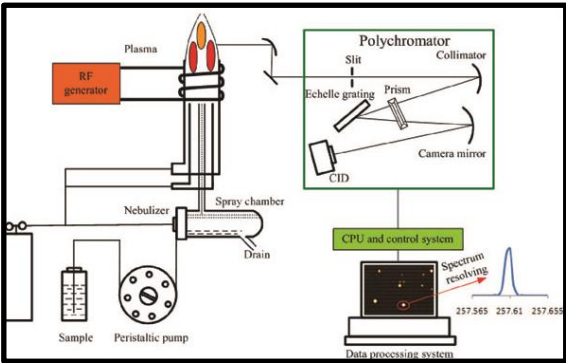


Département de Géologie
Master Géosciences Appliquées
Module Techniques d'Analyses en Géosciences

Méthode d'analyse chimique des eaux et des solides
L'Induction Couplée au Plasma (ICP)



Pr. A.DEKAYIR

A.U. 2019-2020

Méthode d'analyse chimique des eaux et des solides L'Induction Couplée au Plasma (ICP)

Introduction

En géosciences et particulièrement en géochimie, avant de choisir une technique analytique il faut d'abord il faut définir le problème auquel répondre. Une fois défini, il faut choisir la technique d'échantillonnage et comment préparer ces échantillons. Un échantillonnage n'est pas une tâche facile, un échantillonnage incorrect aboutit a des résultats non exploitables. Les échantillons doivent être bien préservés (en frigo pour les liquides) et des dans des sachets fermés hermétiquement pour les sols et sédiments. Pour cela des mesures doivent être prises de façon que l'élément ou le composant à analyser ne change pas pendant l'échantillonnage, le transport et la conservation. L'échantillon solide doit être bien quarté, comme ça la partie utilisée doit reflété en grande partie la composition de l'échantillon global.

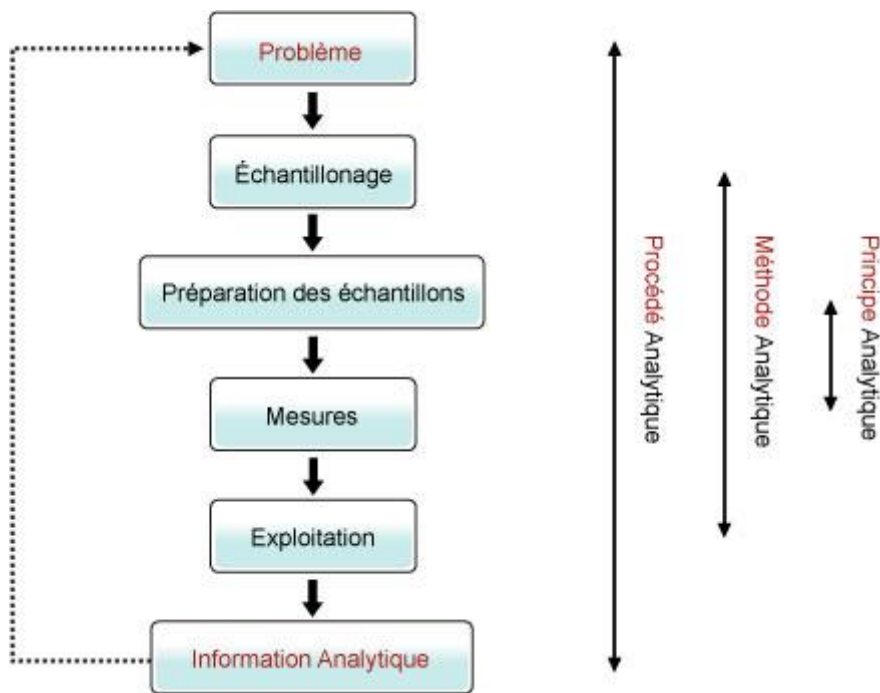


Figure 1. Procédé analytique.

La sensibilité de la méthode d'analyse dépend aussi du type d'échantillon. Par exemple, la méthode d'analyse des mêmes métaux dans l'eau (Hg, Cr, Sn et Se) doit être plus sensible que dans les tissus biologiques ou les sédiments parce que la concentration de ces éléments dans l'eau est de l'ordre des ppt (10^{-9}) alors que dans les tissus biologiques elle est de l'ordre des ppb (10^{-6}) et dans les sédiments de l'ordre des ppm (10^{-3}) (Figure 2).

