

M. BOUHNİK - LE COZ
P. PETITJEAN
E. SERRAT
G. GRUAU

ISSN *En cours*
ISBN 2-914375-01-8

Validation d'un Protocole Permettant le Dosage Simultané des Cations Majeurs et Traces dans les Eaux Douces Naturelles par ICP-MS

CAHIERS TECHNIQUES
de
GEOSCIENCES RENNES



n° 1 - 2001

Les Cahiers techniques de Géosciences Rennes

Editions de Géosciences Rennes
Université de Rennes 1
Bâtiment 15
Avenue du Général Leclerc
F-35042 RENNES CEDEX

Information éditoriale :

Editeur : Géosciences Rennes – Unité Mixte de Recherche 6118 du Centre National de la Recherche Scientifique

Directeur de la publication : Gérard GRUAU (Directeur de recherche, CNRS)

Comité éditorial :

Luc AQUILINA (Professeur, Université Rennes 1)

Annick CHAUVIN (Maître de conférences, Université Rennes 1)

Peter Robert COBBOLD (Directeur de recherche, CNRS)

Philippe COURVILLE (Maître de conférences, Université Rennes 1)

Alain CRAVE (Chargé de recherche, CNRS)

Odile HENIN (Assistante Ingénieur, CNRS)

Alain-Hervé LE GALL (Ingénieur d'études, CNRS)

Yves QUETE (Ingénieur d'études, CNRS)

Delphine ROUBY (Chargée de recherche, CNRS)

Secrétariat d'édition : Marie-Paule BERTRAND (Secrétaire, Université Rennes 1)

Objet de la publication :

- diffuser et valoriser le savoir-faire des personnels techniques de Géosciences-Rennes
- servir de support aux actions d'information et de formation qu'elles soient internes ou à destination de publics extérieurs au laboratoire de Géosciences ou aux autres unités du CNRS

Contenu éditorial :

- tout développement méthodologique nouveau à condition qu'il ait un certain caractère de transposabilité
- tout exercice de synthèse et/ou de vulgarisation portant sur un appareillage complexe ou sur une série d'actes techniques

Information bibliographique :

Collection : créée en 2001

Type de publication : monographies en série

Périodicité : annuelle

Dépôt légal : Novembre 2000

ISSN : en cours

Information commerciale :

Marie-Paule BERTRAND

Géosciences Rennes

Université de Rennes 1

Bâtiment 15

Avenue du Général Leclerc

tel : (33) 2 99 28 14 75

fax : (33) 2 99 28 61 00

mail : marie-paule.bertrand@univ-rennes1.fr

URL : <http://www.geosciences.univ-rennes1.fr/biblio/edition/editgeosci.htm>

F-35042 RENNES CEDEX

Catalogage – Notice bibliographique :

Bouhnik-Le Coz Martine, Petitjean Patrice, Serrat Elodie et Gruau Gérard. *Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS*. Rennes : Géosciences Rennes, 2001. 84 p. Cahiers techniques de Géosciences Rennes, 1. ISBN 2-914375-01-8

Cahiers techniques de Géosciences Rennes
n° 1, 2001, 84 p.

ISSN en cours

ISBN 2-914375-01-8

**Martine BOUHNİK-LE COZ, Patrice
PETITJEAN, Elodie SERRAT et Gérard GRUAU**

**Validation d'un protocole permettant le dosage
simultané des cations majeurs et traces dans les
eaux douces naturelles par ICP-MS**

Géosciences Rennes
UMR 6118
Campus de Beaulieu
Université de Rennes 1
F-35042 Rennes cedex

Contact:

Martine BOUHNİK – LE COZ

Tel: 02 99 28 60 82

Fax: 02 99 28 14 99

E-mail: Martine.Bouhnik-Le-Coz@univ-rennes1.fr

AVANT-PROPOS

La collection "Les Cahiers Techniques de Géosciences Rennes", dont ce mémoire constitue le premier numéro, est le fruit de la volonté des personnels chercheurs, enseignant-chercheurs, ITA et ITARF de l'UMR 6118 de diffuser, au sein de l'unité et à l'extérieur, le savoir-faire technique qui a contribué, et contribue encore aujourd'hui au dynamisme et à la renommée des recherches qui sont conduites dans cette UMR. La nécessité de créer un vecteur spécifique pour diffuser ce savoir-faire pourra apparaître étrange à certains, dans la mesure où de nombreux vecteurs de diffusion des résultats de la recherche existent déjà, allant depuis les publications internationales, jusqu'aux thèses et autres mémoires de DEA. Cette nécessité apparaîtra cependant vite évidente au lecteur averti qui aura sans doute constaté la place de plus en plus exiguë accordée dans les revues nationales et internationales aux chapitres "méthodes analytiques", chapitres de plus en plus souvent renvoyés en annexe, et bénéficiant, qui plus est, d'une taille de caractères souvent réduite par rapport au reste du texte. Outre la frustration qu'un tel glissement peut légitimement induire au sein du corps des Ingénieurs et Techniciens, il y a, à travers cette évolution, l'émergence d'une dérive pernicieuse qui tendrait à accréditer l'idée que l'acte technique que l'on trouve derrière la plupart des travaux de recherche serait devenu au fil du temps un acte répétitif dont tous les éléments seraient parfaitement connus et maîtrisés. Toutes les personnes qui se sont approchées quelque peu des méthodes analytiques et expérimentales savent combien ceci est faux et à quel point il s'agit là d'un domaine où l'évolution et la surprise (parfois mauvaise) sont la règle.

La collection "Les Cahiers Techniques de Géosciences Rennes" entend donc lutter contre cette évolution en élargissant l'espace de diffusion offert aux actes et savoir-faire techniques. Elle se positionne délibérément comme un complément aux publications scientifiques classiques, celles-ci restant "le" vecteur incontournable de diffusion des résultats de la recherche. Dans cet esprit, trois objectifs complémentaires ont été assignés à cette collection.

- Etre le support de la mémoire technique et du savoir-faire expérimental du laboratoire;*
- Apporter les éléments de détail et de précision nécessaires à une formation rigoureuse des personnels, qu'il s'agisse des étudiants de DEA, des Thésards, ou de toute autre catégorie de personnel désireuse d'acquérir un savoir-faire technique;*
- Etre un vecteur de diffusion des compétences techniques de l'UMR 6118 au plan national, notamment vis-à-vis des autres laboratoires français travaillant dans le domaine des Sciences de la Terre.*

La collection "Les cahiers Techniques de Géosciences Rennes" se doit de devenir pérenne, comme le sont les actes techniques qui rythment la vie d'un laboratoire ou l'analyse et l'expérimentation sont la règle. Assurer cette pérennité supposera évidemment qu'un effort constant de diffusion et de vulgarisation de leur savoir-faire soit déployé de la part des personnels ITA et ITARF, personnels qui auront la charge de fournir la "matière première" rédactionnelle. Cette primauté des responsabilités ne serait néanmoins en aucun cas dédouaner les chercheurs et enseignant-chercheurs de leur propres responsabilités, responsabilités qui seront d'identifier et d'encourager les initiatives, ainsi que d'aider à leur réalisation, notamment au travers d'une aide concrète à la rédaction et à la relecture des manuscrits.

*G. GRUAU
Responsable de la Publication*

RESUME

Le laboratoire de Géosciences Rennes utilise un appareil ICP-MS (Agilent-Technologies, modèle HP 4500) afin de déterminer les concentrations en Terres Rares (REE) et autres éléments traces (Sr, Ba, Al, Cu, Zn, U, Pb...) contenus dans les eaux douces naturelles.

Nous souhaitons élargir cette méthode analytique à l'ensemble des cations (traces et majeurs: Na, K, Mg, Ca, Si), tout en essayant de minorer les erreurs et en respectant les contraintes de temps et de moindre coût analytique.

L'ensemble des tests et résultats présentés dans ce mémoire démontrent que les ICP-MS sont des instruments adaptés au dosage simultané des cations majeurs et traces en solution dans les eaux douces naturelles.

En effet, le dosage des cinq cations majeurs, seuls, par l'ICP-MS, système habituellement sollicité pour des mesures d'éléments à l'état de traces, fournit des résultats justes (justesse < 5%) et répétitifs (répétabilité < 1,6%).

L'analyse quantitative des cations majeurs par cette méthode est compétitive vis à vis des autres techniques d'analyse utilisées classiquement pour le dosage de ces éléments (ICP-AES, Emission flamme et Electrophorèse Capillaire, notamment).

Par ailleurs, le dosage simultané des éléments majeurs et traces apparaît compatible. Il est donc possible de mélanger des solutions de calibration contenant les deux types d'éléments.

Par contre, des interférences provoquées par les majeurs sur les traces ont été enregistrées pour quelques éléments, Fe notamment. Ces interférences sont liées, soit à l'impureté des solutions mères utilisées soit à la formation d'oxydes et d'hydroxydes. Elles peuvent être à la source d'erreur de calibration et donc par la suite de dosage. Il est donc recommandé de conserver une solution de calibration contenant uniquement les éléments traces, en plus de celle contenant l'ensemble des éléments.

Concernant les interférences d'oxydes et/ou hydroxydes (Ca sur Fe, et Ba sur REE, entre autres) les tests effectués démontrent la constance des rapports MO^+/M^+ et MOH^+/M^+ , et ce quelque soit la durée des analyses et/ou le niveau de concentration de l'éléments interférents. Cette constance permet l'élaboration d'équations linéaires de correction, équations qui paraissent corriger efficacement les contributions produites.

Enfin, une séquence type d'analyse pour une utilisation en routine de l'ICP-MS sur des échantillons d'eaux douces naturelles a finalement pu être construite à partir de l'ensemble des résultats. La séquence analytique est le reflet d'un compromis entre l'optimisation et la qualité des mesures et, la minoration de la durée et du coût des analyses.

Moyennant des adaptations dues aux spécificités propres aux différents équipements disponibles sur le marché, nous pensons que cette séquence type devrait pouvoir être transposée à l'ensemble des laboratoires possédant des ICP-MS et désireux de les utiliser pour le dosage simultané des cations majeurs et traces en solution dans les eaux douces naturelles.

SOMMAIRE

CHAPITRE I. OBJECTIFS DE L'ETUDE ET DEMARCHE METHODOLOGIQUE.....	9
CHAPITRE II. GENERALITES RELATIVES AU PRINCIPE ET A LA MISE EN ŒUVRE DES ICP-MS.....	11
1. Principaux sous-systèmes constitutifs des ICP-MS.....	12
1.a. Le système d'introduction et la torche à plasma.....	12
1.b. L'interface et le système de focalisation.....	14
1.c. Le filtre de masse quadripolaire.....	14
1.d. Le détecteur.....	15
2. Corrections de dérive, d'interférence et de blanc.....	17
2.a. Les dérives au cours du temps.....	17
2.b. Les interférences	17
2.c. Les blancs	19
3. Etalonnage et standards de référence.....	19
3.a. Solutions mères	20
3.b. Standards	20
CHAPITRE III. CARACTERISTIQUES SPECIFIQUES DE L'ICP-MS HP4500 AGILENT-TECHNOLOGIES	22
1. Mise en œuvre	23
1.a. Conditions opératoires.....	23
1.b. Choix des conditions du plasma.....	24
1.c. Le "tune"	24
2. Limite de détection et limite de quantification.....	24
2.a. Définition.....	24
2.b. Détermination	25
4. Répétabilité.....	28
5. Reproductibilité.....	29
6. Etalonnage	29
CHAPITRE IV. APPLICATION AU DOSAGE DES CATIONS MAJEURS	31
1. Problèmes spécifiques liés au dosage des majeurs	32
2. Test de linéarité	33
3. Test d'optimisation des concentrations des solutions étalons.....	34

4.	Tests de répétabilité, justesse et reproductibilité	35
5.	Tests de comparaison avec les autres méthodes d'analyse	38
6.	Estimation des erreurs vraies	40
CHAPITRE V. APPLICATION AU DOSAGE SIMULTANE DES CATIONS MAJEURS ET TRACES		42
1.	Difficultés inhérentes au dosage simultané des éléments majeurs et traces par ICP-MS	43
2.	Test de validation des mélanges étalons	43
3.	Tests de répétabilité, justesse et reproductibilité	48
CHAPITRE VI. LES CORRECTIONS D'INTERFERENCES		51
1.	Généralités	52
2.	Méthodes de correction	53
3.	Calcul des coefficients de correction (cas du Fe et des REE)	53
	3.a. Test de stabilité du taux d'oxyde au cours du temps	54
	3.b. Test de stabilité du taux d'oxyde à concentration croissante: détermination des rapports MO^+/M^+ et MOH^+/M^+	55
4.	Application	58
	4.a. Correction de l'interférence du Ca sur ^{57}Fe	58
	4.b. Correction des interférence de Ba, Ce, Nd et Pr sur la mesure de Eu, Gd et Tb	59
CHAPITRE VII. MISE EN ŒUVRE: ETABLISSEMENT D'UNE SEQUENCE ANALYTIQUE TYPE		61
1.	Éléments analysés et corrections d'interférences	63
2.	Temps de mesure et temps de lavage	64
3.	Séquence analytique type	67
CHAPITRE VII. CONCLUSION		69
ANNEXES: BIBLIOGRAPHIE ET CONCENTRATIONS CERTIFIEES DES STANDARDS ET DES SOLUTIONS D'ETALONNAGE		71

CHAPITRE I

Objectifs de l'étude et démarche méthodologique

Un équipement de type ICP-MS (ICP-MS pour *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) est en opération à Géosciences Rennes depuis 1998. Initialement, cet équipement a été acquis afin de déterminer les concentrations en Terres Rares (REE) et autres éléments traces (Sr, Ba, Al, Cu, Zn, U, Pb...) contenus dans les eaux douces naturelles. Notre désir est d'élargir cette méthode analytique à l'ensemble des cations (traces et majeurs: Na, K, Mg, Ca, Si), tout en essayant de minorer les erreurs et en respectant les contraintes de temps et de moindre coût analytique.

