



## Cours ICP-MS

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

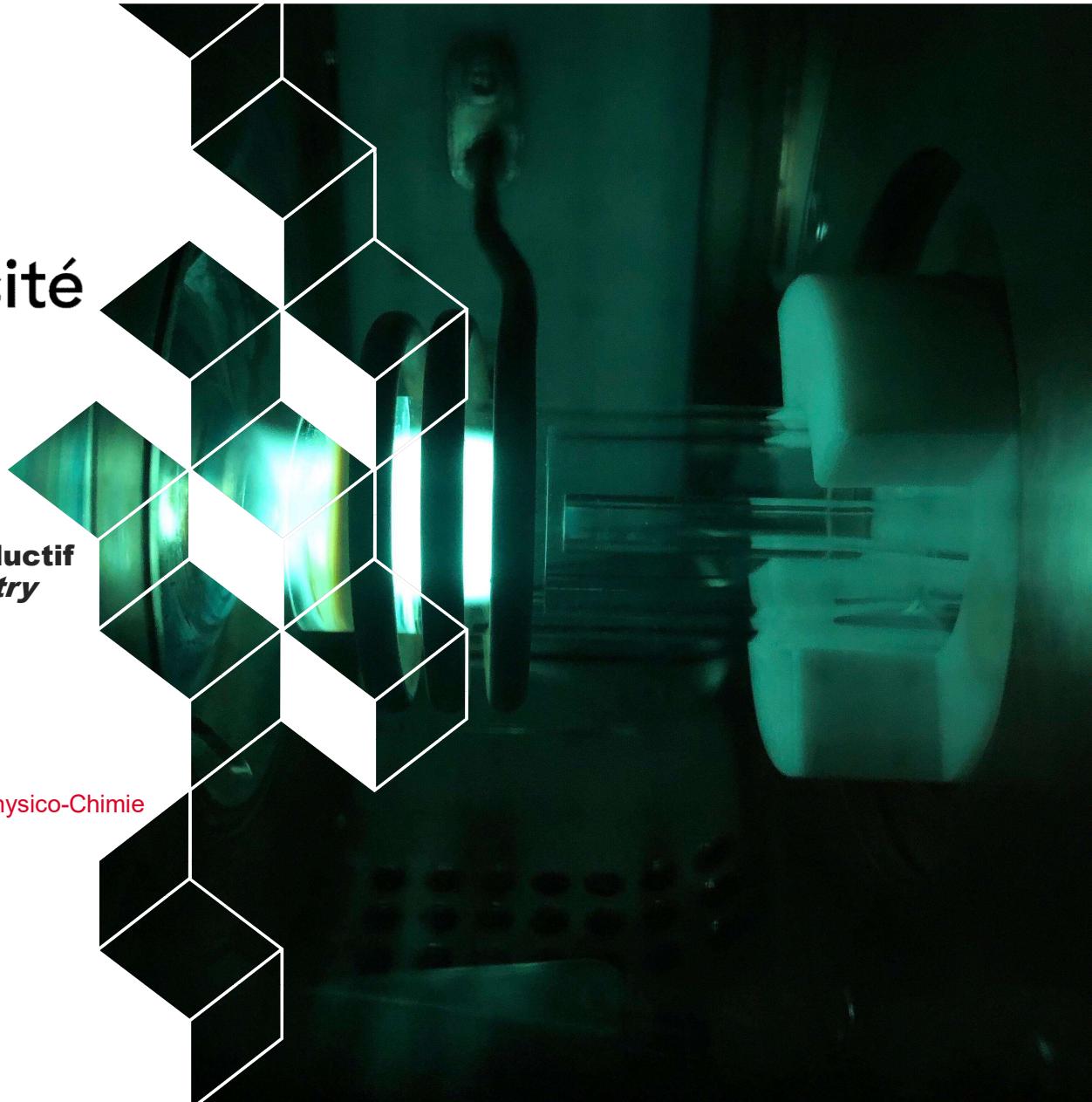
**Partie 3: Performances analytiques**

Laëtitia KASPRZAK ([laetitia.kasprzak@cea.fr](mailto: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. Stratégique 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
- $\text{HNO}_3$  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?
- Fusion
  - Attention à la pureté des réactifs utilisés
  - Attention à la nature de l'acide de reprise