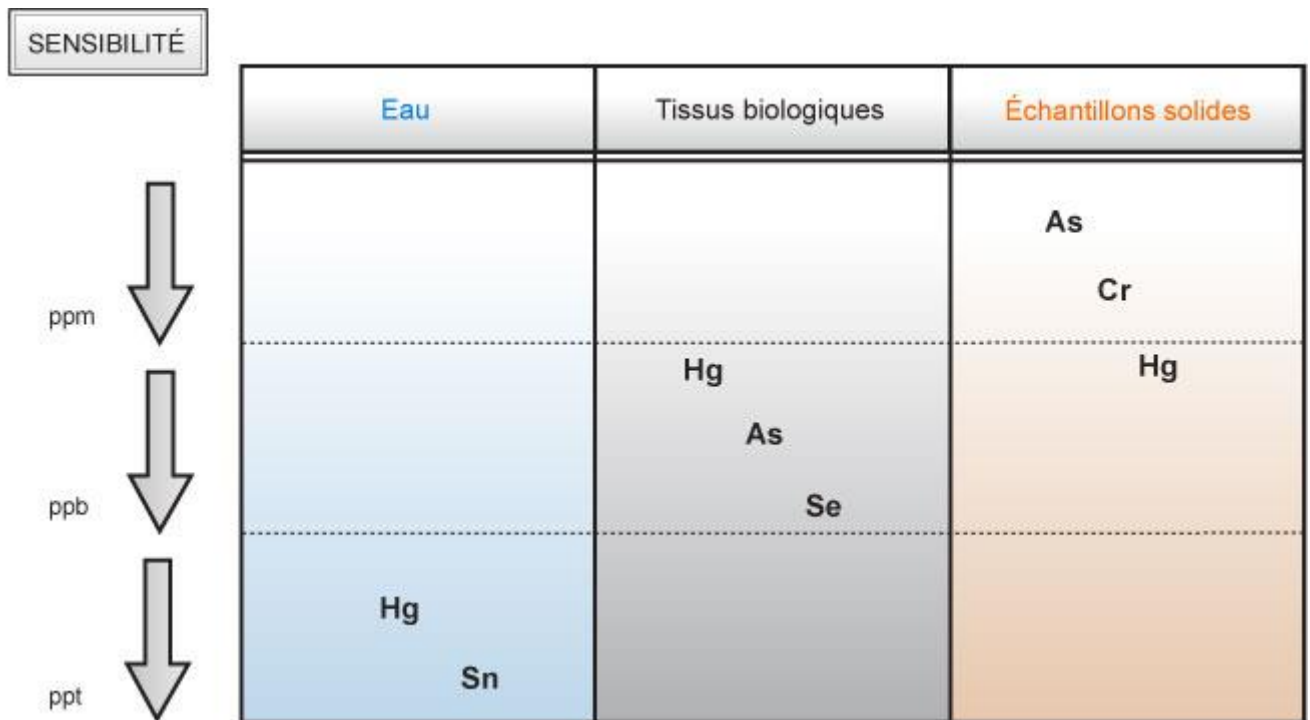


Figure 2. Sensibilité de l'analyse des métaux traces.

L'induction couplée au plasma

1) Principe

Le principe de la méthode est basé sur le principe de l'excitation et de l'émission atomique.

Un atome possède de très nombreux niveaux d'énergie possibles. Pour qu'il y ait émission, l'atome doit avant tout être excité. L'excitation correspond à l'absorption d'une quantité d'énergie par collision de cet atome avec une autre particule. Cette quantité d'énergie absorbée entraîne le déplacement d'un électron de l'atome vers un niveau d'énergie supérieure. L'atome est « excité ». Par contre, un atome excité est instable. Il va donc chercher à retrouver son état fondamental par une ou plusieurs transition(s) électronique(s) d'un état d'un niveau énergétique supérieur à un état énergétique inférieur. La transition électronique d'un état d'un niveau énergétique supérieur à un état énergétique inférieur conduit à l'émission d'un photon ayant une énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques. Il s'agit de l'émission. L'énergie des photons est spécifique de l'élément et de la transition concernée. A un niveau d'énergie E à un niveau E_0 correspond l'émission d'un photon de fréquence $h\nu$.

$$\Delta E = E - E_0 = h\nu = hc/\lambda \text{ (Moutte)}$$

Avec ν la fréquence du rayonnement lumineux
 c : la vitesse de la lumière ($c \approx 2,998 \cdot 10^8$ m/s)
 λ : la longueur d'onde du rayonnement lumineux

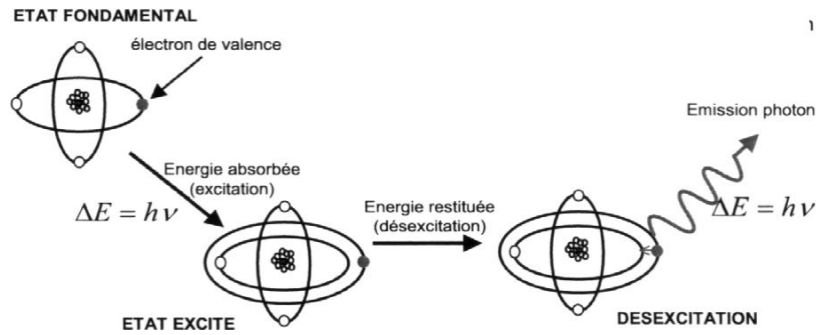


Figure 3 : principe d'excitation et d'émission atomique

2) Aspect technique

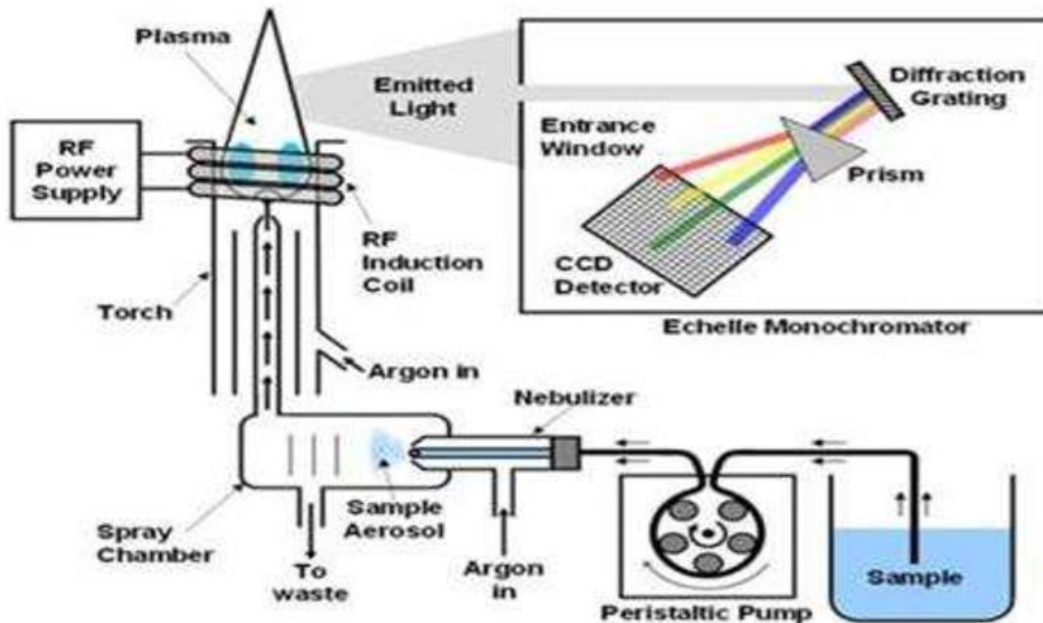


Figure 4 : Schéma du principe de fonctionnement d'une torche à plasma

a) la source

La source utilisée en ICP-AES est un plasma généré par couplage inductif. Un plasma est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé, constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). Le plasma* le plus utilisé est le plasma* d'argon car l'argon ne se recombine pas avec les espèces chimiques d'une façon stable et possède un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions. De plus, il s'agit d'un gaz rare, il est ainsi difficile à ioniser et peut atteindre une température de plasma très élevée (de l'ordre de 10 000 K). En outre, l'argon possède l'avantage d'être un des gaz les plus présents sur terre. L'hélium pourrait être utilisé, mais possède l'inconvénient d'être cher.