Le protocole de validation que nous présentons dans ce mémoire comprend trois étapes:

- 1) Dans un premier temps, nous validons le dosage des cinq cations majeurs précités par ICP-MS, système habituellement sollicité pour des mesures d'éléments à l'état de traces. Les tests présentés ont pour objectif de démontrer que l'analyse quantitative des cations majeurs par l'ICP-MS fournit des résultats justes et que cette méthode est compétitive vis à vis des autres techniques d'analyse utilisées pour ces éléments (ICP-AES, Emission flamme et Electrophorèse Capillaire, notamment).
- 2) Nous vérifions ensuite que le dosage simultané des éléments majeurs et traces est compatible. Nous recherchons d'éventuelles interférences provoquées par les premiers sur les seconds.
- 3) Enfin, nous tentons d'établir une séquence type d'analyse pour une utilisation en routine de l'ICP-MS sur des échantillons d'eaux douces naturelles. Des tests permettent de déterminer les avantages et les inconvénients des différentes procédures d'analyses possibles. Nous justifions notre choix d'utiliser telle ou telle séquence analytique par des critères de validation tels que la justesse des résultats, leur répétabilité, etc... La séquence analytique doit être le reflet d'un compromis entre l'optimisation de la procédure et les différents paramètres externes comme la durée des analyses ou la consommation d'argon.

L'ICP-MS installé à Géosciences et sur laquelle les tests de validation présentés ici ont été effectués est de marque Agilent-Technologies, modèle HP 4500.

CHAPITRE II

Généralités relatives au principe et à la mise en œuvre des ICP-MS

1. Principaux sous-systèmes constitutifs des ICP-MS

Schématiquement, une ICP-MS comprend quatre parties importantes: a) un système d'introduction couplé à un générateur d'ions, en l'occurrence une torche à plasma d'argon à très haute température; b) une interface et un système de focalisation des ions; c) un séparateur de masse de type quadripôle; d) un détecteur d'ions. La Figure 1 illustre l'assemblage de ces quatre parties, dont les caractéristiques et la mise en œuvre sont détaillées plus bas.

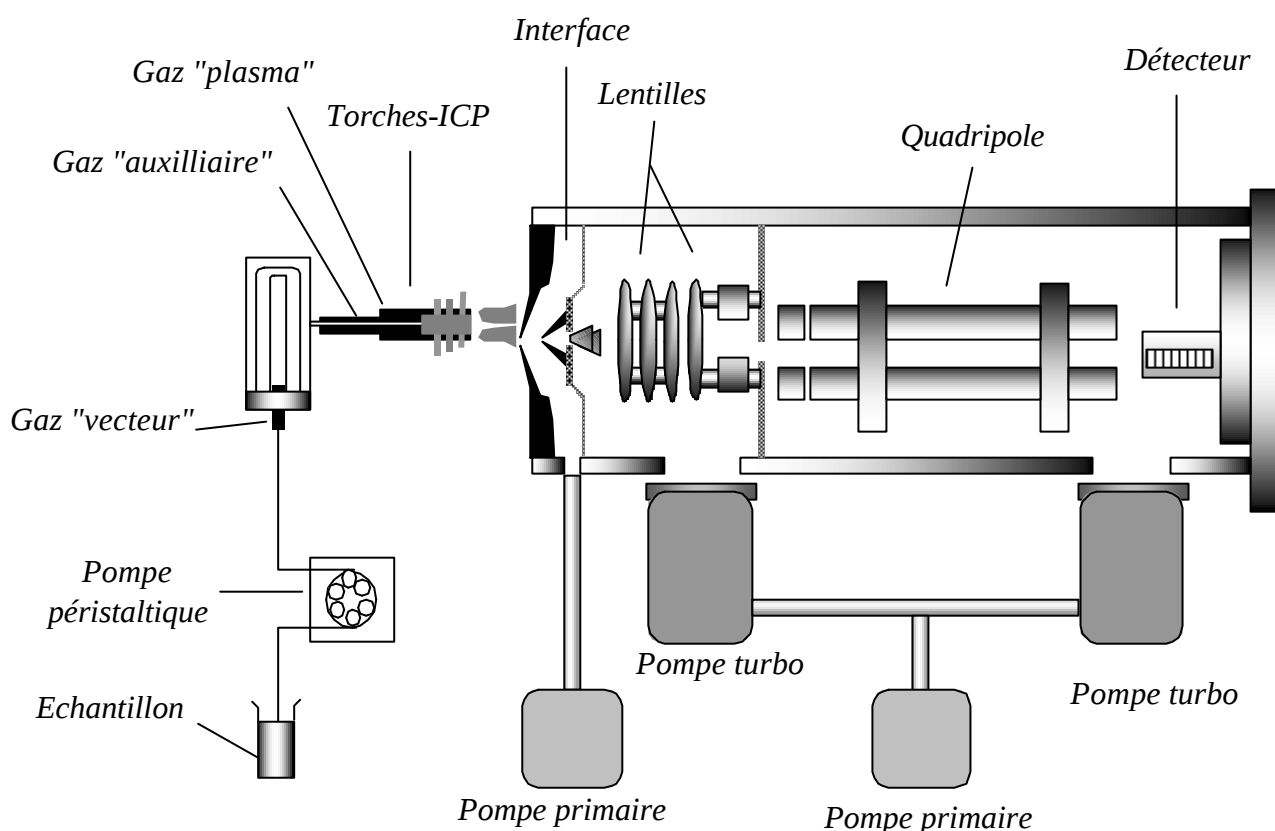


Figure 1: Schéma type d'une ICP-MS

1.a. Le système d'introduction et la torche à plasma

L'échantillon liquide (filtré et acidifié, dans le cas d'une eau naturelle) est injecté dans le système par une aiguille de prélèvement automatique et entraîné à l'aide d'une pompe péristaltique jusqu'au nébuliseur. Il est ensuite introduit dans la torche sous forme d'aérosol par pompage au travers du nébuliseur. Nous utilisons un nébuliseur de type cross-flow (flux croisés): les arrivées du gaz vecteur (l'argon, en l'occurrence) et de la solution à analyser sont perpendiculaires (Fig. 2).

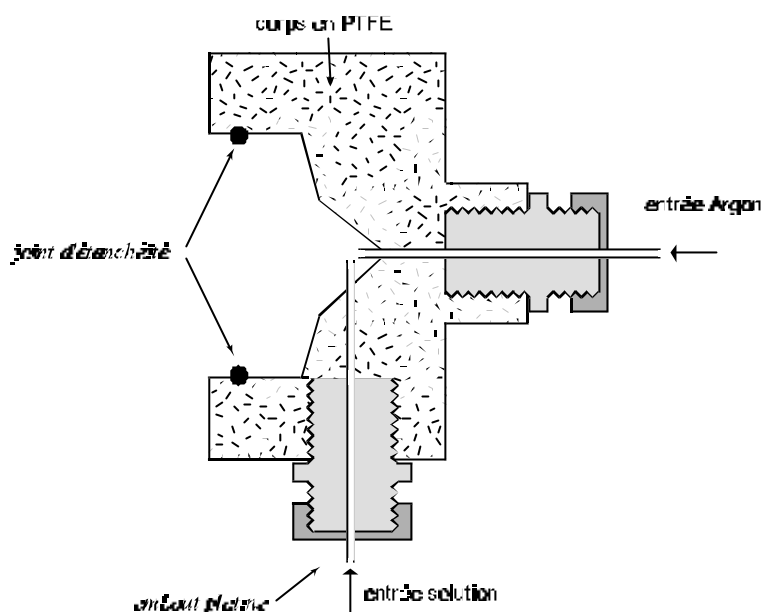


Figure 2: Représentation simplifiée du nébuliseur cross-flow

L'aérosol est produit par collision du flot de gaz argon avec la solution. Seules les gouttes suffisamment petites ($<10\mu\text{m}$) sont introduites dans la torche à plasma (Fig. 3), ce qui représente environ 10% de la solution initiale.

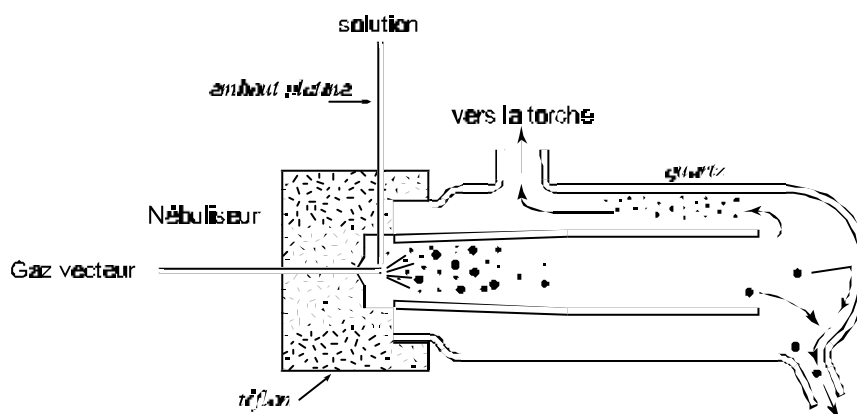


Figure 3: Schéma montrant le fonctionnement de la chambre de nébulisation

Au niveau de la torche de l'ICP-MS, l'échantillon se mélange à un flot continu d'argon ionisé à très haute température (5000 à 10000°K). Ce plasma d'argon sert à atomiser, exciter et ioniser les éléments contenus dans l'aérosol. Il se forme alors un plasma électriquement neutre, associant électrons et éléments ionisés. Le potentiel d'ionisation élevé de l'argon (15.8eV) permet l'ionisation totale de plus de 75% des éléments de la classification périodique (à l'exception toutefois de certains gaz rares ou d'éléments légers comme le chlore ou le fluor).

1.b. L'interface et le système de focalisation

L'interface est l'élément central. Sa fonction est de transférer un échantillon représentatif du plasma d'ions vers une chambre sous vide où les ions sont ensuite focalisés. Le transfert des ions se fait par pompage, depuis la partie torche sous pression atmosphérique vers le quadripôle et le détecteur opérant sous vide (10^{-1} à 10^{-4} Pascal). L'interface est constituée de deux cônes successifs en nickel munis d'un orifice central de diamètre décroissant au travers desquels les ions vont passer. La traversée des deux cônes se fait à des vitesses supersoniques. Le premier cône ("échantillonneur") sert à extraire les ions du plasma. Le deuxième ("écrémeur") prélève le centre du jet supersonique.

Derrière le deuxième cône se trouve un système de 8 lentilles, à potentiel variable, permettant de focaliser les ions sous forme d'un faisceau avant leur arrivée dans le quadripôle.

