

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



STRATÉGIE ANALYTIQUE EN ICP-MS MÉTHODES D'ÉTALONNAGE, INCERTITUDES

René BRENNETOT

CEA Saclay /DEN/DPC/SEARS/LASE

- 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
- Sélectionne la méthode d'étalonnage et 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

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

Liquide : aqueux ou organique



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

Liées à l'ICP-MS :

- Eviter l'extinction du plasma (si trop d'organique)
- 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 ?
- 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 ?
 - Organique : minéralisation, combustion, carbonisation
 - risque perte éléments volatils
 - Organique : 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
 - Organique : ajout O₂ dans le gaz de nébulisation
 - Organique : augmentation puissance, débits 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

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 poly atom

Étalonnages

Toutes les techniques de spectrométrie atomique sont des techniques comparatives



Étalonnage

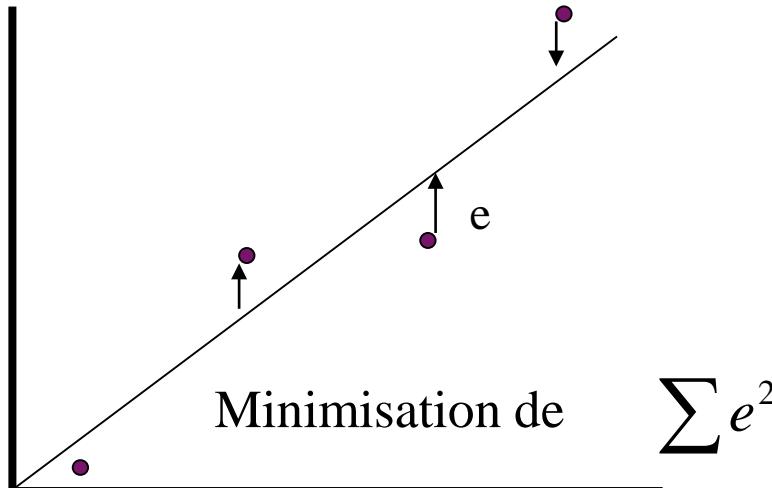
- Étalonnage externe

- 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

$$\sum (Y_i - b_0 - b_1 x_i)^2$$

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 $x_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ et $y_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_{im}}{n}$

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

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

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

R est peu sensible à la dispersion des points

Les hypothèses suivantes doivent 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 concentration utilisé, homogénéité des variances (vérifié par le test de Cochran)