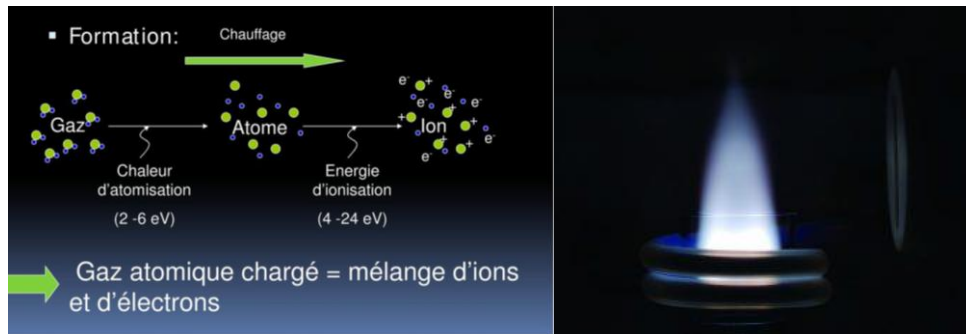
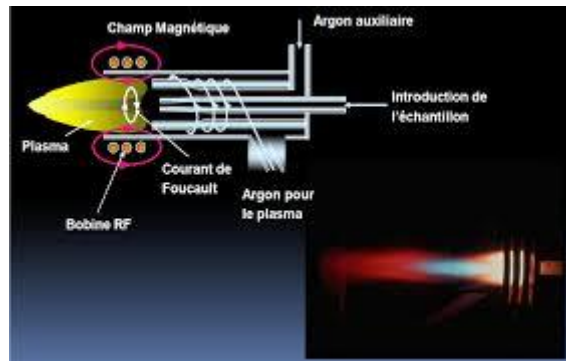


Figure 5 : a) structure de la torche, b) formation du plasma, c) source

3) Le spectromètre ICP-AES

Le spectromètre est constitué des éléments suivants :

- **Le système d'introduction de l'échantillon** : Le système d'introduction de l'échantillon est constitué d'une pompe péristaltique, d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation (Figure 4). Tout d'abord, un volume d'échantillon est prélevé à l'aide d'une sonde. Ce volume d'échantillon est ensuite entraîné vers une pompe péristaltique afin de permettre un entraînement de l'échantillon dans le système d'introduction à un débit constant. La caractéristique principale des pompes de ce



Figure 6 : Pompe péristaltique

Type est l'affranchissement de la viscosité des solutions. Cette pompe peut utiliser deux ou trois voies. La première voie permet le transfert de l'échantillon. La deuxième voie sert à retirer l'excès de liquide dans la chambre de nébulisation. La troisième voie peut servir à insérer un étalon interne.

- **le système d'atomisation et d'excitation** ; Mais avant d'être excité. La génération d'un aérosol* dans le plasma* pour former un nuage nébuliseur. Les nébuliseurs sont classés en deux catégories croisé, concentriques (voir figure 6) entre ces deux grands types de nébuliseurs repose sur la création de

l'aérosol formé à partir de l'interaction gaz nébuliseur pneumatique. Prenons l'exemple de l'argon (AR), que la pression nominale d'argon est de 30 psig (nominale est de 7 l.min-1, et que le modèle utilisé est un Seaspray (ml/min).



Figure 7 : Nébuliseur utilisé pour l'ICP

Par la suite, la sélection des gouttes formant nébulisation. En effet, le rôle de cette dernière est de condenser les grosses gouttes écoulement laminaire des gouttes les plus fines. De part la forme de ces chambres, les fines gouttelettes et le gaz vecteur passent par le haut de la chambre, tandis que les grosses gouttelettes sont dirigées vers le bas de la chambre et sont drainées sous forme liquide. Le liquide est retiré par l'intermédiaire d'un tube de drainage étanche qui met en œuvre la pression hydrostatique pour maintenir une surpression dans la chambre. Le liquide est drainé de façon constante pour éviter les variations de entraînerait une variation du signal et d'éviter une modification de la température du plasma.



Figure 8 : Chambre de nébuliseur

- **le système optique** : Le rôle du système optique est de séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde. Ceci est réalisé à partir d'un système dispersif. On dénombre actuellement deux types de systèmes dispersifs : le prisme et le réseau de diffraction. Le réseau de diffraction est une surface optique permettant la dispersion de la lumière via une série de traits gravés. Le système optique le plus utilisé en ICP-AES est la dispersion croisée qui appartient à la catégorie des réseaux de diffraction.

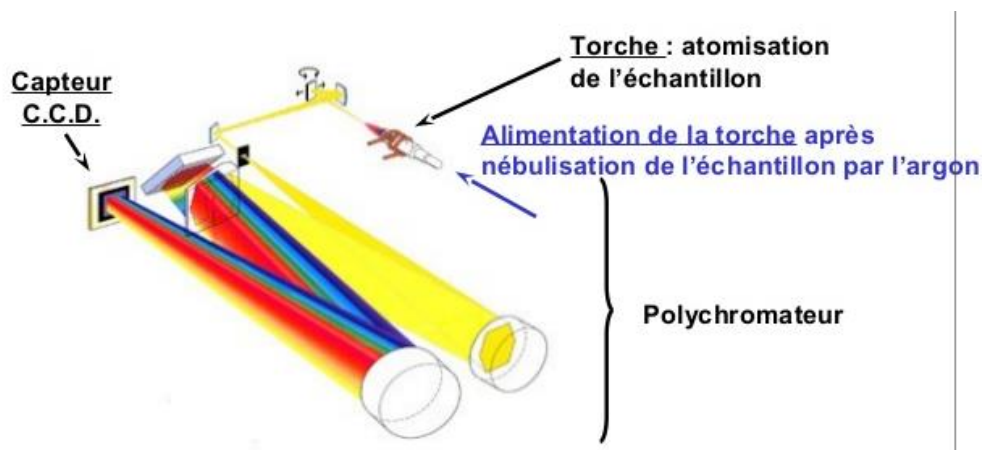


Figure 9 : système optique de l'ICP

Le système de dispersion croisée est composé d'un réseau, d'un prisme en fluorure de calcium (CaF₂) et d'un miroir. La combinaison du réseau et du prisme permet l'étalement du spectre en deux dimensions. L'image est par la suite focalisée par le miroir et renvoyée sur le détecteur.