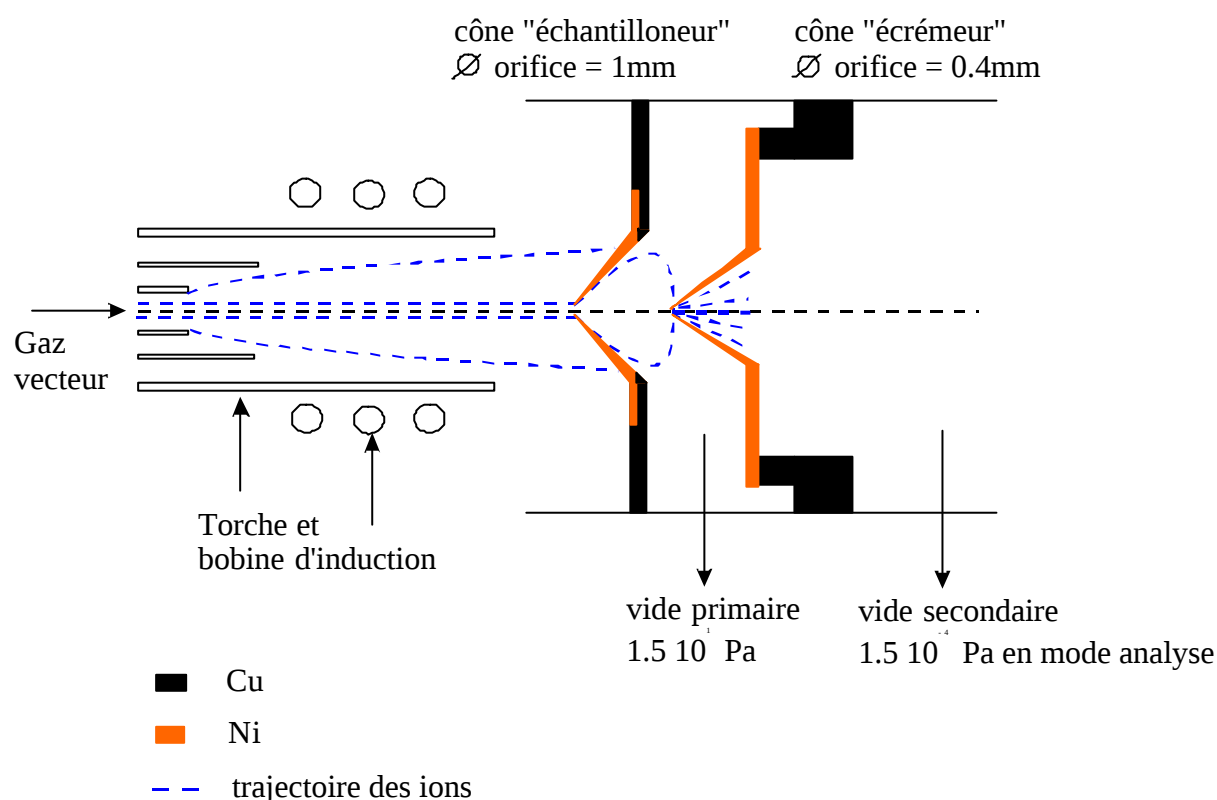


Figure 4: Schéma de l'interface torche/quadripôle dans le cas de l'ICPMS HP45000

1.c. Le filtre de masse quadripolaire

Le quadripôle est constitué de quatre barreaux métalliques parallèles (Fig. 5). Des tensions continues et alternatives sont appliquées à ces barreaux, créant un champ électrique à l'intérieur de

ce système. Ce filtre de masse sépare les ions selon leur rapport masse/charge en accord avec leur stabilité dans le champ électrique.

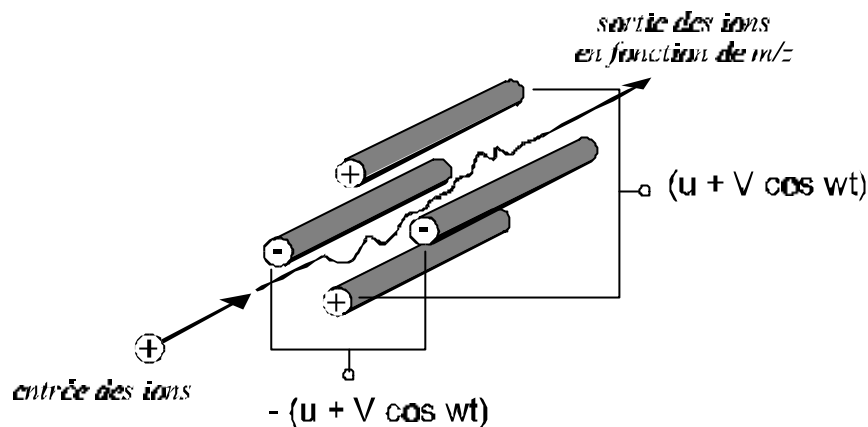


Figure 5: Filtre de masse quadripolaire

1.d. Le détecteur

Après séparation, les ions sont détectés et comptés par un multiplicateur d'électrons. Nous insistons sur le fait qu'un quadripôle sépare des ions ou des molécules chargées en fonction du rapport masse/charge et non pas en fonction de la masse. Ainsi, deux isotopes de même masse et appartenant à deux éléments chimiques différents ne seront pas distingués au niveau du détecteur. De même un ion monochargé de masse M ne sera pas distingué d'un ion de masse $2M$ doublement chargé.

L'ICP-MS HP4500 installée à Géosciences Rennes est munie d'un détecteur à dynode discrète EM (électron-multiplicateur; voir Fig. 6).

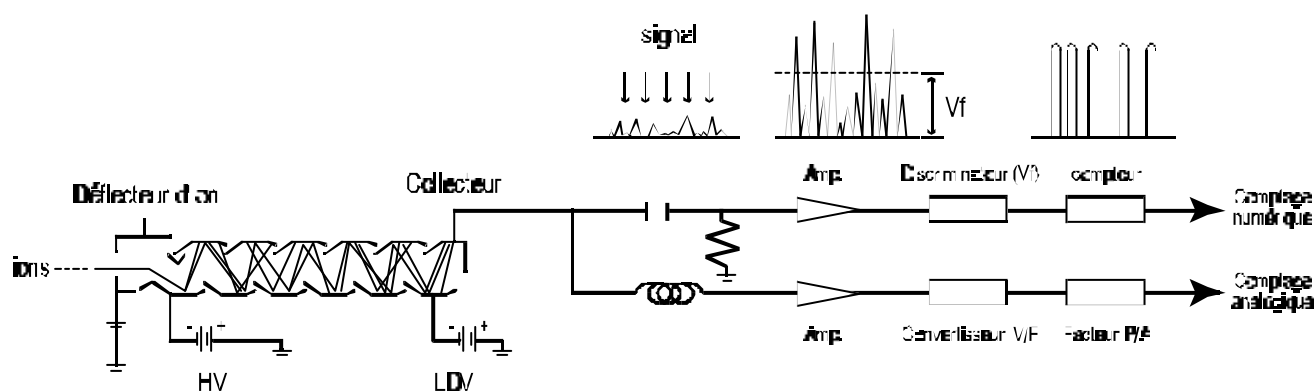


Figure 6: Système de détection des ions de l'ICP-MS HP4500

Selon le courant ionique détecté, le détecteur fonctionne suivant deux modes:

- 1) le *mode comptage d'impulsions P* fonctionne pour les faibles et moyennes concentrations (≤ 1 ppm). Ce mode utilise le courant ionique directement issu de l'électron-multiplicateur.
- 2) le *mode analogique A* fonctionne pour les fortes concentrations (de 1 à 100ppm). Les impulsions sont trop fortes pour être détectées individuellement. Le courant ionique issu du multiplicateur est converti en impulsions.

Afin d'étendre la dynamique, les deux modes de détection précités bénéficient d'une commutation automatique appelée "dual mode". La linéarité de l'ensemble du système couplant les deux modes de détection est garantie par le constructeur sur 8 ordres de grandeur. Dans le contexte des résultats présentés dans ce mémoire, seuls les isotopes des éléments dits "majeurs" (Na, Mg, K, Si, Ca et Fe) sont concernés par un comptage avec les deux modes. La totalité des autres éléments est mesurée suivant le mode "impulsion" P.

En pratique, l'utilisation combinée des deux modes de comptage impose de déterminer le rapport des sensibilités entre le mode impulsion et le mode analogique. Ce rapport appelé "facteur P/A" est obtenu en analysant une même solution alternativement par l'un et l'autre mode. Dans notre cas, la solution utilisée contient 50ppb de Li^7 , Na^{23} , Mg^{25} , K^{39} , Ca^{44} , Y^{89} , Ce^{140} et Tl^{205} . Le tableau 1 présente un jeu de valeurs du "facteur P/A" obtenus à l'aide de cette solution.

Isotope	Facteur P/A
Li 7	154.2
Na 23	165.3
Mg 25	170.9
K 39	180.1
Ca 44	176.9
Y 89	191.6
Ce 140	194.8
Tl 205	194.4

Tableau 1: Facteurs P/A obtenus en utilisant l'ICP-MS HP4500

2. Corrections de dérive, d'interférence et de blanc

2.a. Les dérives au cours du temps

Les résultats d'une mesure par ICP-MS sont donnés en nombre de coups par seconde pour un rapport masse/charge donné. Ceci impose que la réponse coup/concentration du système ait été préalablement établie. Ceci implique également que les effets de dérive de l'instrument induit, par exemple, par un bouchage progressif des cônes au cours du temps, soient corrigés. Deux types de standardisation sont possibles pour corriger de tels effets:

- 1) *Standardisation externe*: cette standardisation consiste à intercaler entre les échantillons à analyser, à un pas de temps régulier, des solutions standards multiélémentaires, synthétiques ou naturelles, et de concentrations connues. Cette méthode a l'avantage de pouvoir corriger les effets de dérive survenant sur la totalité du spectre de masses. A l'inverse, elle a comme inconvénient de pouvoir introduire des biais dans les corrections, liés aux éventuelles différences de matrice entre les échantillons et les solutions standards.
- 2) *Standardisation interne*: cette deuxième standardisation consiste à ajouter un élément de concentration connue et peu, ou non présent dans les eaux naturelles. L'élément le plus fréquemment utilisé est l'indium (In^{115}). A l'inverse de la précédente, cette correction n'est pas sujette au problème des différences de matrice. Par contre, elle peut s'avérer peu efficace pour des éléments ayant un rapport masse/charge très différent de celui de l'indium, comme les éléments légers par exemple.

2.b. Les interférences

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le pouvoir séparateur des ICP-MS étant fonction du rapport masse/charge, des interférences peuvent se produire au niveau du détecteur induisant des erreurs dans la mesure des concentrations de certains éléments. Quatre grands types d'interférences sont à considérer (cf. tableau 2):

- (1) celles dues à l'existence de deux isotopes de même masse pour deux éléments différents; exemple: $^{87}\text{Rb}^+$ sur $^{87}\text{Sr}^+$, et inversement;
- (2) celles dues à la formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes; exemple: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sur $^{56}\text{Fe}^+$, ou $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ sur $^{57}\text{Fe}^+$;
- (3) les interférences dues aux ions ou aux molécules ionisées doublement chargées; exemple $^{138}\text{Ba}^{++}$ sur $^{69}\text{Ga}^+$;
- (4) celles dues aux molécules polyatomiques de type ArNa , ArCl .

Elément	Isotope	Interférences
Na	23	$^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$
Mg	24	
Mg	25	
Al	27	
Si	29	
Ca	43	
Ca	44	
Cr	52	
Cr	53	
Mn	55	
Fe	57	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{1}\text{H}; ^{39}\text{K}^{16}\text{O}$ $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}; ^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}; ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}; ^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$
Cu	63	
Zn	64	
Cu	65	
Zn	66	
As	75	
Se	77	
Se	82	
Rb	85	
Sr	86	
Sr	88	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}; ^{50}\text{V}^{16}\text{O}; ^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$ $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$
Cd	111	
In	115	
Ba	137	
La	139	
Ce	140	
Pr	141	
Nd	143	
Nd	146	
Sm	147	
Eu	153	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}; ^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ $^{142}\text{CeO}^+; ^{142}\text{NdO}^+; ^{141}\text{PrOH}^+$ $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ $^{147}\text{Nd}^{16}\text{O}; ^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}; ^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$
Gd	158	
Tb	159	
Dy	163	
Ho	165	
Er	166	
Tm	169	
Yb	172	
Yb	174	
Lu	175	
Pb	206	$^{174}\text{Hf}; ^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}; ^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}$ $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$
Pb	207	
Pb	208	
Th	232	
U	238	

Tableau 2: Interférences pouvant intervenir lors des mesures

2.c. Les blancs

Un troisième groupe de corrections communément effectuées lors des analyses par ICP-MS est la soustraction des blancs dus aux pollutions du système lui-même (effets de mémoire) ou aux pollutions des réactifs et matériels utilisés lors de la préparation des échantillons. Dans le contexte de l'étude présentée, les contaminations provenant du système sont déterminées et retranchées aux échantillons en introduisant et en analysant une solution d'acide nitrique 0.37N dopée en indium et fabriquée à partir d'eau déminéralisée (système "MilliQ", conductivité maximale à 18MΩ) et d'acide nitrique concentré (qualité Merk pour analyses à 14N) préalablement distillé par subboiling.