## ■ Pas de minéralisation: ETV, ablation laser?



# Échantillon liquide

## ■ Aqueux ou 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 O<sub>2</sub> 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 ou 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 ou le fond (intensité du blanc) est trop important (interférences potentielles)
- Éviter les isotopes qui peuvent être interférés par des polyatomiques



# Etalonnages

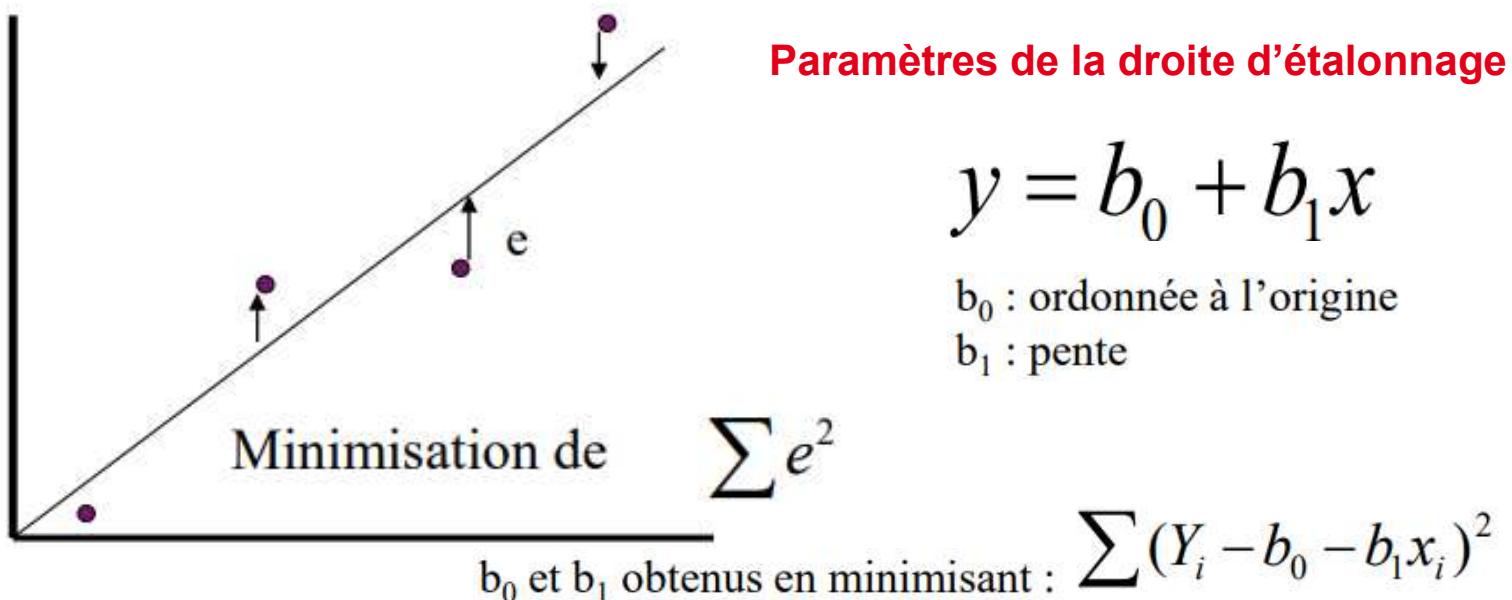
Toutes les techniques de spectrométrie atomique sont des techniques comparatives

## → Etalonnage

- 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





# Méthode des moindres carrés

On a:

$$b_1 = \frac{\sum (x_i - x_m)(y_i - y_m)}{\sum (x_i - x_m)^2} \quad \text{Et} \quad b_0 = y_m - b_1 x_m$$

Où:

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

Tend vers 1

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

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

**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*

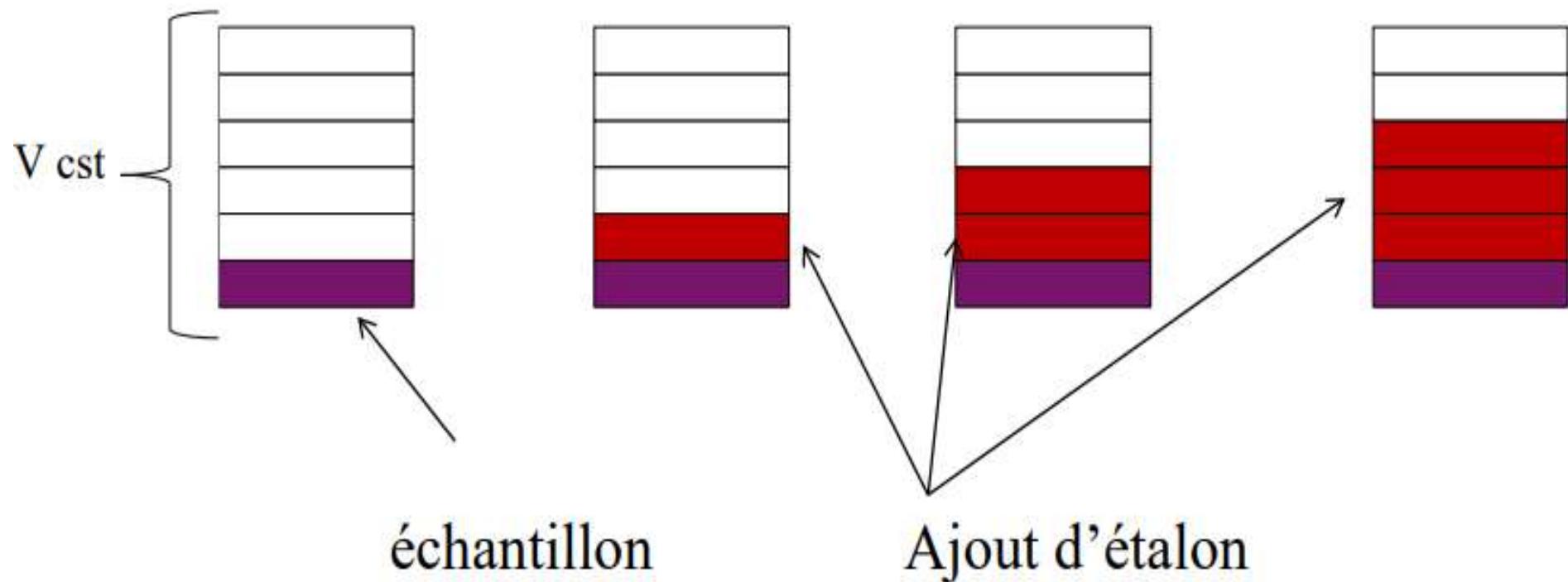


*Obligation de pondérer la régression*



# Méthode des ajouts dosés

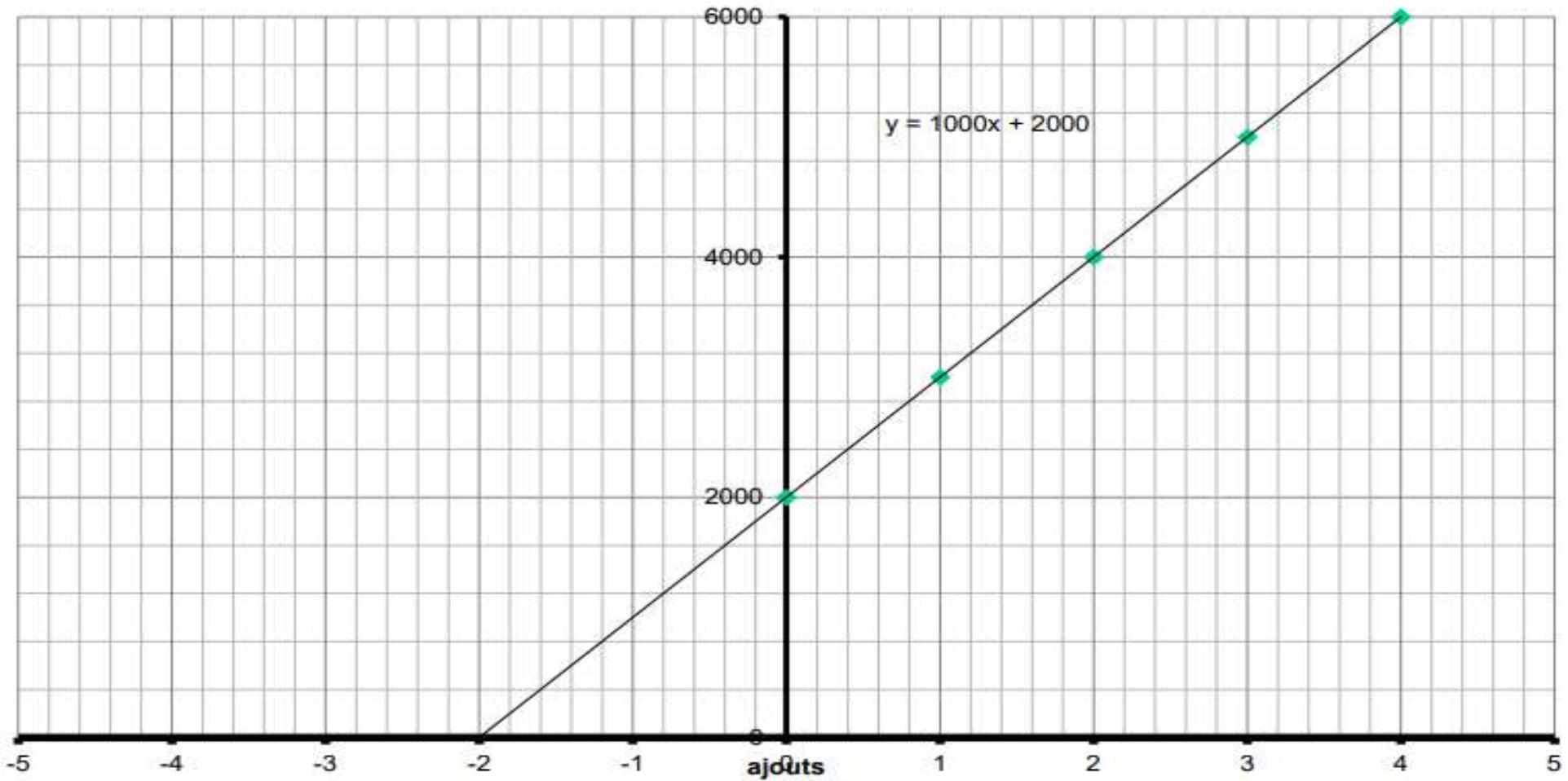
Mode de préparation:



*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:

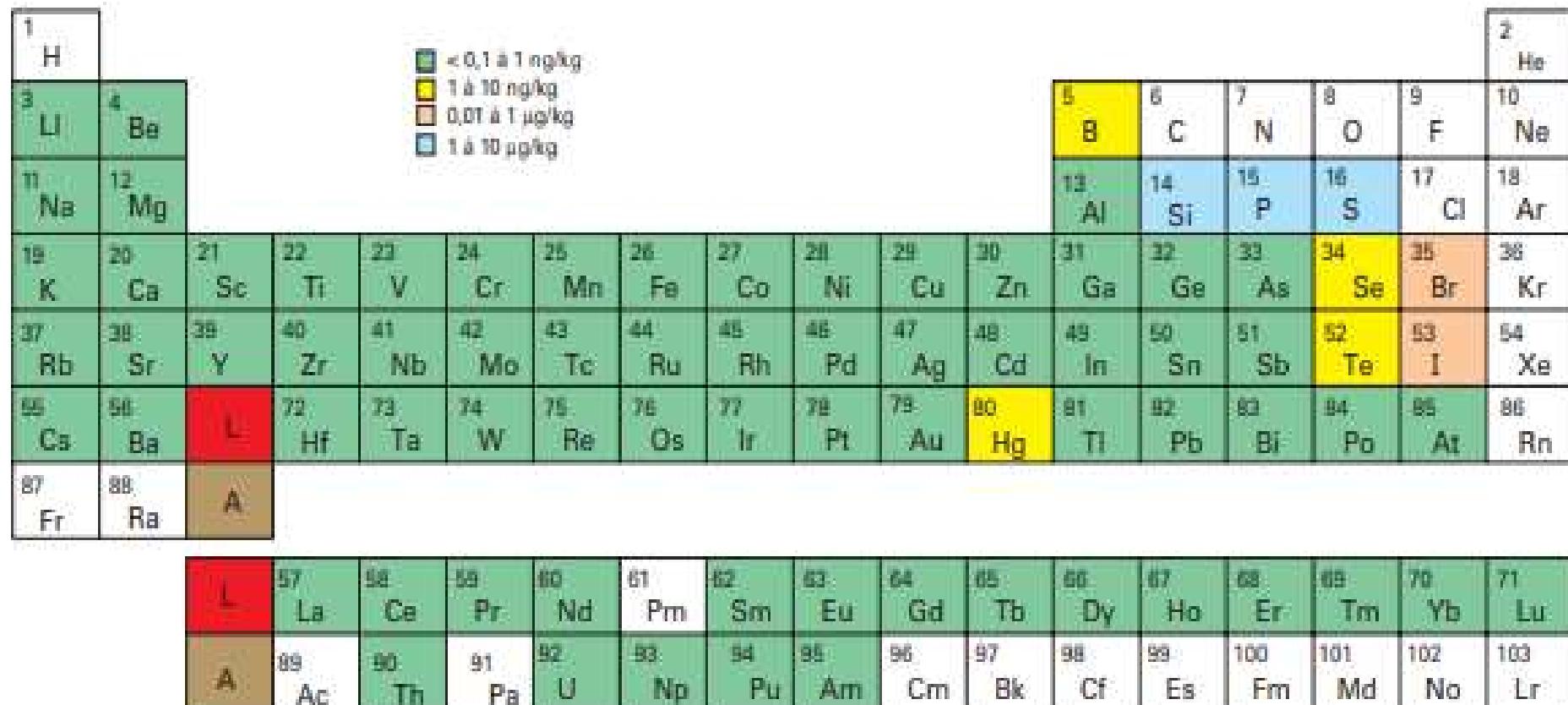
- Absent de l'échantillon
- Absence d'interférence sur la masse utilisée
- Comportement chimique, PI, m/Z proche de l'analyte
- Pas de générateur d'interférences
- Intensité proche de l'analyte et temps d'intégration équivalent