- le système de détection.

Le système de détection permet de convertir des photons en courant électrique. Il existe deux grands types de détecteurs : le tube photomultiplicateur et le détecteur solide.

Un tube photomultiplicateur est composé d'une photocathode, de dynodes et d'une anode. Les photons émis lors de l'émission frappent la photocathode. Des électrons sont créés suite au processus de l'effet photoélectrique. Ces électrons rencontrent des dynodes. Le nombre d'électrons est alors fortement augmenté, avant de rencontrer une anode. Il y a amplification du courant électrique. Ce détecteur nécessite l'association avec un monochromateur à réseau plan ou concave. Ce détecteur possède l'avantage d'atteindre un seuil de détection très bas et d'obtenir une très large gamme spectrale. Par contre, son coût peut devenir très important lorsque celui-ci présente plusieurs photomultiplicateurs.

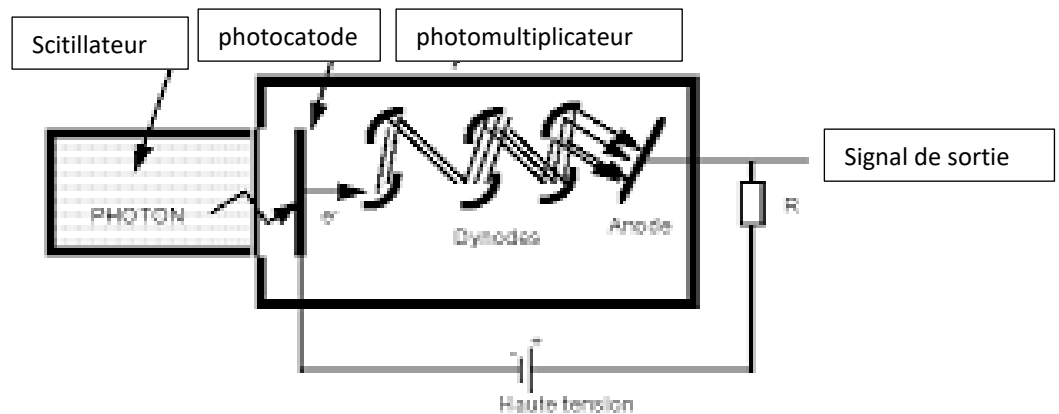


Figure 10 : Détecteur

4) Les différentes appellations de l'ICP

ICP OES et ICP AES décrivent la même technique de spectroscopie. Il n'y a pas de différence entre ICP OES et ICP AES. Ici, un échantillon peut être analysé en excitant les atomes des éléments présents dans cet échantillon en fournissant de l'énergie plasmatique. Lorsque les atomes excités libèrent de l'énergie pour revenir à l'état fondamental (qui a une énergie plus faible), l'énergie libérée peut être détectée sous forme de spectres d'émission de différentes longueurs d'onde. En comparant les longueurs d'onde avec des données standard et en déterminant les intensités des spectres, nous pouvons déterminer les éléments présents dans cet échantillon et même leur composition.

Qu'est-ce que ICP OES ?

ICP OES est une spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif. C'est une technique de laboratoire qui permet de déterminer la composition des éléments d'un échantillon à l'aide d'un plasma et d'un spectrophotomètre. Par conséquent, l'ICP OES est composée de deux composants : ICP et spectrophotomètre optique.

Le système ICP OES analyse les échantillons en phase liquide. L'échantillon est souvent dissous dans de l'eau. Cette solution est ensuite entraînée dans un nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. Le nébuliseur conduit la solution dans une chambre de pulvérisation. Dans la chambre de pulvérisation, un aérosol est formé à partir de la solution échantillon. Puis cet aérosol pénètre dans un plasma d'argon (le plasma est l'un des états de la matière).

Qu'est-ce que ICP-AES ?

ICP AES est la spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif. Les termes ICP OES et ICP AES sont tous deux utilisés pour décrire la même technique. Le nom ICP AES est utilisé parce que cette technique est utilisée en ce qui concerne les excitations d'atomes.

Différence - ICP OES vs ICP AES

ICP OES et ICP AES décrivent la même technique d'analyse de différentes solutions d'échantillon avec l'utilisation d'un plasma et d'un spectrophotomètre. Le terme ICP OES désigne **Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif**. Ce nom est donné puisque cette technique est optique (réalisée en relation avec l'action physique de la lumière). Le terme ICP AES fait référence à **Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif**. Ce nom est donné parce que la technique est faite en excitant les atomes présents dans l'échantillon à analyser. Il n'y a pas de différence entre ICP OES et ICP AES puisqu'il s'agit de deux noms pour la même technique.

3.3. Mise en pratique d'une analyse en ICP-AES

1. Vérification du bon fonctionnement de l'ICP-AES

Avant de procéder à toute analyse, il faut vérifier le bon fonctionnement du spectromètre avant de réaliser une mesure. Deux tests sont effectués quotidiennement afin de vérifier l'état de l'appareil et d'éviter tout dysfonctionnement. Ces tests s'effectuent avec deux solutions distinctes.

- La première solution est la **solution Vista Cal**. Elle est composée des éléments **Al, As, K, Ba, Cd, Cr, Co, Pb, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Sr et Zn** à une concentration de **50 mg/l** et de **K** à la **concentration de 500 mg/l**. Le rôle de cette première solution est de contrôler l'alignement de la torche. Un mauvais alignement peut engendrer des dégradations dans les performances analytiques et causer des dommages aux tubes.
- La seconde solution est la **solution de Vista Diag**. Elle est composée des éléments **Ba, Zn et Mg** à la concentration de **1 mg/l**. Cette seconde solution permet un test plus complet que la première solution. En effet, ce second test nous avertit du moindre dysfonctionnement sur les problèmes de puissance de l'appareil, de nébulisation, de résolution, problème sur le générateur et/ou la bobine, lentille/miroir, sur le système de nébulisation, les limites de détection et sur la stabilité des signaux.