3. Etalonnage et standards de référence

L'étalonnage des ICP-MS est classiquement effectué à l'aide de solutions "étalons" préparées à partir de solutions mères du commerce, aux concentrations élémentaires certifiées. La justesse des résultats est quant à elle établie en analysant successivement des standards internationaux aux concentrations certifiées par les fournisseurs et/ou ayant fait l'objet d'analyses croisées et répétées par plusieurs laboratoires français et/ou étrangers.

Nom	Type	Eléments	Concentration	Matrice
Solution 1 "TRAC"	multiélémentaire	<u>29 éléments</u> : Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Rb, Se, Ag, Na, Sr, Ti, U, V, Zn.	9.746 µg /g	5% HNO ₃
Solution 2 "REE"	multiélémentaire	<u>17 éléments</u> : Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Yb, Y.	9.746 µg /g	5% HNO ₃
Solution 3 "Si"	multiélémentaire	<u>12 éléments</u> : B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Si, S, Ta, Ti.	10 µg /g	H ₂ O + trac HF
Internal Standard	monoélémentaire	In	97.46µg/g	5% HNO ₃
Na	monoélémentaire	Na	991.4 µg/g	2% HNO ₃
Mg	monoélémentaire	Mg	981.14 µg/g	2% HNO ₃
Si	monoélémentaire	Si	1003 µg/g	H ₂ O + trac HF
Ca	monoélémentaire	Ca	994.02 µg/g	2-5%HNO ₃
K	monoélémentaire	K	1000µg/g	H ₂ O

Tableau 3: composition et teneurs des solutions mères utilisées pour les gammes d'étalonnage

3.a. Solutions mères

Les solutions mères que nous avons utilisées pour préparer les gammes d'étalonnage ayant servi à cette étude nous ont été fournies par la société *Accustandard Inc.* (produit - système qualité ISO 9001; cf. annexes). Le catalogue des éléments contenus dans chacun des différents lots et les concentrations afférentes sont présentées dans le tableau 3.

3.b. Standards

Trois standards internationaux ont été utilisés dans cette étude pour établir la justesse des résultats produits. Ils se compose de (voir aussi annexes): 2 eaux naturelles (eaux du fleuve S Laurent) faiblement concentrées - **SLRS-3** et **SLRS-4** - et distribuées par le *Conseil National de Recherche du Canada* (CNRC); 1 standard synthétique simulant une eau de pluie - **CRM 617** - et distribué par *l'Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMN). Les concentrations des éléments certifiés par les fournisseurs sont présentées dans le tableau 4, alors que le tableau 5 donne les valeurs obtenues pour les éléments non certifiés (Terres Rares) mais analyser de manière répétée et reproductible dans plusieurs laboratoires français.

Eléments	SLRS-3 ppm	SLRS-4 ppm	CRM 617 ppm
Na	2300 ± 200	2400 ± 200	14600 ± 150
Mg	1600 ± 200	1600 ± 100	7320 ± 75
K	700 ± 100	680 ± 20	9930 ± 130
Ca	6000 ± 400	6200 ± 200	14600 ± 200
Al	31 ± 3	54 ± 4	
Sb	0.12 ± 0.01	0.23 ± 0.04	
As	0.72 ± 0.05	0.68 ± 0.06	
Ba	13.4 ± 0.6	12.2 ± 0.6	
Be	0.005 ± 0.001	0.007 ± 0.002	
Cd	0.013 ± 0.002	0.012 ± 0.002	
Cr	0.3 ± 0.04	0.33 ± 0.02	
Co	0.027 ± 0.003	0.033 ± 0.006	
Cu	1.35 ± 0.07	1.81 ± 0.08	
Fe	100 ± 2	103 ± 5	
Pb	0.068 ± 0.007	0.086 ± 0.007	
Mn	3.9 ± 0.3	3.37 ± 0.18	
Mo	0.19 ± 0.01	0.21 ± 0.02	
Ni	0.83 ± 0.08	0.67 ± 0.08	
Sr	-	26.3 ± 3.2	
U	-	0.050 ± 0.003	
V	0.30 ± 0.02	0.32 ± 0.03	
Zn	1.04 ± 0.09	0.93 ± 0.10	

Tableau 4: Concentrations certifiées pour les trois standards utilisés

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Moyenne ppt	284	356	68	264	56	7.8	33	4.2	23.5	4.6	13.1	1.78	11.7	1.91
$\pm 2\sigma$	14	20	2	16	3	0.5	3	0.4	1.0	0.3	0.7	0.21	0.6	0.06
%RSD	5	5	3	6	5	6	8	9	4	6	5	12	5	3

Tableau 5: Moyenne des concentrations en REE du standard SLRS-4 obtenues à partir de 92 mesures par ICP-MS effectuées dans trois laboratoires français différents (Nancy, Toulouse, Rennes)

CHAPITRE III

Caractéristiques Spécifiques de l'ICP-MS HP4500 Agilent-Technologies

1. Mise en œuvre

1.a. Conditions opératoires

Comme indiqué en introduction, l'étude est réalisée sur un système ICP-MS quadripolaire Agilent-Technologies *HP4500*, muni d'un passeur d'échantillons Cetac LSX500, et piloté par un logiciel d'exploitation Agilent-Technologies. L'ensemble des conditions opératoires est par ailleurs détaillé dans le tableau 6.

Tubes utilisés pour les échantillons	En polypropylène, préalablement décontaminés par plusieurs cycles de lavage associant HNO ₃ 4N distillé et eau MilliQ.
Vitesse de la pompe péristaltique	En mesure: 0.13 tour/minute En lavage: 0.50 tour/minute
Chambre de nébulisation et torche	En quartz, refroidissement de la chambre par effet Pelletier à 2°C.
Gaz vecteur-auxiliaire-plasma	Argon C - Centrale Gaz comprimé (Air Liquide). Débit gaz vecteur: 1.13 l/mn Débit gaz plasma: 15 l/mn
Puissance du générateur RF	27Mhz: 1350W
Vide en mode analyse	Au niveau de l'interface: 3.10 ² Pa Au niveau du quadripôle: 3 10 ⁻⁴ Pa
Détecteur	Electron-multiplicateur; dual mode
Taux d'espèces doublement chargées	Ce ⁺⁺ / Ce ⁺ # 0.9%
Taux de production d'oxydes	CeO ⁺ /Ce ⁺ # 0.5%
Bruit de fond	2 à 5 coups
Sensibilité*	Li 7: 15Mcps/s/ppm Y 89: 25Mcps/s/ppm Tl 205:15Mcps/s/ppm

*Mcps/ppm=10⁶ coups par seconde et par ppm

Tableau 6: Conditions opératoires

1.b. Choix des conditions du plasma

Sur l'ICP-MS *HP4500*, il est possible de faire varier la puissance du générateur et donc la température du plasma, aboutissant ainsi à des conditions opératoires différentes:

- 1) *Condition de plasma "normal"*: la puissance du générateur RF 1350 W est maximale. A cette puissance, des ions polyatomiques sont produits comme ArO, ArH, ArAr. L'analyse des éléments, sur lesquels les ions ainsi créés sont susceptibles de générer des interférences isobariques, à savoir K, Ca et Fe (cf. tableau 2), peut s'avérer difficile, notamment lorsque les concentrations sont faibles.
- 2) *Condition système "shield-torch" et plasma tiède*: dans ces conditions, les effets de matrice sont plus importants, mais le fait d'abaisser la température et de blinder la torche réduit la production des ions polyatomiques ArO et ArC, tandis que les éléments comme Na, Mg, K, Ca, Cr, Fe sont toujours ionisés efficacement. Ce mode favorise l'analyse de ces derniers, mais crée, par contre, un inconvénient pour la détection des éléments à potentiel d'ionisation plus élevé, comme les Terres Rares, par exemple.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé uniquement le mode plasma "normal". En effet les éléments, sur lesquels les ions polyatomiques générés par ce mode sont susceptibles d'interférer, sont en quantité relativement abondante dans les eaux naturelles (plusieurs centaines de ppb à quelques ppm) et de ce fait bien quantifiables. Ce choix évite également de dédoubler les analyses, limitant de ce fait les coûts et les temps de mesure.

1.c. Le "tune"

Le *tune* est l'opération consistant à modifier certains paramètres réglables (débit de gaz, vitesse de la pompe, tensions des lentilles de focalisation...) de manière à optimiser la réponse de l'appareil. Le tune est effectué à partir d'une solution contenant 10ppb de Li, Y, Ti et Ce. Ces éléments ont été choisis en fonction de leur masse afin de représenter la totalité du spectre de masse du tableau périodique. Cette opération est effectuée à chaque démarrage de l'appareil.

2. Limite de détection et limite de quantification

2.a. Définition

La *limite de détection* (LD) est définie comme étant la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée mais non quantifiée comme une valeur exacte.

La *limite de quantification* (LQ) est définie comme étant la plus petite quantité d'une substance à examiner pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une justesse et une reproductibilité définies.

2.b. Détermination

Méthode Agilent-Technologies (HP)

Agilent-Technologies fournit un protocole pour déterminer la limite de détection sur son ICP-MS HP4500. Cette limite de détection LD est calculée à partir de l'écart type d'un blanc d'eau pure, divisé par un facteur de sensibilité (S-B) déterminé à l'aide d'une solution contenant 10 ppb de l'élément pour lequel on cherche à déterminer une limite de détection. La sensibilité est exprimée en coups par unité de concentration. La limite de détection ainsi définie se calcule comme suit:

$$LD (ppb) = 3\sigma \times 10 (ppb) / (S-B)$$

avec σ : écart type du blanc en coups,
 S : coups pour une solution à 10 ppb intégré pendant 3 secondes,
 B : coup du bruit du blanc intégré pendant 3 secondes.

Le temps d'intégration par isotope analysé est de 3 s, et 10 itérations sont effectuées sur le blanc d'eau, alors que le nombre d'itérations est réduit à 3 ou 5 pour la solution étalon concentrée à 10 ppb. D'après les statistiques, 7 itérations sont nécessaires pour obtenir un intervalle de confiance de 95%

La limite de quantification LQ définie par cette méthode s'obtient en prenant 10σ au lieu de 3σ :

$$LQ (ppb) = 10 \sigma \times 10 (ppb) / (S-B)$$

Méthode générale (AFNOR 99)

D'après cette méthode, la limite de détection LD est égale à la valeur d'information moyenne du blanc $\bar{Y}_{\text{blanc}}$, additionnée de k_d fois l'écart type σ_{blanc} obtenu à partir d'une série de n résultats, n étant pris égal à 10 dans notre cas (k_d étant fonction des risques de 1^{ère} et 2^{ème} espèce α et β).

$$L.D = \bar{Y}_{\text{blanc}} + k_d \cdot \sigma_{\text{blanc}}$$

Sachant que $k_d = (t_{1-\alpha} + t_{1-\beta})\sqrt{2}$ et en considérant les coefficients $t_{1-\alpha}$ et $t_{1-\beta}$ (risques unilatéraux) comme identiques, on a:

$$k_d = 2\sqrt{2} \cdot t_{1-\alpha}$$

avec $t_{1-\alpha} = t_{0,95}$ (selon la table de la loi de Student, test unilatéral, P = 95 % et $\sigma = n-1$).

Pour déterminer les concentrations des blancs, nous avons utilisé les droites de calibration de type $Y = aX$. La limite de quantification LQ se calcule comme suit:

$$LQ = \bar{Y}_{blanc} + 10\sigma_{blanc}$$

Les résultats obtenus par l'une et l'autre méthode pour l'ICP-MS *HP4500* en opération à Géosciences Rennes sont présentés dans le tableau 7 et reportées sous forme de spectres dans les figures 7 et 8.