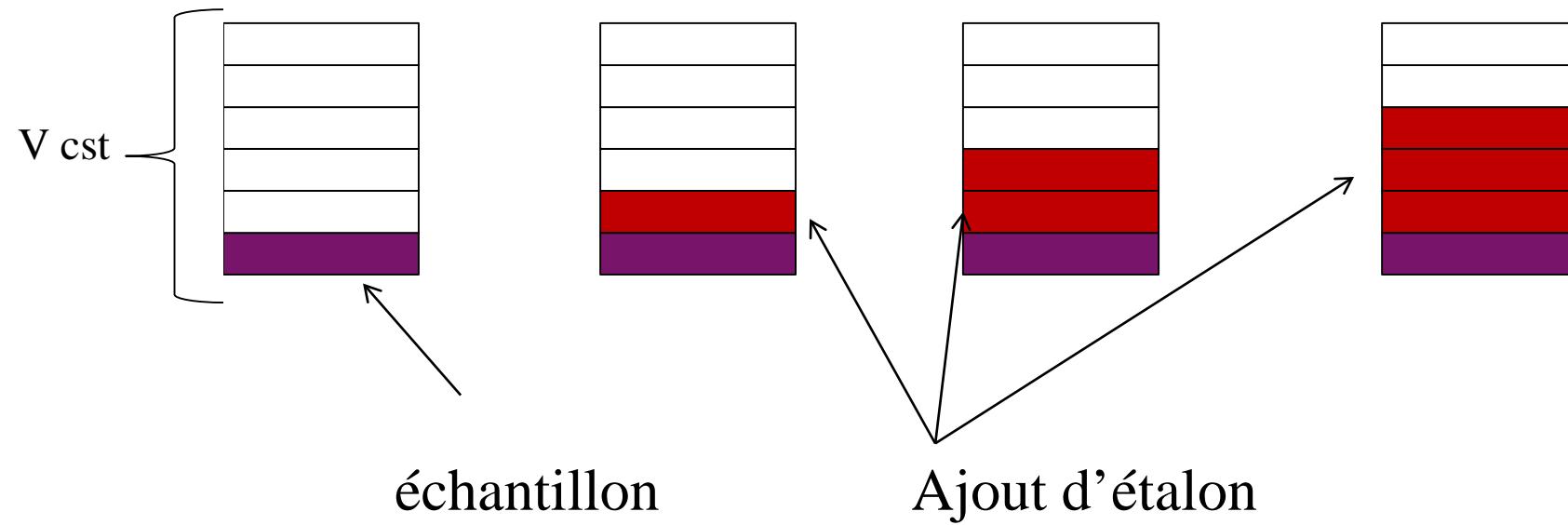


En général, cette condition n'est pas vérifiée en ICP-MS



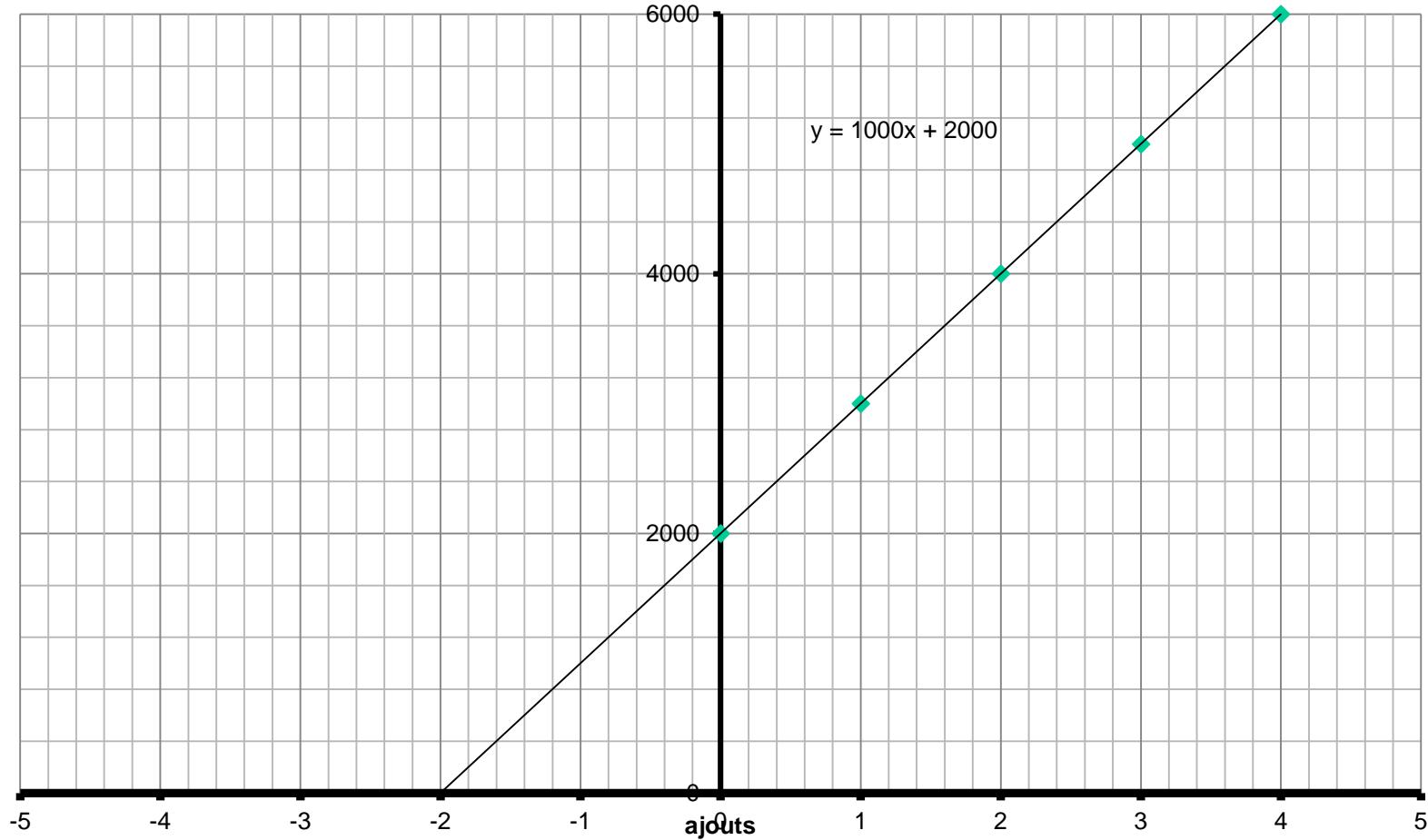
Obligation de pondérer la régression

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

Etalon interne :

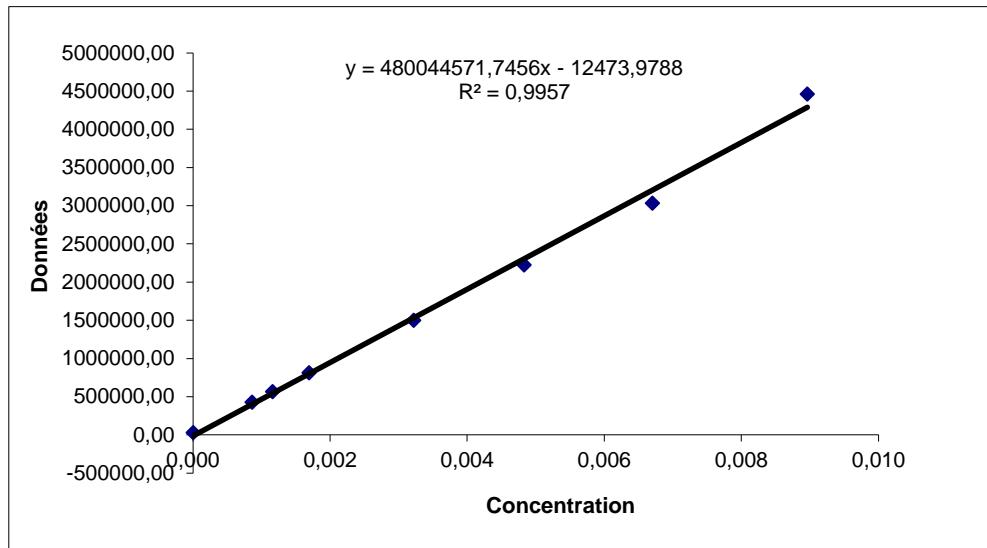
Correction utile et efficace pour compenser les changements de sensibilité dus à la matrice et à la dérive du signal

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 g^en^rateur d'interférences
- Intensité proche de l'analyte et temps d'intégration équivalent

LD et LQ



Dépend de l'étendue de l'étalonnage

$$LQ = 3 \times LD$$

Plusieurs calculs reportés dans la littérature

LD les plus rependues :

$$BEC = \text{moyenne blanc/pente}$$

$$LD \text{ calculée avec : } 3s_{\text{blanc}}/\text{pente}$$

Application

Un échantillon inconnu arrive au laboratoire. Le client désire la détermination de la concentration en molybdène de la solution.

Que faites vous?

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX

Direction
Département
Service

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019