2. Préparation d'une séquence d'échantillons

Chaque séquence d'échantillons commence par un blanc d'analyse. Ce dernier permettra de retirer le bruit de fond correspondant à l'acide utilisé pour acidifier les échantillons. Excepté pour les eaux peu chargées et les échantillons gazeux préparés par barbotage, *un blanc de réactifs* suit le blanc d'analyse. Il correspond à un essai réalisé par série d'échantillons dans les mêmes conditions que les échantillons de la série mais avec comme prise d'essai de l'eau déminéralisée. Il permet de vérifier que la solution d'acide utilisée n'est pas polluée.

a. Préparation d'une séquence d'échantillons acidifiés à l'eau régale

Cette séquence concerne **les échantillons solides préparés**. Le **blanc** d'analyse est une solution **d'eau régale**. Deux solutions record identiques suivent le blanc d'analyse. On réalise deux solutions record identiques au cas où il y aurait un problème quelconque pour l'une des deux solutions. Un record est une solution préparée à partir d'un sol de concentrations connues. Il permettra de vérifier que la minéralisation été correcte.

b. Préparation d'une séquence d'échantillons acidifiés à l'acide nitrique

Ce procédé concerne les échantillons liquides, les solides préparés par lixiviation et les gaz préparés par barbotage. Le blanc d'analyse est une solution d'acide nitrique. Une solution ICP IV suit le blanc de réactifs pour les eaux chargées. Elle est composée de différents métaux (Al, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Tl et Zn), tous ayant une concentration de 0.5 mg/l. Elle permettra de vérifier que la minéralisation a été correcte.

ICP multi-element standard solution IV



(23 elements in diluted nitric acid) 1000 mg/l: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn Certipur®

ICP multi-element standard solution IV MSDS (material safety data sheet) or SDS, CoA and CoQ, dossiers, brochures and other available documents.

- [SDS](#)
- [CoA](#)
- [Technical Information](#)

Solution ICP IV

c. Préparation d'une séquence d'échantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique

Cette séquence concerne les échantillons gazeux préparés à partir d'un filtre. Le blanc d'analyse est une solution d'acide fluorhydrique.

3. Mesure des séries analytiques

Chaque série analytique débute par des solutions étalons. Ces dernières sont des solutions dont la concentration en chaque élément est connue. Une certaine proportionnalité doit être respectée pour le passage d'un étalon à un autre entre chaque élément. Ces gammes d'étalonnage sont définies pour chaque élément entre leur limite de quantification et leur étalon maximal. Elles sont préparées à partir de solutions multi ou mono élémentaires certifiées et se conservent une semaine. L'étalonnage réalisé est de type externe.

Solutions Etalons utilisés pour les échantillons acidifiés à l'eau régale

	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Std 6	Std 7	Std 8
Ag			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Al			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
As		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
B			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Ba		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Be		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Bi			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Ca					0,50	1,00	5,00	10,00
Cd	0,004	0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Co		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Cr			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Cu			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Fe			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
K				0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Li				0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Mg			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Mn		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Mo		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Na				0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Ni		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
P		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Pb			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
S				0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Sb		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Se			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Si			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Sn			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Sr			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Ti			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Tl		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
V		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
W			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Zn			0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00
Zr		0,01	0,05	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00

Les concentrations sont exprimées en mg.L^{-1} .

Solutions Etalons utilisés pour les échantillons acidifiés à l'acide nitrique

	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Std 6	Std 7	Std 8	Std 9	Std 10	Std 11	Std 12	Std 13
Ag			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Al		0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
As		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
B					0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Ba		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Be	0,002	0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Bi					0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Ca		0,905	2,01		10,05	20,10	40,20	100,50	201,00				
Cd	0,002	0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Co	0,002	0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Cr		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Cu		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Fe			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
K						0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
Li		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Mg			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
Mn		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Mo		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Na			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
Ni		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
P		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
Pb		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
S			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Sb			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Se			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Si			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
Sn			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Sr		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Ti		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Tl			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
V		0,005	0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
W					0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				
Zn			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	10,00	25,00	50,00
Zr			0,01		0,05	0,10	0,20	0,50	1,00				

Les concentrations sont exprimées en mg.L⁻¹.

Solutions Etalons utilisés pour les échantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique

	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Std 6	Std 7	Std 8	Std 9
Ag			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Al			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
As			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
B		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Ba	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Be	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Bi			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Ca	1,050	2,010	10,050	20,100	40,200	100,500	201,000		
Cd	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Co	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Cr	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Cu			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Fe			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
K				0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
Li				0,100	0,200	0,500	1,000		
Mg			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	
Mn		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Mo			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Na				0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
Ni	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
P		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
Pb		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
S				0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
Sb	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Se		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Si				0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
Sn	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Sr	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Ti		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Tl		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
V		0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
W			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		
Zn			0,050	0,100	0,200	0,500	1,000	10,000	50,000
Zr	0,005	0,010	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000		

Après les solutions étalons, la lecture des solutions de contrôle qualité interne (CQI) est réalisée. Ils sont ensuite relus tous les 30 (± 5) échantillons. Les CQI servent à vérifier s'il y a eu une dérive de l'appareil au cours de l'analyse de la séquence. Ces solutions sont préparées à partir de solutions multi élémentaires certifiées. Lorsque les valeurs des CQI dérivent, les résultats entre deux CQI non valides sont considérés comme non exploitables. Les échantillons doivent alors être de nouveau analysés.