SLRS3 (ppt)	Eléments	LD(HP) (ppt)	LD(AFNOR) (ppt)	LQ (HP) (ppt)	LQ(AFNOR) (ppt)
2300000	Na 23	191	2704	636	2954
1600000	Mg 24	4,80	51	16,0	57
31000	Al 27	58	51.37	192	56.3
1800000	Si 29	2808	66217	9359	77168
700000	K 39	409	96574	1364	111137
6000000	Ca 44	235	9562	785	10724
300	Cr 53	14,0	77	47	89
3800	Mn 55	2,40	56	8,00	68
100000	Fe 57	815	24670	2716	28940
1350	Cu 65	5,20	13,9	17,3	18,1
1040	Zn 66	5,70	24	19,0	29
	Se 77	55	601	182	703
1770	Rb 85	4,40	9,25	14,7	11,1
28100	Sr 88	0,90	0,98	3,00	1,29
13	Cd 111	2,30	7,66	7,67	9,51
13600	Ba 137	0,60	5,65	2,00	7,35
233	La 139	0,16	0,46	0,53	0,62
279	Ce 140	0,45	0,39	1,50	0,52
58	Pr 141	0,09	0,39	0,30	0,54
224	Nd 146	0,51	1,35	1,70	1,87
46	Sm 147	0,83	1,51	2,77	2,03
9	Eu 153	0,14	0,65	0,47	0,91
3	Gd 157	0,42	1,92	1,40	2,65
5	Tb 159	0,06	0,23	0,20	0,30
23	Dy 163	0,21	1,00	0,70	1,38
5	Ho 165	0,08	0,34	0,27	0,48
14	Er 166	0,21	0,69	0,70	0,94
3	Tm 169	0,10	0,29	0,33	0,40
10	Yb 172	0,25	0,84	0,83	1,11
2	Lu 175	0,09	0,29	0,30	0,40
68	Pb 208	1,00	6,42	3,33	7,68
12	Th 232	0,32	4,48	1,07	5,93
44	U 238	0,10	0,46	0,33	0,61

Tableau 7: calcul de la LD et de la LQ pour l'ICP-MS HP4500 en opération à Rennes

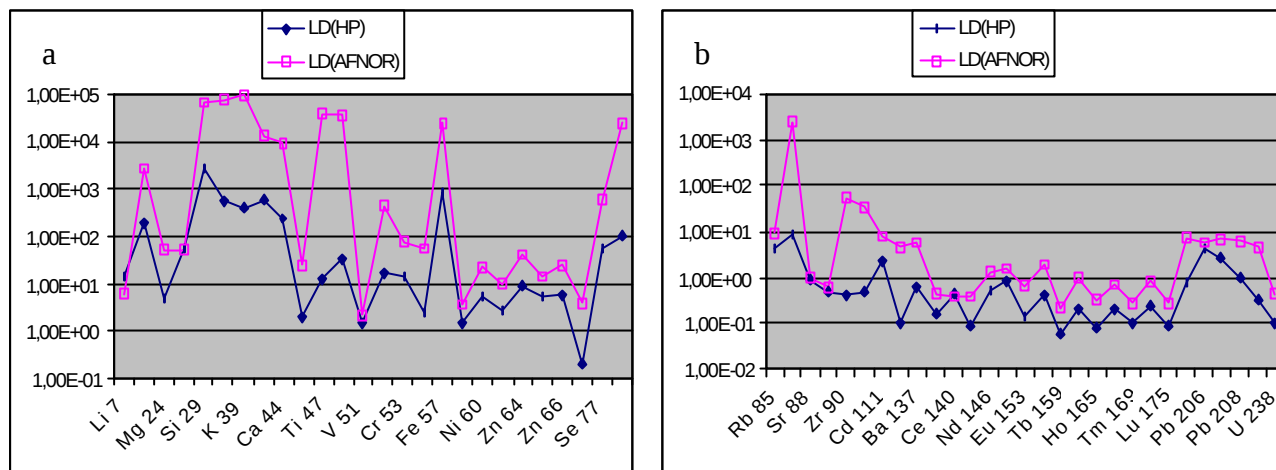


Figure 7: LD (ppt) pour les éléments légers (a) et lourds (b)

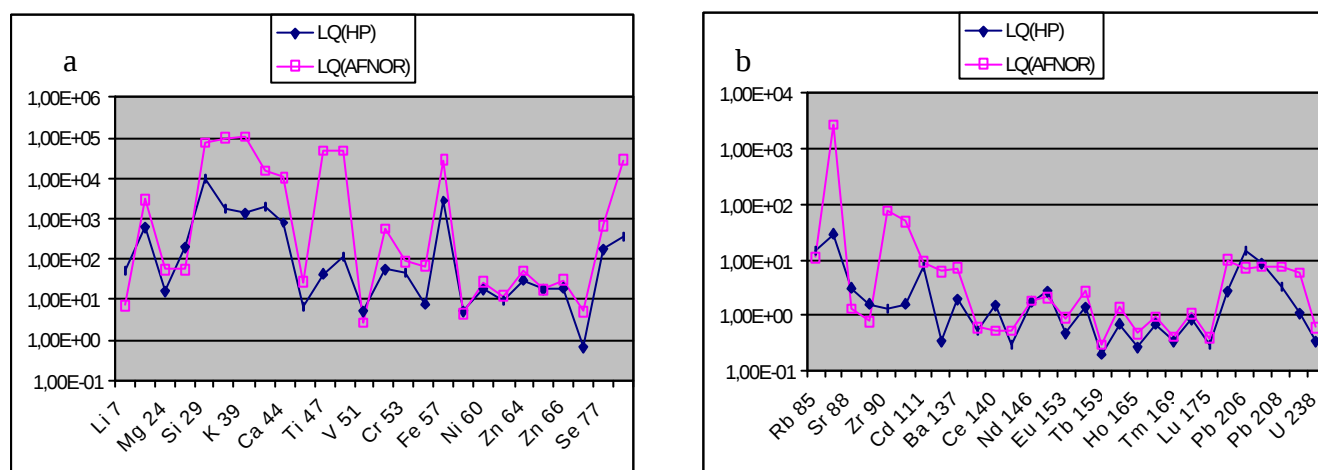


Figure 8: LQ pour les éléments légers (a) et lourds (b)

On remarque que les limites de détection et de quantification calculées avec la méthode Agilent-Technologies sont plus basses que celles calculées avec la méthode AFNOR et que l'écart entre les deux méthodes est plus important pour les éléments légers que pour les éléments lourds. On remarque également que les limites de quantification des éléments traces Se, Cd, Tm, Lu et Th sont élevées par rapport aux concentrations présentes dans les standards d'eau naturelle que sont SLRS-3 et SLRS-4 (cf. tableaux 4 et 5). En conséquence, on peut s'attendre à ce que la reproductibilité pour ces éléments soit relativement mauvaise dans ce type d'eau.

3. Justesse

La justesse exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur de référence certifiée ou acceptée par convention comme vraie, et la valeur mesurée. Elle augmente au fur et à mesure que l'erreur systématique ou biais des résultats diminue.

L'erreur systématique (b) est quantifiée par l'écart entre la moyenne d'une série de résultats (X) et la valeur vraie de référence R.

$$b = \bar{X} - R$$

Mathématiquement, il existe deux façons de représenter la justesse:

- par l'incertitude relative, exprimée en %, de X par rapport à la valeur vraie R:

$$b(\%) = \frac{\bar{X} - R}{R} \times 100$$

- par l'écart minimum ($\Delta_{\min}$) entre l'intervalle de définition de la valeur vraie R et celui de la valeur trouvée:

$$\Delta_{\min}(\%) = \frac{(\bar{X} \pm SD_{\bar{X}}) - (R \pm SD_R)}{(R \pm SD)} \times 100$$

Si les deux intervalles se recoupent, nous considérons la valeur comme juste.

4. Répétabilité

La répétabilité est définie comme l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus sur des essais indépendants entre eux, dans des conditions aussi stables que possible, à de courts intervalles de temps, effectués dans un même laboratoire, par un même opérateur utilisant le même équipement et la même méthode, sur un matériau identique.

Il existe deux façons de représenter la répétabilité:

1) par le *coefficient de variation (CV)* ou la *déviatiion standard relative (RSD)* exprimée en %:

$$RSD_1(\%) = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

Où SD est l'écart-type ou la déviation standard,
Et X est la moyenne des différents essais.

2) par la même formule mais en prenant compte du *nombre n d'essais réalisés*:

$$RSD_2(\%) = \frac{2 \times SD}{\sqrt{n \times \bar{X}}} \times 100$$

5. Reproductibilité

La *reproductibilité* est l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus sur des essais indépendants entre eux pour une même méthode d'analyse, dans des conditions fortement variables (contrairement à la *répétabilité*) à des jours différents, dans différents laboratoires, par différents opérateurs utilisant un équipement différent.

La *répétabilité* et la *reproductibilité* sont donc deux critères extrêmes, le premier mesurant la variabilité minimale des résultats et le second, la maximale.

Dans l'étude présentée ci-après, tous les tests ont été réalisés au laboratoire par la même personne sur le même appareil, mais sur un intervalle de temps de plusieurs semaines. La *reproductibilité* représente donc la variation des résultats en fonction du temps.

Le calcul de la *reproductibilité* est identique à celui de la *répétabilité*, mais la moyenne est calculée sur un plus grand nombre d'essais répartis sur un intervalle de temps plus grand.

6. Etalonnage

Les solutions utilisées pour étalonner le système sont préparées à partir des solutions mères, par dilution. Les solutions sont acidifiées à l'aide d'acide nitrique concentré (qualité Merck pour analyses 14N, puis distillé par subboiling) la normalité de la solution finale étant ajustée à 0.37N par ajout d'eau déminéralisée (système MilliQ, conductivité maximale à 18MΩ). Les dilutions successives sont contrôlées par pesées (balance Sartorius Research) avec une précision de l'ordre du 1/100 de milligramme.

Compte tenu de notre objectif qui est d'analyser simultanément cations majeurs et cations traces et compte tenu aussi des tests que nous voulons effectuer (tests de linéarité, tests d'interférence) plusieurs gammes étalons ont été préparées contenant soit (cf. tableau 8):

- (1) un mélange de traces, REE et majeurs (sauf Si) en proportions variées (solutions Trac001 à Trac009;
- (2) des majeurs seuls (Trac 010)
- (3) de la silice seule (Si001 à Si003)

(4) un mélange complet contenant l'ensemble des éléments (Trac 004)

Toutes ces solutions contiennent le standard interne In^{115} à hauteur de 100 ppb.

	concentration			Solutions mères utilisées (cf. tableau 3)	
	Traces	REE	Majeurs	Traces et REE	majeurs
Blanc	0	0	0	HNO_3 0.37N	
Trac001	50 ppb	10 ppb	50 ppb	solution 1 et 2	
Trac002	50 ppb	10 ppb	200 ppb	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac003	50 ppb	10 ppb	1 ppm	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac004	50 ppb	10 ppb	2,5 ppm	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac005	50 ppb	10 ppb	5 ppm	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac006	50 ppb	10 ppb	10 ppm	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac007	50 ppb	10 ppb	15 ppm	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac008	50 ppb	10 ppb	20 ppm	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac009	50 ppb	10 ppb	30 ppm	solution 1 et 2	Na, Ca, Mg, K
Trac010			Na: 15 ppm Ca: 20 ppm Mg: 5ppm K: 5ppm		Na, Ca, Mg, K
Si001			50 ppb		Si
Si002			1 ppm		Si
Si003			5 ppm		Si
TracSi004	Trac004+Si004			solution 1 et 2	Si, Na, Ca, Mg, K

Tableau 8: Liste des solutions utilisées pour la calibration du système lors des tests effectués dans le cadre du travail présenté

CHAPITRE IV

Application au dosage des cations majeurs

1. Problèmes spécifiques liés au dosage des majeurs

La détermination par ICP-MS des concentrations en cations majeurs (Na, K, Mg, Ca, Si) dans les eaux douces naturelles se heurte à deux difficultés: la variabilité et l'importance des concentrations (souvent >10 ppm). Ces deux difficultés sont la source de deux préoccupations principales:

- 1) *Recherche d'une linéarité maximale du système de détection.* En effet, il faut s'attendre, du fait de la variabilité des concentrations à être obligé d'utiliser tantôt le mode "pulse", tantôt le mode "analogique", d'où la nécessité d'une bonne détermination du facteur P/A et d'une vérification de la linéarité de l'ensemble du système de détection.
- 2) *Interrogation sur la procédure d'étalonnage.* Concrètement, la question posée est de savoir si l'on doit injecter des solutions étalons ayant des concentrations identiques à celles des échantillons, au risque de créer des effets mémoires dans le système, ou si l'on peut se fier à la linéarité présumée du système de détection et effectuer l'étalonnage avec des solutions relativement plus diluées que les échantillons (minoration des effets de mémoire).

