviter de perturber et diluer l'échantillon*
- **Volumer à l'identique** chacune des solutions à analyser
- **Précision max** par ajouts égaux à la concentration de l'échantillon
- **Difficulté de réaliser une solution idéale en concentration** pour chaque élément
- **Vérifier la stricte linéarité de la réponse** (nécessite plusieurs ajouts), *besoin de diluer l'échantillon*
- Si l'interférence est dépendante du rapport élément analysé/interférence, **la méthode n'est pas utilisable**
- **La matrice doit avoir le même effet sur l'analyte ajouté** que sur l'analyte présent dans l'échantillon (*spéciation*)
- **Détérioration de la limite de détection**

Utilisation d'étalon interne, vérifications d'usage



- Etalon interne:

Correction utile et efficace pour compenser les changements de sensibilité dus à la matrice et à la dérive du signal



On travaille alors avec un rapport d'intensités I_a/I_e

- Critères de choix:

- Absent de l'échantillon
- Absence d'interférence sur la masse utilisée
- Comportement chimique, PI, m/Z proche de l'analyte
- Pas de générateur d'interférences
- Intensité proche de l'analyte et temps d'intégration équivalent



3. Performances analytiques



Capacité multi-élémentaire

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	A																
			L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

< 0,1 à 1 ng/kg

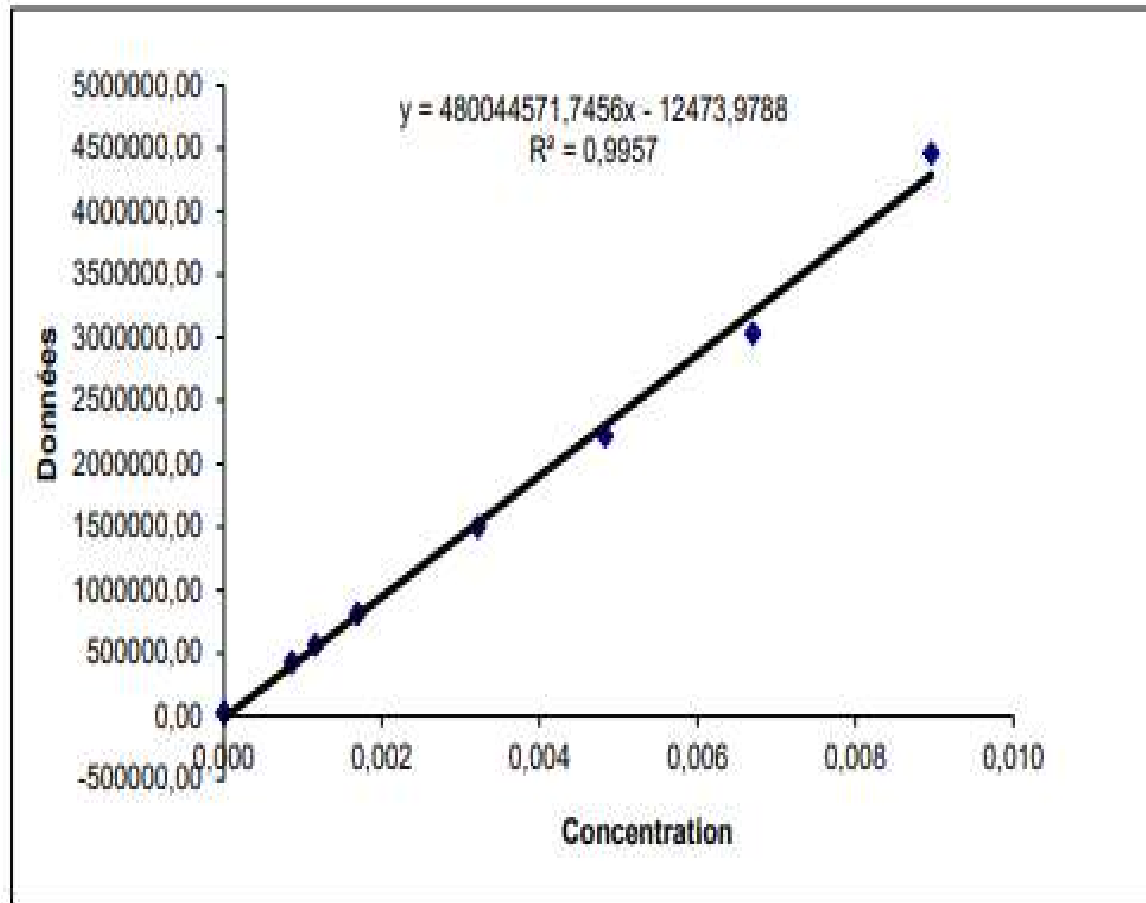
1 à 10 ng/kg

0,01 à 1 µg/kg

1 à 10 µg/kg

- < 0,1 à 1 ng/kg
- 1 à 10 ng/kg
- 0,01 à 1 µg/kg
- 1 à 10 µg/kg

LD et LQ



- Dépend de l'étendue de l'étalonnage
 - Plusieurs calculs reportés dans la littérature
 - **LQ = 3 x LD**
 - **LD les plus répandues:**
 - **BEC = moyenne blanc/pente**
(Concentration *Equivalente* au **BdF**)
 - **LD** calculée avec: $3s_{\text{blanc}}/S$
- s_{blanc} : écart-type du signal du blanc pour 10 mesures
 S : pente de la droite d'étalonnage



Optimisation

L'optimisation du signal des analytes et des taux d'interférents, ions polyatomiques et doublement chargés, est essentiellement liée **aux paramètres de fonctionnement du plasma**:

- *Puissance du générateur,*
- *Quantité d'aérosol introduite et vitesse d'introduction (débit du gaz de néb.),*
- *Distance d spire-interface,*
- *Réglages des tensions des lentilles de l'optique ionique,*
- *Réglages des paramètres du dispositif de collisions/réactions,*
- ...

Paramètre important: état de surface des différentes parties constituant le système d'introduction de l'échantillon.



Réglage de l'ensemble des paramètres via le **contrôle de la sensibilité** répartis sur la gamme de masse, d'un élément léger (Li, Mg, ...) à un lourd (Pb, U, ...), en passant par un élément de masse moyenne (In, Y, ...).

Le contrôle des interférents polyatomiques est réalisé par la **mesure du taux d'oxydes** (en général Ce) et par la **mesure du taux d'ions doublement chargés** en choisissant un élément à faible potentiel de seconde ionisation (Ba ou Ce).



Références

- **Practical Guide to ICP-MS – A tutorial for beginners**
- **Cours "ICP-MS" de UT2A (Université de Pau) – Hugues Paucot**
- **Cours "ICP-MS à cellule de collision/réaction: Bilan d'applications à la séparation" de INSTN – Anthony Nonell**
- **Techniques de l'ingénieur:**
 - P2720 V3: "ICP-MS: couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse"
 - P3740 V2: "Analyses isotopiques par spectrométrie de masse – méthodes et applications"
- **Constructeurs: Agilent, Perkin Elmer, Analytik Jena, Thermo Fisher**



Laëtitia KASPRZAK

CEA Saclay
DES/ISAS/DRMP/SCP/LANIE
91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Remerciements: A. Nonell, R. Brennetot