Les conditions d'analyses doivent être identiques pour les étalons, les CQI et les échantillons. Les différentes solutions avec compositions chimiques peuvent être consultés sur le lien : https://www.scpscience.com/pdfs/Catalogues/french/Standards_Reagents_and_CRFs.pdf

4. Mesure du signal en ICP-AES

a) Le problème des interférences

Le problème que l'on peut rencontrer en ICP-AES est le problème des interférences. Elles peuvent être de nature physico-chimique. A savoir :

* les interférences de transport et l'effet de matrice. Les interférences de transport reposent sur la **différence de viscosité des échantillons par rapport aux étalons**, elles entraînent une différence de rendement de nébulisation. Les effets de matrice reposent sur une différence de réponses lors d'un ajout d'un élément. Plus un échantillon est composé d'éléments, plus le risque d'effet de matrice est

important. Les interférences de nature physico-chimique peuvent être évitées par la maîtrise de l'étalonnage.

* Les interférences de nature spectrale correspondent à une **superposition de signaux**. Le choix des raies d'analyses est donc important.

b. Choix des raies d'analyses

Le choix des raies d'analyses se décompose en cinq étapes.

- La première phase consiste à faire aspirer au système le « **blanc** » et à éliminer les raies dont leur spectre présente un ou plusieurs pics.
- La seconde phase est de faire aspirer une solution **d'étalon haut** et d'éliminer les raies qui montrent une interférence, un manque de sensibilité ou si le pic n'est pas symétrique.
- La troisième phase consiste à faire aspirer une solution **d'étalon bas** et d'éliminer les raies qui ne présentent pas de pic ou un pic trop petit (la longueur d'onde n'est alors pas assez sensible).
- La quatrième phase repose sur l'optimisation des conditions du plasma dans laquelle les paramètres clés sont la puissance et le débit de gaz de nébulisation. En général, on optimise les conditions pour l'élément le moins sensible.
- La cinquième phase est le contrôle du bon choix des longueurs d'onde en repassant l'étalon bas.

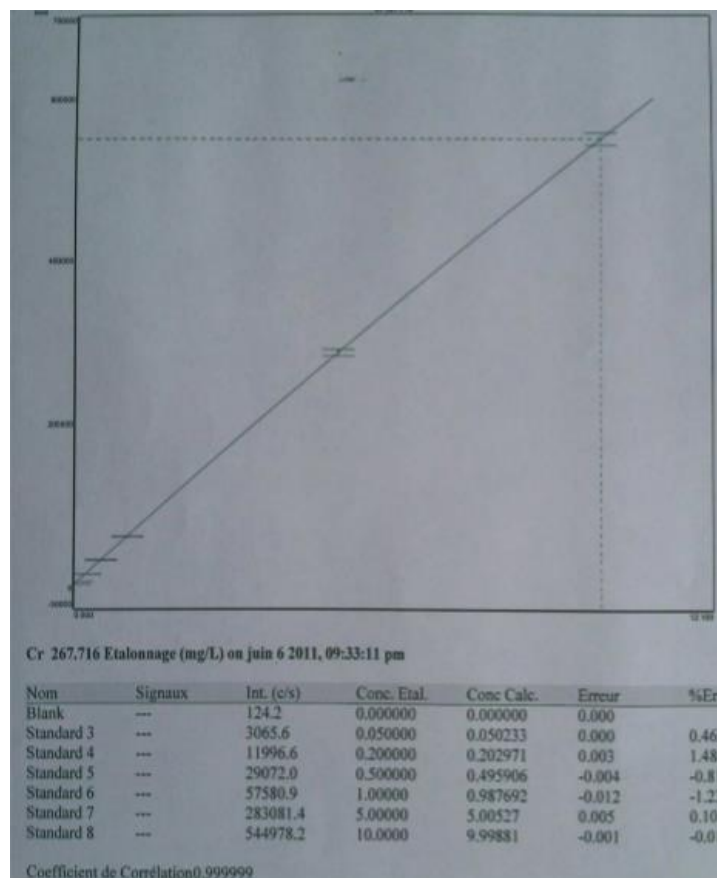
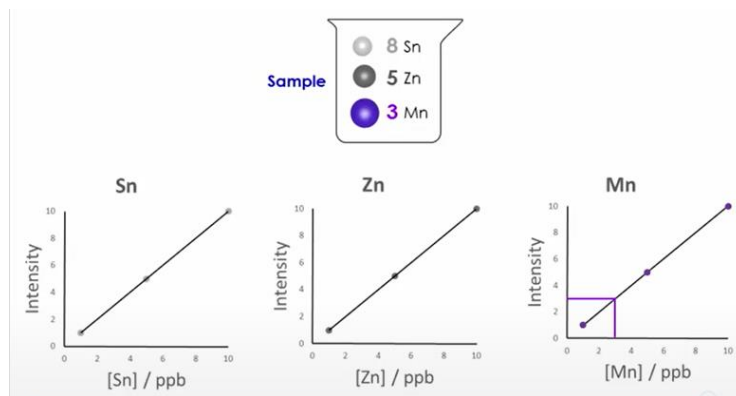
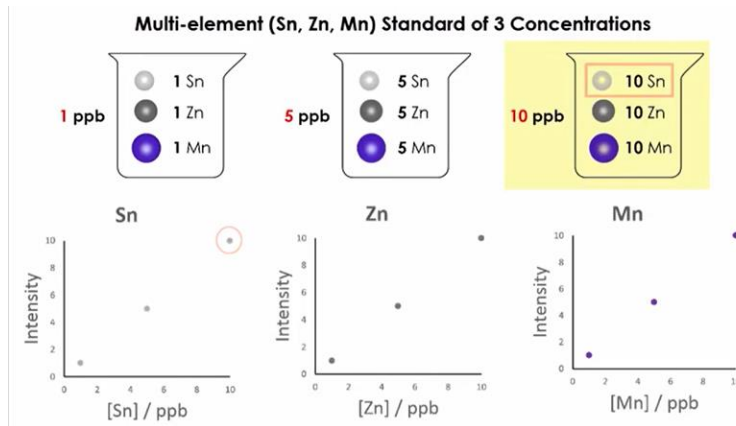
On conserve en général deux longueurs d'onde. On définit une longueur d'onde primaire et une longueur d'onde secondaire, chacune avec une plage de concentration tolérée. **Si la concentration de l'échantillon est supérieure à l'étalon maximal** pour les deux longueurs d'onde, **l'échantillon est repassé après avoir réalisé une dilution adéquate**.

c. Mesure de la concentration

Après la mesure de l'échantillon, un spectre est obtenu. La mesure du signal, et de ce fait la déduction de la concentration de l'élément dans l'échantillon, est obtenue par intégration du pic obtenu en **retranchant l'intensité obtenue pour les blancs** à ceux des échantillons.