Parallèlement, de sérieux problèmes d'interférences, spécifiques à certains de ces éléments, sont à redouter. Ainsi, le dosage du Ca est compliqué par une interférence directe avec le gaz propulseur des ICP-MS. L'isotope du Ca le plus abondant (Ca^{40} : 96.94%) étant en effet de même masse que l'isotope le plus abondant de l'Ar (Ar^{40} : 99.6%).

Afin de vérifier la réalité de ces difficultés et établir des procédures permettant de les contourner, nous avons procédé aux tests suivants:

- 1) Vérification de la linéarité du système de détection de l'ICP-MS HP 4500.
- 2) Vérification de la nécessité, ou non, d'adapter les concentrations des solutions étalons à celles des échantillons analysés.
- 3) Evaluation de la capacité du système à déterminer les concentrations en Ca de manière juste et reproductible en utilisant l'isotope 44, isotope de très faible abondance (2.1%) mais sur lequel l'Argon n'interfère pas.

A partir des résultats de ces différents tests, un protocole type a été établi. Ce protocole type a ensuite été validé en comparant les résultats obtenus pour les 3 standards internationaux à notre disposition avec ceux donnés par les constructeurs (i.e. valeurs certifiées). Enfin, une étude comparative des performances de l'ICP-MS avec celles d'autres méthodes comme l'ICP-AES ou l'Electrophorèse capillaire a été effectuée, et ce, de manière à valider complètement l'utilisation des ICP-MS dans une perspective d'un dosage juste et reproductible des cations majeurs contenus dans les eaux douces naturelles.

2. Test de linéarité

La linéarité du système de détection de l'ICP-MS *HP 4500* a été vérifiée pour Na, Ca, K et Mg. Les tests ont été effectués pour une gamme de concentration allant de 50 ppb à 20 ppm, à l'aide des solutions étalons suivantes: Blanc, Trac003, Trac004, Trac005, Trac006, Trac007, Trac008 (cf. tableau 8). Dans tous les cas, l'analyse des graphiques représentant les intensités normalisées (intensité normalisée = intensité de l'isotope analysé divisée par celle mesurée pour In^{115}) en fonction des concentrations a démontré la très bonne linéarité du système avec des indices de corrélation toujours très proches de 1 (voir fig. 9 pour le cas du K^{39})

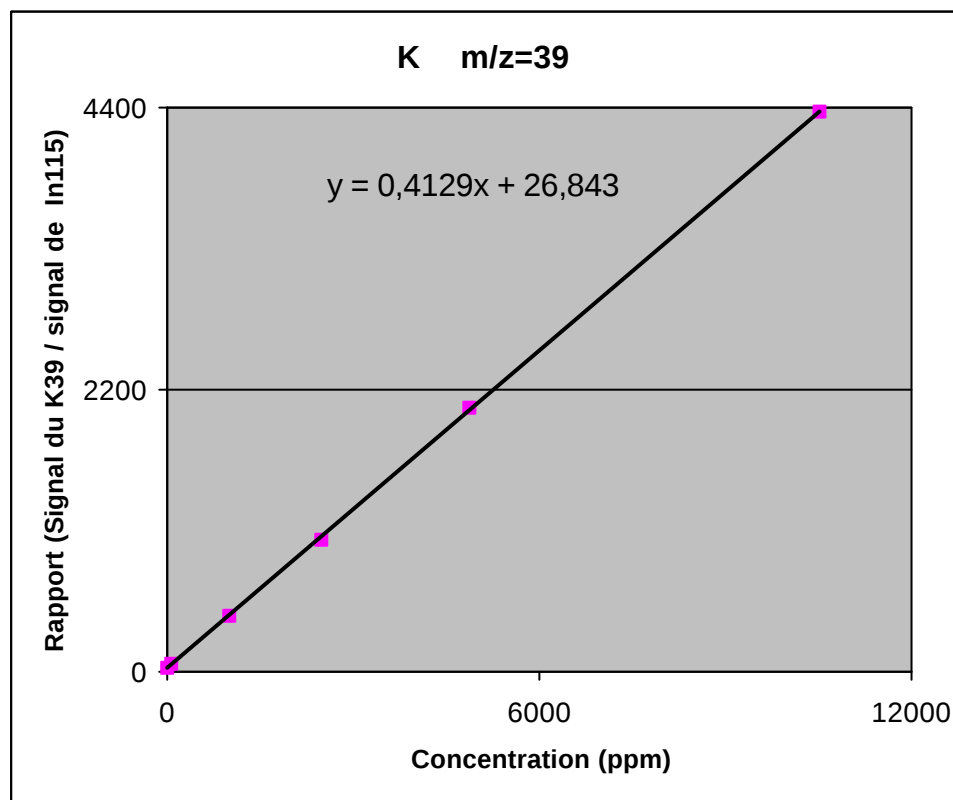


Figure 9: Illustration de la linéarité du système de détection: cas du K^{39}

La linéarité est également vérifiée lorsque l'on compare les pentes des droites calculées sur différents intervalles de concentration. Comme le montre le tableau 9, les écart-types des pentes calculées sont inférieurs à 1.6%, confirmant ainsi les résultats de l'analyse graphique.

	Concentrations approximatives des gammes d'étalonnage (ppb)					
Eléments	0 à 1000	0 à 2500	0 à 5000	0 à 10000	0 à 15000	0 à 20000
Na 23	3.685 .10 ⁻¹		3.568 .10 ⁻¹		3.783 .10 ⁻¹	
Mg 25	3.973 .10 ⁻²	3.901 .10 ⁻²	3.768 .10 ⁻²		3.894 .10 ⁻²	
K 39	4.030 .10 ⁻²	4.008 .10 ⁻²	4.115 .10 ⁻²	4.129 .10 ⁻²		
Ca 44	1.218 .10 ⁻²		1.218 .10 ⁻²			1.187 .10 ⁻²

Tableau 9: Variation de la pente en fonction de la gamme d'étalonnage utilisée.

La linéarité du système de détection ayant été vérifiée, il a été décidé de ne considérer que deux points de calibration dans la suite des tests et des mesures présentés dans ce mémoire, à savoir: le blanc et une des 9 solutions de calibration initialement à notre disposition (voir ci-dessous).

3. Test d'optimisation des concentrations des solutions étalons

Comme indiqué en introduction, les concentrations en Na, Ca, K et Mg peuvent atteindre, voir dépassée, 10 ppm dans les eaux douces naturelles. Dans le test présenté dans ce paragraphe, nous cherchons à établir si les solutions étalons doivent être adaptées à ces niveaux élevés de concentration, ou si l'on peut travailler avec des solutions étalons relativement plus diluées (minoration des effets de mémoire). Ce test, qui est également une façon de vérifier la linéarité du système de détection, a été effectué à partir des gammes (2 points) de calibration suivantes :

- | | | |
|----|-------------|--------------------|
| 1) | 0 et 50 ppb | (blanc et Trac001) |
| 2) | 0 et 1 ppm | (blanc et Trac003) |
| 3) | 0 et 5 ppm | (blanc et Trac005) |
| 4) | 0 et 15 ppm | (blanc et Trac007) |
| 5) | 0 et 30 ppm | (blanc et Trac009) |

Les résultats sont interprétés en comparant, pour chaque gamme, l'écart existant entre la mesure de la concentration de chaque élément dans la solution standard SLRS-4 et la valeur certifiée par le constructeur.

Elément (<i>isotope</i>)	Na (23)	Mg (24)	K (39)	Ca (44)
Concentrations certifiées (ppb) SLRS-4	2400±200	1600±100	680±20	6200±200
Δ (%) gamme 0-50 ppb	11,58	2,88	-1,62**	30,23
Δ (%) gamme 0-1 ppm	7,25*	1,50	12,50	4,84*
Δ (%) gamme 0-5 ppm	9,79	-0,69	14,71	6,26
Δ (%) gamme 0-15 ppm	10,71	-0,56*	5,44*	6,74
Δ (%) gamme 0-30 ppm	saturation	saturation	saturation	saturation

*Plus petit écart entre valeur mesurée et valeur certifiée

**Solution trac002 en limite de détection pour K.

Tableau 10: Ecart (en %) entre les concentrations certifiées du standard SLRS-4 et celles mesurées en utilisant différentes gammes étalons.

Le tableau 10 montre que les gammes à 30 ppm ont toutes saturé le détecteur, limitant ainsi le choix des concentrations maximales utilisables pour l'étalonnage à 15 ppm. A l'inverse, la concentration en K de la solution Trac001 (50 ppb) s'avère être sous la limite de détection de notre système pour cet élément (111 ppm d'après la méthode AFNOR; voir tableau 7). L'écart réduit calculé pour cet élément entre valeur mesurée et valeur certifiée à l'aide la solution Trac001 est donc, de ce fait, sans signification.

A l'exception de ces deux faits notables, on constate en examinant le tableau 10 qu'il n'existe pas de relation évidente entre les niveaux de concentrations des gammes étalons et les écarts entre valeurs certifiées et valeurs mesurées. En outre, on ne constate pas de minoration systématique des écarts lorsque la teneur de la solution étalon se rapproche de celle du standard. Nous concluons donc que, dans le cas au moins du système *HP 4500*, il n'est pas nécessaire d'adapter la concentration des solutions étalons à celle des échantillons. Cette flexibilité de l'HP4500 vis à vis des solutions étalons est sans doute une conséquence directe de la linéarité remarquable du système de détection qui équipe cet instrument.

Dans la suite du travail, nous avons choisi d'adopter un point moyen à 1 ppm pour la calibration des 5 cations majeurs cibles de cette étude.

4. Tests de répétabilité, justesse et reproductibilité

Dans le tableau suivant, nous présentons les résultats d'un test de répétabilité effectué en utilisant la solution synthétique Trac010 comme échantillon. Ces tests et ceux présentés plus avant dans ce paragraphe ont deux objectifs: (a) valider l'utilisation de l'isotope 44 du Ca pour le dosage de cet élément; (b) valider plus avant les choix faits plus haut en matière de calibration.

SOLUTION TRAC010				
N° du Run	Na 23* (29696)	Mg 24* (14819)	K 39* (9888)	Ca 44* (39452)
1	29170	14660	9723	39800
2	29250	14630	9785	39620
3	29290	14760	9832	39560
4	30020	14970	9856	40090
5	28790	14450	9807	39150
6	29570	14820	9912	39750
7	28880	14660	9871	39980
8	29170	14670	9946	40090
9	28610	14450	9680	39350
10	28530	14410	9714	39620

Moyenne	29128	14648	9813	39701
SD	452	177	88	308
RSD ₁ %	1,55	1,21	0,90	0,78
RSD ₂ %	0,98	0,76	0,57	0,49

RSD₁: déviation standard relative,

RSD₂: déviation standard qui prend en compte le nombre d'essais.

* Les chiffres entre parenthèses correspondent aux concentrations théoriques de la solution Trac 001 (en ppb).

Tableau 11: Test de répétabilité et de dosage du Calcium à l'aide de la solution Trac010

L'examen du tableau 11 montre que la répétabilité obtenue suite à l'analyse répétée de la solution Trac010 est bonne avec des RSD compris entre 0.5 et 1.6%, dépendant des modes de calcul. Par ailleurs, on note le bon accord entre la valeur théorique et la valeur mesurée du Ca.

Les résultats des tests de justesse effectués avec les solutions standards CMR617, SLRS-3 et SLRS-4 sont présentés dans les tableaux 12 et 13.