# 3 ■ Performances analytiques

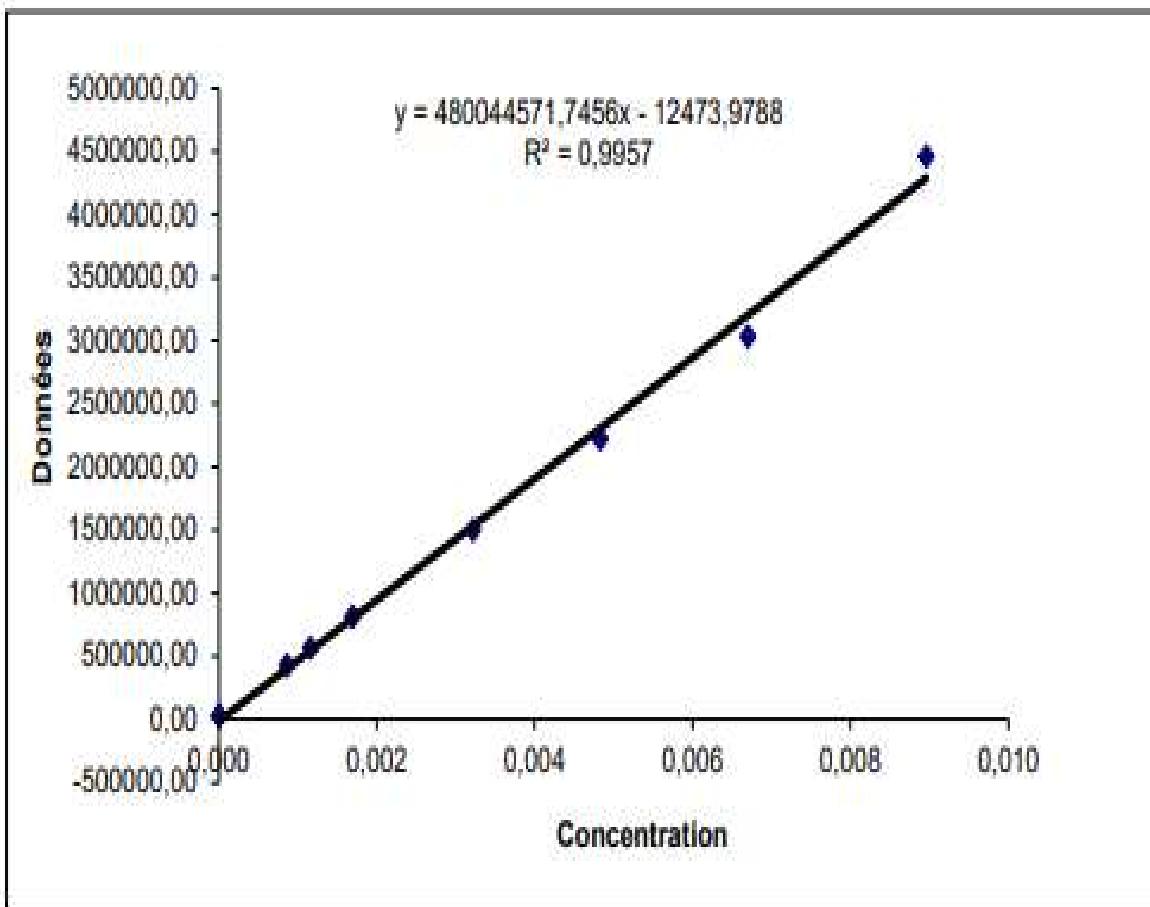


# Capacité multi-élémentaire





## LD et LQ



- Dépend de l'étendue de l'étalonnage
  - Plusieurs calculs reportés dans la littérature
  - $LQ = 3 \times LD$
  - LD les plus répandues:
    - **BEC = moyenne blanc/pente**  
(Concentration *Équivalente au BdF*)
    - LD calculée avec:  $3s_{blanc}/S$
- $s_{blanc}$ : 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.

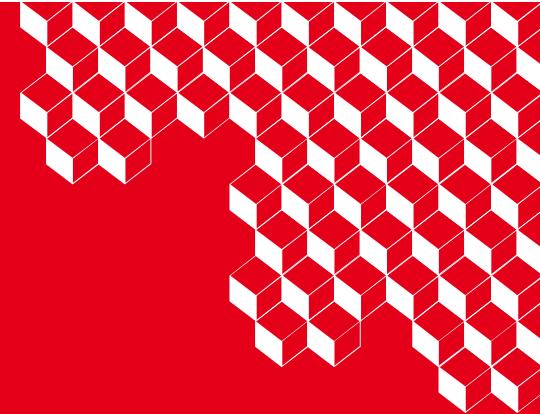
→ **Réglage de l'ensemble des paramètres** via le **contrôle de la sensibilité** répartis sur la gamme de masse, d'un élément léger (Li, Mg, ...) à un lourd (Pb, U, ...), en passant par un élément de masse moyenne (In, Y, ...).

**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. Bennetot