Il y a une **proportionnalité entre l'intensité du signal et la concentration de l'élément présent dans l'échantillon** dans une certaine plage de concentrations qui dépendent des conditions d'analyses et pour une raie donnée : $I = K.C$ (K étant une constante déterminée pour chaque raie à partir des courbes d'étalonnage). Au-delà d'une certaine concentration, l'intensité mesurée est inférieure à ce que donnerait une réponse linéaire. Le phénomène d'auto-absorption est la cause de ce phénomène. Il est présent lorsque l'élément est présent dans le plasma à trop forte concentration. Il correspond à une réabsorption du rayonnement émis par un atome par un autre atome du même élément.

La linéarité $I = K.C$ doit être observée pour les solutions étalons. Une droite d'étalonnage est validée lorsque le facteur de corrélation est au moins égal à 0,95. Si l'on obtient un facteur inférieur à 0,95, on peut supprimer une valeur pour obtenir la condition voulue.



Courbes d'étalonnage et calcul de la concentration d'un élément

En ICP-AES, la concentration d'un élément ne peut pas être déterminée seulement par le signal correspondant à l'échantillon. Il est nécessaire de **comparer avec les signaux obtenus des solutions étalons**. En effet, la conversion de l'intensité d'un échantillon en concentration se réfère pour chaque raie à un facteur de réponse défini initialement à partir de l'analyse de solutions de référence. Une correction peut éventuellement être apportée à partir des résultats obtenus des solutions étalons.

En ICP, la mesure du signal est calculée de deux types : **le signal net et le rapport signal sur fond (SBR)**. Le signal net est utilisé pour la quantification, en particulier pour l'établissement des droites d'étalonnage par exemple. Le rapport signal sur fond est utilisé pour la détermination des limites de détection. Elle est définie de la manière suivante :

$$SBR = \frac{\text{Signal de l'échantillon auquel a été soustrait le signal du bruit de fond du blanc}}{\text{Signal du bruit de fond du blanc}}$$

d. Acceptation d'un résultat

Tout d'abord, il faut vérifier que la minéralisation est correcte avec les solutions « Record » pour les solides et la solution ICP IV pour les eaux chargées. On observe pour cela que la concentration mesurée correspond à la concentration de ces solutions.

Vérifier si les résultats des échantillons analysés sont situés dans le domaine d'analyse. Si une concentration d'un échantillon est supérieure à la concentration de l'étalon maximal, on réalise une dilution lors de la relance de l'échantillon.

Il faut également vérifier que le RSD (Relative Standard Deviation) est inférieur ou égal à 10 %. Le RSD correspond au pourcentage d'erreur entre les trois lectures. Le RSD est défini selon l'expression suivante :

$$RSD (\%) = \frac{\sigma (\text{mg.L}^{-1})}{M (\text{mg.L}^{-1})} \cdot 100$$

σ l'écart type sur le signal, M la valeur moyenne des 3 trois mesures.

Si le RSD est supérieur à 10 %, on supprime une des trois valeurs lues, celle qui paraît la plus aberrante. Si cette étape n'est pas suffisante, l'échantillon est repassé.

+ Expression des résultats des solides et des filtres

1. Expression des résultats des solides

L'expression des résultats des solides sont de deux types. On a l'expression en produit brut (PB) définie comme :

$$C(\text{échantillon})(\text{mg/kg PB}) = \frac{C(\text{échantillon})(\text{mg/L}) \cdot V(\text{minéralisation})(\text{L})}{\text{masse de la prise d'essai}(\text{kg})} \quad [1]$$

Et l'expression en matière sèche (MS) :

$$C(\text{échantillon})(\text{mg/kg MS}) = \frac{C(\text{échantillon})(\text{mg/kg PB}) \cdot 100}{MS (\%)} \quad [2]$$

+ L'expression des résultats des filtres

L'expression des résultats pour les filtres est :

$$C = (C_e - C_b) \cdot F \cdot V \cdot N$$

Avec C la concentration finale en mg/filtre, C_e la concentration initiale de l'échantillon en mg/l, C_b la concentration du blanc de réactifs associé en mg/l, F le facteur de dilution, V le volume final de minéralisation en l et N le nombre proportionnel de filtre utilisé (N = 1 pour un filtre minéralisé, N = 2 pour la moitié d'un filtre minéralisé).

Exemples d'un sol

Prenons l'exemple de l'échantillon 11e015891-042 dont le client souhaite connaître la teneur de son sol en As, Cd, Cr, Ni, Pb et Zn. La matière sèche obtenue en Prépa Sol est de 95,8 %. La masse de prise d'essai est de 0,530 g et le volume de minéralisation est de 50 ml. Les résultats obtenus par ICP-AES sont indiqués dans le tableau 1.

	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Concentration (mg.L ⁻¹)	0,05464	0,12832	0,41333	0,77387	1,30402	4,37418

Tableau 1 : Tableau donnant la concentration en chaque élément analysé pour l'échantillon 11e015891-042

On calcule tout d'abord la concentration en produit brut en utilisant la formule [1] du paragraphe 3.3.6.1. Ainsi, pour l'arsenic, on a :

$$\begin{aligned} C(\text{As})(\text{mg}/\text{kg PB}) &= \frac{C(\text{échantillon})(\text{mg}/\text{L}) \cdot V(\text{minéralisation})(\text{L})}{\text{masse de la prise d'essai}(\text{kg})} \\ &= \frac{0,05464 (\text{mg}/\text{L}) \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} (\text{L})}{0,530 \cdot 10^{-3} (\text{kg})} = 5,15 \text{ mg}/\text{kg PB} \end{aligned}$$

Les concentrations en produit brut pour chaque élément sont définies dans le tableau 2.