Solution Standard CMR617					
	Moyenne N=6 (ppb)	SD (ppb)	RSD ₁ (%)	Valeur certifiée (ppb)	Δ (%)
Na 23	14433	549	3.8	14600 +/- 300	1,14
Mg 24	6967	353	5.1	7320 +/- 150	4,82
K 39	9682	122	1.3	9930 +/- 260	2,50
Ca 44	14393	249	1.7	14600 +/- 400	1,42

SD: déviation standard

Δ%: Ecart, en %, entre la valeur mesurée et la valeur certifiée.

Tableau 12: Test de justesse à l'aide de la solution standard CMR617

SLRS 3 (Juin/Juillet 1999)						
	Moyenne N=21	SD	RSD ₁	RSD ₂	SLRS3 Certifié	Justesse
Elément	ppb	ppb	%	%	ppb	Δ (%)
Na 23	2285	230	10,07	4,39	2300+/-200	0,65
Mg 24	1486	69	4,62	2,02	1600+/-200	7,13
Si 28	1586	55	3,49	1,52		
K 39	661	19	2,93	1,28	700+/-100	5,57
Ca 44	5689	286	5,02	2,19	6000+/-400	5,18

SLRS 4 (Janvier/Février 2000)						
	Moyenne N=35	SD	RSD ₁	RSD ₂	SLRS4 Certifié	Justesse
Elément	ppb	ppb	%	%	ppb	Δ (%)
Na 23	2203	44	1,98	0,99	2400 +/- 200	8,20
Mg 24	1585	38	2,39	1,19	1600 +/- 100	0,97
Si 28	1825	54	2,96	1,48		
K 39	606	16	2,56	1,28	680 +/- 20	10,90
Ca 44	5936	123	2,08	1,04	6200 +/- 200	4,26

RSD₁: déviation standard relative,

RSD₂: déviation standard qui prend en compte le nombre d'essais.

Δ%: Ecart, en %, entre la valeur mesurée et la valeur certifiée.

Tableau 13: Résultats des tests de reproductibilité et de justesse conduits à l'aide des solutions standards SLRS-3 et SLRS-4

L'examen des tableaux 12 et 13 montre que les écart-types relatifs calculés sur les moyennes sont tous inférieurs, voire très inférieurs à 5%, témoignant ainsi de la bonne répétabilité des mesures. La seule exception notable est le sodium de SLRS-3 pour lequel l'écart-type relatif calculé est de 10%. Il faut signaler à ce niveau que les mesures de SLRS-3 n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions que celles de SLRS-4, les premières étant obtenues avec une gamme étalon incluant cinq points avec un maximum à 200ppb, alors que les secondes ont été obtenues avec une gamme comprenant deux points: un blanc et une solution à 1 ppm. Les résultats montrent également une bonne cohérence pour ce qui est des écarts entre les moyennes et les valeurs certifiées. Ainsi pour le standard CMR617, standard spécialement conçu pour les éléments majeurs, les écarts relatifs entre moyennes et valeurs certifiées sont tous inférieurs à 5%, la valeur du Ca étant remarquablement faible: 1.42%. Pour les solutions standards SLRS-3 et SLRS-4, les valeurs sont plus dispersées allant de 1 à 10%. Cette plus grande dispersion reflète probablement la combinaison entre une plus grande instabilité du système pendant les mesures (liées peut-être à un "encrassement" des lentilles) et des effets de matrice engendrés par la présence d'un spectre plus important d'éléments dans les standards SLRS-3 et SLRS-4 que dans la solution CMR617.

En résumé et pour conclure, les tests effectués montre que la mesure du Ca à l'aide de l'isotope 44 donne des résultats justes et reproductibles (écart-types <5%). Il en va de même pour

les 4 autres cations majeurs, les écart-types relatifs à la moyenne, ou entre moyennes et valeurs certifiées, étant le plus souvent très inférieurs à 5%.

5. Tests de comparaison avec les autres méthodes d'analyse

Cette dernière série de tests a pour but de comparer les performances de l'ICP-MS avec celles d'autres techniques utilisées pour le dosage des cations majeurs. A cette fin, des dosages des mêmes standards que ceux utilisés jusqu'ici – i.e. SLRS3, SLRS4 et CRM617 – ont été effectués. Les méthodes testées incluent (1) l'Electrophorèse capillaire (ou EC), méthode avec laquelle les 5 majeurs (Na, Mg, Si, K, et Ca) ont été dosés; la spectroscopie par émission de flamme (EF), méthode avec laquelle Na et K ont été dosés; enfin (3) l'ICP-AES, méthode avec laquelle trois éléments (Si, Ca et Mg) ont pu être dosés. Les données d'EC ont été obtenues à Géosciences Rennes, les deux autres séries de mesures étant effectuées au laboratoire de Géochimie et Métallogénie de l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris. Des dosages de Si par colorimétrie (λ de détection dans le bleu ou le jaune) effectuée à Géosciences Rennes et à l'INRA de Rennes ont également servi de base de comparaison. Les résultats sont présentés dans les figures 10 et 11 (Na, Mg, K et Ca) et dans la figure 13 (Si).

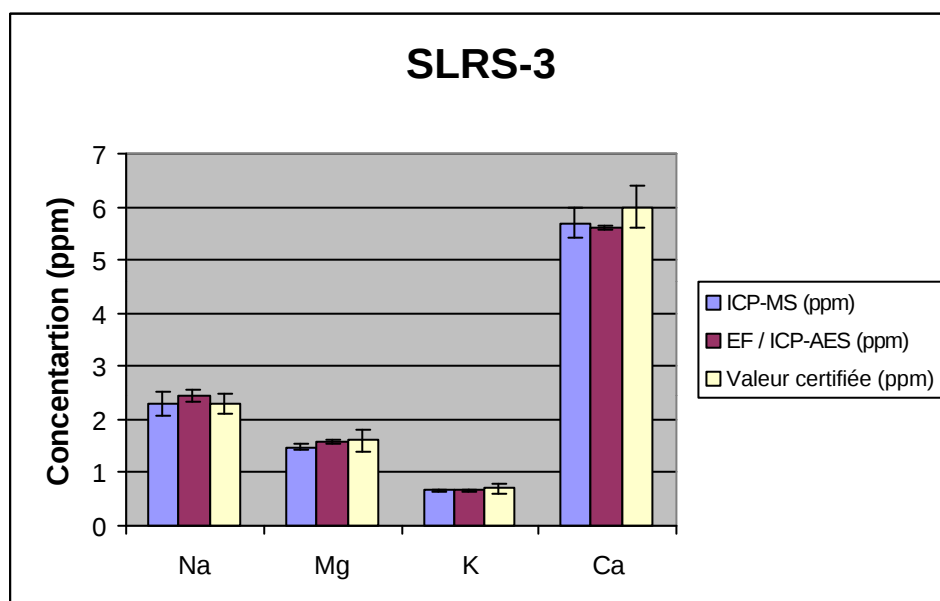


Figure 10: Comparaison des résultats obtenus pour SLRS-3 en fonction des techniques mises en œuvre (les barres d'erreurs correspondent aux écart-types calculés sur les moyennes).

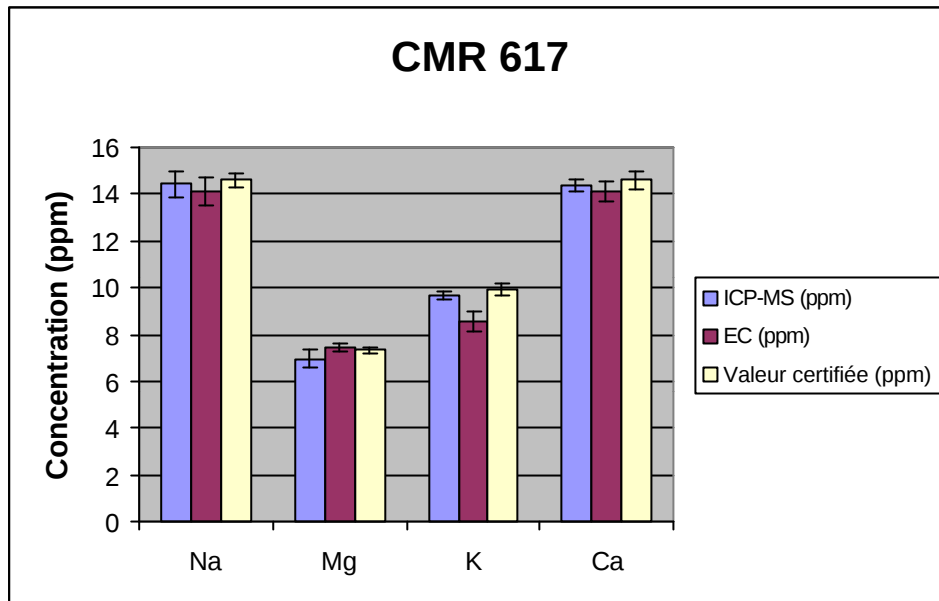


Figure 11: Comparaison des résultats obtenus pour CMR 617 en fonction des techniques mises en œuvre (les barres d'erreurs correspondent aux écart-types calculés sur les moyennes).

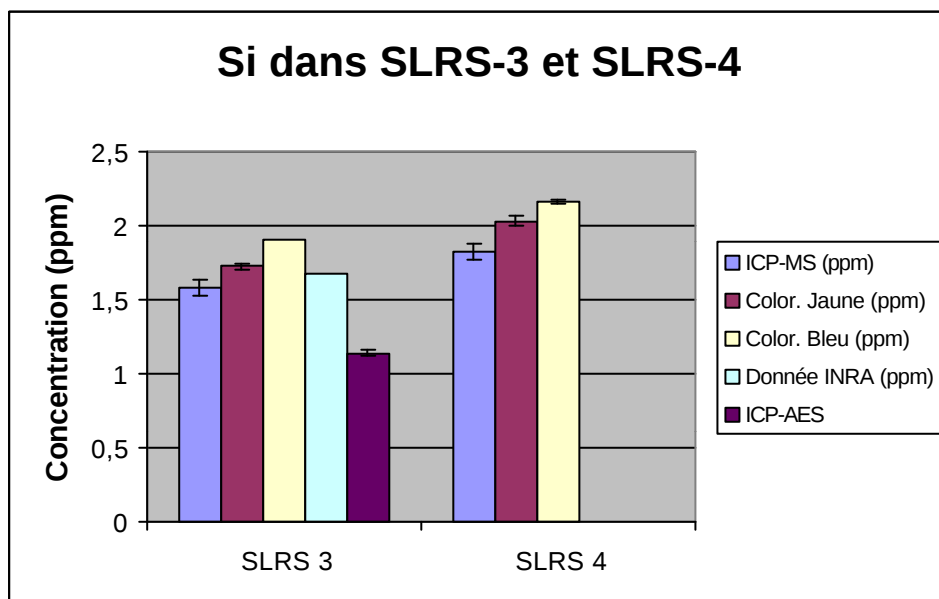


Figure 12: Comparaison des résultats obtenus pour Si suivant les techniques mises en œuvre (les barres d'erreurs correspondent aux écart-types calculés sur les moyennes).

L'examen des figures 10, 11 et 12 montre que l'accord est en général très bon entre les valeurs obtenues par ICP-MS et celles mesurées par les différentes méthodes mises en œuvre. La seule exception notable est la silice, élément pour lequel la valeur obtenue par ICP-AES est très inférieure à celle mesurée par ICP-MS. Ceci étant, dans la mesure où la concentration ICP-MS est

très proche de celle trouvée par les méthodes éprouvées de colorimétrie, nous considérons que le problème, quel qu'il soit, est à rechercher du côté de l'ICP-AES. En conclusion, l'ICP-MS paraît donc être une technique fiable pour le dosage des cations majeurs présents dans les eaux douces naturelles, ce qui, compte tenu de sa capacité à doser aussi les éléments traces (voir chapitre VI), en fait un instrument de choix en chimie des eaux.

6. Estimation des erreurs vraies

Pour conclure ce chapitre, il est intéressant d'essayer d'estimer les erreurs vraies – i.e. les erreurs incluant toutes les sources potentielles d'erreurs - liées au dosage des éléments majeurs. Pour cela, il nous faut prendre en considération les incertitudes dues aux diverses opérations de pesées (acide et l'échantillon) ainsi que celles liées à la fidélité de l'analyse (répétabilité et reproductibilité). Il vient alors l'incertitude totale suivante:

$$Incertitude = \left(\sum \frac{\Delta_{\text{pesée}}}{\text{pesée}} + \frac{RSD_{\text{répétabilité}}}{\text{répétabilité}} + \frac{RSD_{\text{reproductibilité}}}{\text{reproductibilité}} \right)$$

Les incertitudes totales correspondantes aux principaux dosages effectués dans le contexte des résultats présentés dans ce chapitre sont présentées dans le tableau 14, ci-dessous.