	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Concentration en produit brut (mg.kg ⁻¹)	5,15	12,11	38,99	73,01	123,02	412,66

Tableau 2 : Tableau résumant la concentration en produit brut pour chaque élément analysé pour l'échantillon 11e015891-042

On calcule ensuite la concentration en matière sèche en utilisant la formule [2] du paragraphe 3.3.6.1.. Ainsi, pour l'arsenic, on a :

$$\begin{aligned} C(\text{échantillon})(\text{mg}/\text{kg MS}) &= \frac{C(\text{échantillon})(\text{mg}/\text{kg PB}) \cdot 100}{\text{MS}} = \frac{5,15 (\text{mg}/\text{kg PB}) \cdot 100}{95,8} \\ &= 5,38 \text{ mg}/\text{kg MS} \end{aligned}$$

Les concentrations en matière sèche sont définies dans le tableau 3.

	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Concentration en matière sèche (mg kg ⁻¹)	5,38	12,60	40,70	76,20	128	431

Tableau 3 : Tableau résumant la concentration en matière sèche pour chaque élément analysé pour l'échantillon 11e015891-042

Exemple d'un échantillon gazeux préparé par filtre

Prenons l'exemple de l'échantillon 11e016057-002 dont le client souhaite connaître la concentration en arsenic présente dans l'air dans son entreprise. La concentration en arsenic obtenu par ICP-AES est de **0,03386 mg/l**, la concentration du blanc réactifs étant de **0,02227 mg/l**. Le facteur de dilution est de 1, le volume final de minéralisation est de **50 ml** et le nombre de filtre utilisé est de 1. D'après la formule [3] du paragraphe 3.3.6.2., on a :

$$C(\text{As}) = (C_e(\text{As}) - C_b) \cdot F \cdot V \cdot N = (0,03386 - 0,02227) \cdot 1 \cdot 50 \cdot 1 = 0,58 \mu\text{g}/\text{filtre}$$

e. Entretien et maintenance de l'ICP-AES

Le maintien de l'appareil consiste à nettoyer la chambre, la torche et le nébuliseur. Il est réalisé au minimum une **fois par semaine**. Les tubes sont lavés avec de **l'eau régale**, puis de **l'eau déminéralisée**, par la suite par de **l'acétone** et enfin **sécher à l'air**. Le cône axial est lavé à l'eau déminéralisée. Le **nébuliseur est séché à l'air**. Le nébuliseur est **changé tous les deux mois**. Les tuyaux d'échantillon et de standard interne sont changés **une fois par semaine**, tandis que le tuyau **d'évacuation est changé une fois toutes les deux semaines**.

Préparation des échantillons avant analyse

les échantillons de sol ou d'air, ainsi que les eaux polluées, une étape de minéralisation consiste à la destruction de la matière organique afin de rendre la matrice (c'est-à-dire tous les composés présents dans l'échantillon) plus simple et éviter l'effet de matrice.

Préparation des échantillons solides

La solubilisation des éléments issus d'un sol consiste :

- D'abord à la préparation du sol au laboratoire par séchage, quartage, tamisage et broyage,
- Traitement à l'eau régale ou par lixiviation à l'acide nitrique.
- L'acide utilisé pour la minéralisation des solides est une solution d'eau régale. Cette dernière est constituée de **trois volumes d'acide chlorhydrique** (solution d'acide chlorhydrique à 37 %) et **d'un volume d'acide nitrique** (solution d'acide nitrique à 65 %). L'eau régale, peut dissoudre tous les métaux. La norme d'application de la minéralisation des solides est NF EN ISO 15587-1 « Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau. **Digestion à l'eau régale** : Le protocole opératoire suivi est le suivant. D'abord, **0,5 g** d'échantillon solide sec est pesé environ exactement et introduit dans un tube de digestion « Digitube ». Ensuite, **6 ml d'une solution d'acide chlorhydrique et 2 ml d'acide nitrique sont ajoutés dans le tube**. Puis,

l'échantillon est chauffé à 95 °C pendant 75 minutes dans le minéralisateur bloc chauffant. Le minéralisât obtenu est refroidi à température ambiante et par la suite jaugé à 50 ml à l'eau déminéralisée et centrifugé à 2 000 tours/minute pendant trois minutes. Les échantillons issus de la lixiviation sont quant à eux acidifiés par une solution d'acide nitrique.

Préparation des échantillons liquides

Les échantillons liquides sont acidifiés avec une solution d'acide nitrique. On distingue deux types d'échantillons liquides : les eaux chargées (eaux usées) et les eaux peu chargées. Les eaux chargées sont des eaux polluées, c'est-à-dire des eaux résiduaires, industrielles ou urbaines. Les eaux peu chargées sont des eaux peu polluées, soit des eaux de consommation.

Les eaux peu chargées ne subissent pas de minéralisation car elles présentent peu de matière organique. Elles sont seulement acidifiées avec une solution d'acide nitrique. Pour ce qui concerne les eaux chargées, la norme d'application de la minéralisation est NF EN ISO 15587-2 « Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau : Digestion à l'acide nitrique. Le protocole opératoire de la minéralisation des eaux chargées est le suivant. D'abord, 40 ml d'échantillon est prélevé et inséré dans un digitube, auquel sont ajoutés 10 ml d'acide nitrique à 65 %. Puis, l'échantillon est chauffé à 103 °C pendant 3h dans le minéralisateur bloc chauffant. Le minéralisât obtenu est refroidi à température ambiante, jaugé à 50 ml à l'eau déminéralisée et homogénéisé.

Préparation des échantillons gazeux

La solubilisation des éléments issus de l'air dans un solvant peut être réalisée de deux manières différentes : par barbotage ou par filtre. Pour les barbotages, le liquide issu du barboteur est acidifié avec une solution d'acide nitrique. Il n'y a pas de minéralisation pour les barbotages. Pour les filtres, les normes d'application de la minéralisation sont XP X 43-051 et NF EN 14385. La minéralisation est réalisée par micro-ondes.

Références :

1. ICP-OES. Instrumentation générale
2. Principe de spectrométrie d'émission optique ICP (ICP-OES). Principe de spectrométrie d'émission optique ICP (ICP-OES) : Hitachi High-Technologies GLOBAL, www.hitachi.com
3. Description de la technique ICP-AES. USGS