SLRS 3 (Juin/Juillet) sur 21 analyses					
	Na (2300+/-200)*	Mg (1600+/-200)*	Si	K (700+/-100)*	Ca (6000+/-400)*
Incertitude Totale (%)	10,31	4,87	3,73	3,17	5,27

SLRS 4 (Janvier) sur 35 analyses					
	Na (2400+/-200)*	Mg (1600+/-200)*	Si	K (680+/-20)*	Ca (6200+/-200)*
Incertitude Totale (%)	2,24	2,64	3,20	2,89	2,32

CRM 617 (Octobre-Novembre) sur 21 analyses					
	Na (14600+/-150)*	Mg (7320+/-75)*	Si	K (9930+/-130)*	Ca (14600+/-200)*
Incertitude Totale (%)	4,05	5,31		1,51	1,97

* Les chiffres entre parenthèses correspondent aux concentrations certifiées (en ppb).

Tableau 14: Tableau des incertitudes totales calculées.

Si l'on prend les résultats obtenus pour CRM 617 – i.e. le standard à priori le plus approprié, car spécifiquement préparé pour les cations majeurs – on s'aperçoit que les erreurs totales calculées (< 5.5%) sont peu différentes de celles calculées à partir de la seule reproductibilité (<5% voir tableau 12). Ceci veut dire que les erreurs instrumentales sont de loin celles qui pèsent le plus dans le calcul de l'erreur totale.

Dans le tableau 15, nous présentons une comparaison entre les erreurs totales estimées dans le cadre du dosage des cations majeurs par ICP-MS et celles estimées pour les mêmes éléments dosés par les autres méthodes utilisées dans cette étude. Cette comparaison tient compte des différences de concentrations entre les 3 standards utilisés et des effets de minoration d'erreur susceptibles d'intervenir avec l'augmentation des concentrations. Une fois encore, la compétitivité de l'ICP-MS vis à vis des autres méthodes est clairement démontrée.

Elément	Méthode	Intervalle de concentration des cations		
		0-5 ppm	5-10 ppm	10-15 ppm
Na	ICP-MS*	2.24 % (SLSR-4)		4.05% (CRM617)
	EF	4.1 % (SLRS-3)		1.5 % (CRM617)
	EC		9.2 %	4.1%
Mg	ICP-MS*	2.64% (SLSR-4)	5.31% (CRM617)	
	ICP-AES	1.3% (SLRS-3)		0.6% (CRM617)
	EC	11.1%	2.4%	
Si	ICP-MS*	3.2% (SLSR-4)		
	ICP-AES	1.7% (SLRS-3)	1.% (CRM617)	
	EC	Max 2%		
K	ICP-MS*	2.89% (SLSR-4)	1.51% (CRM617)	
	EF	3% (SLRS-3)		
	EC	3.5%	5%	
Ca	ICP-MS*	2.32% (SLSR-4)		1.97% (CRM617)
	ICP-AES		0.5% (SLRS-3)	1% (CRM617)
	EC		3.7%	2.9%

* Incertitudes déterminées à partir de 21 mesures pour SLRS-3 et 35 mesures pour SLRS-4,

EC (Electrophorèse Capillaire): reproductibilité calculée sur 10 mesures de CRM617,

EF (Emission de Flamme) ou ICP-AES: reproductibilité calculée sur 6 mesures.

Nota: les résultats ICP-MS de SLRS-3 obtenus suivant un protocole de calibration à 5 points ont été exclus de la comparaison.

Tableau 15: Comparaison des incertitudes obtenues par les différentes techniques d'analyse mises en œuvre

CHAPITRE V

Application au dosage simultané des cations majeurs et traces

1. Difficultés inhérentes au dosage simultané des éléments majeurs et traces par ICP-MS

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent les ICP-MS sont capables de fournir des données justes et reproductibles en matière d'analyse des cations majeurs présents dans les eaux douces naturelles. La finalité de conception des ICP-MS étant de pouvoir analyser un large spectre d'éléments, la possibilité nous est donc offerte d'effectuer le dosage simultané des cations majeurs et traces, ce qui en matière de qualité d'eau notamment peut s'avérer déterminant (de nombreux éléments toxiques comme le Cd, le Pb, l'As... le sont à l'état de traces).

Le dosage simultané des majeurs et des traces se heurte à deux types de difficultés:

- 1) *Choix des procédures d'étalonnage.* Le problème posé est de savoir si l'on peut mélanger les majeurs et les traces au niveau des solutions étalons (gain de temps, facilité de mise en œuvre), ou si des solutions séparées doivent être préparées. Cette question mérite d'être posée car les solutions du commerce utilisées pour préparer les gammes étalons majeurs peuvent ne pas être pures et contenir certains éléments traces (d'où des erreurs d'étalonnage si ces solutions sont mélangées avec les solutions utilisées pour l'étalonnage des traces). De même, les acides de conditionnement peuvent ne pas être identiques, créant des incompatibilités au niveau du mélange (formation d'espèces insolubles).
- 2) *Présence d'interférences isobariques.* Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre II, le pouvoir séparateur des ICP-MS étant fonction du rapport masse/charge, des interférences peuvent se produire au niveau du détecteur induisant des erreurs dans la mesure des concentrations. Dans le cas d'une analyse couplée majeurs/traces, des interférences spécifiques peuvent survenir comme par exemple celle de $\text{Ca}^{40}\text{O}^{17}$ ou $\text{Ca}^{40}\text{O}^{16}\text{H}^1$ sur Fe^{57} . Ces interférences, si elles ne sont pas corrigées, peuvent créer des biais aussi bien dans l'étalonnage que dans la mesure proprement dite.

Afin de vérifier la réalité de ces difficultés et établir des procédures permettant de les contourner, plusieurs tests ont été effectués, tests dont nous présentons les résultats ci-dessous.

2. Test de validation des mélanges étalons

Ce premier test a pour but de déterminer si l'ajout des majeurs à une solution étalon contenant les traces et les terres rares est susceptible d'introduire des erreurs sur le dosage de ces derniers. Pour cela nous dosons une solution standard SLRS-3 après avoir étalonné le système avec des solutions contenant des majeurs en concentration variable: 50 ppb (Trac001), 5 ppm (Trac005) et 10ppm (Trac006). Chaque droite d'étalonnage est définie par un point bas représentant le blanc et un point haut fourni par ces solutions. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 16.

Echantillon	SLRS-3	SLRS-3	SLRS-3	SLRS-3
Conc. Majeurs	50 ppb	5 ppm	10 ppm	Valeurs certifiées

Etalon				
Unité	ppb	ppb	ppb	ppb
Al 27	30,8	29,3	29,9	31+/-3
Cr 53	0,282	0,273	0,273	0,30+/-0,04
Mn 55	3,52	3,47	3,47	3,9+/-0,3
Fe 57	116,3	78,6	61,0	100+/-2
Cu 65	1,63	1,60	1,62	1,35+/-0,07
Zn 66	1,31	1,28	1,27	1,04+/-0,09
As 75	0,973	0,952	0,940	0,72+/-0,05
Se 77	0,177	0,171	0,172	n.d.
Rb 85	1,67	1,62	1,61	n.d.
Sr 88	31,6	30,9	30,6	30.1+/-0,2*
Cd 111	0,0134	0,0133	0,0134	0,013+/-0,002
Ba 137	13,5	13,5	13,5	13,4+/-0,6
La 139	0,229	0,229	0,228	0,233+/-0,014**
Ce 140	0,271	0,270	0,269	0,279+/-0,011**
Pr 141	0,0566	0,0568	0,0568	0,058+/-0,004**
Nd 146	0,218	0,219	0,219	0,224+/-0,012**
Sm 147	0,0427	0,0422	0,0423	0,043+/-0,003**
Eu 153	0,0079	0,0079	0,0079	n.d.
Gd 157	0,0303	0,0305	0,0301	n.d.
Tb 159	0,0039	0,0039	0,0039	n.d.
Dy 163	0,0203	0,0202	0,0203	n.d.
Ho 165	0,0043	0,0042	0,0043	n.d.
Er 166	0,0118	0,0117	0,0117	n.d.
Tm 169	0,0020	0,0019	0,0020	n.d.
Yb 172	0,0115	0,0115	0,0115	n.d.
Lu 175	0,0020	0,0020	0,0020	n.d.
Pb 208	0,0737	0,0755	0,0767	0,068+/-0,007
Th 232	0,0200	0,0201	0,0201	0,024*
U 238	0,0434	0,0432	0,0434	0,045

* Valeur non certifiée (source: documentation technique HP4500)

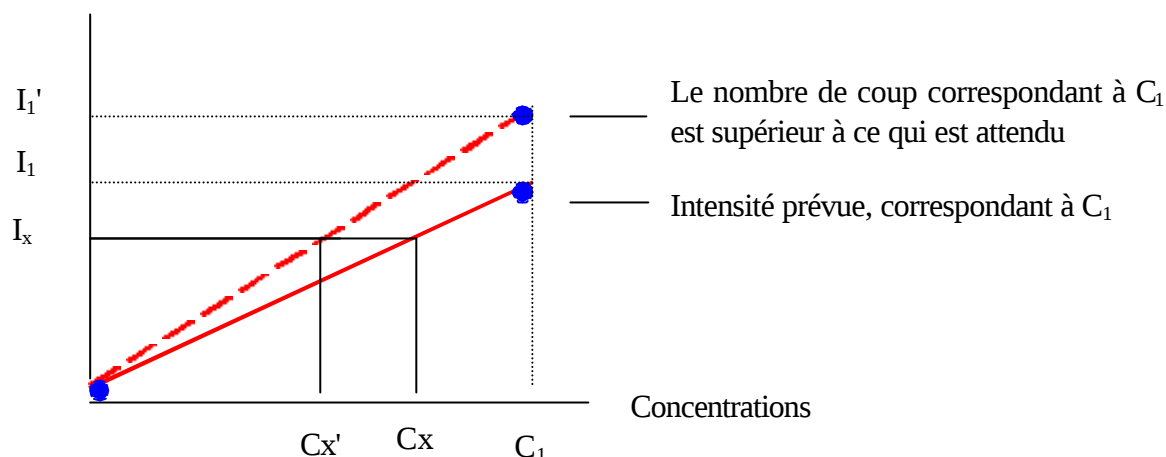
** Valeurs non certifiées (source: laboratoire de Géochimie de Toulouse)

Tableau 16: Effet de l'ajout des majeurs dans les solutions étalons sur le dosage des traces et des REE. Tests réalisés sur une solution standard SLRS3

L'examen des résultats montre que l'ajout de quantité croissante de majeurs dans la solution étalon Traces+REE n'engendre aucune déviation des concentrations en traces et REE mesurées, sauf pour le Fe, élément pour lequel on constate une diminution régulière des concentrations mesurées (de 116 à 61 ppb), diminution en phase avec l'augmentation des concentrations en majeurs de la solution étalon.

L'hypothèse que nous privilégions pour expliquer cette dérive de la concentration en Fe est celle d'une erreur de calibration, liée soit (1) à la présence de Fe dans l'une ou l'autre des solutions de majeurs composant les solutions d'étalonnage, soit (2) à des oxydes ou hydroxydes de majeurs interférant sur la masse 57. Ce problème de calibration erronée est illustré graphiquement par la Figure 13.

Intensité du signal
= Nombres de coups



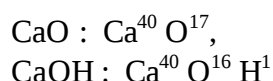
Courbe d'étalonnage A, courbe attendue ———

Courbe d'étalonnage B, courbe obtenue - - -

Figure 13: Diagramme montrant l'effet d'une surestimation de la réponse en coups d'une solution étalon (Concentration C_1 ; Intensité I_1' au lieu de I_1) sur le dosage d'un échantillon (Concentration calculée $C_{X'}$ au lieu de C_X , concentration vraie)

Afin de tester la réalité du problème, une analyse des différentes solutions mères contenant les majeurs a été effectuée afin de détecter la présence d'éventuels signaux au niveau des traces. Les résultats, exprimés en nombre de coups, sont présentés dans le tableau 17. Plusieurs réponses sont observées au niveau de masses correspondant aux éléments traces que nous voulons analyser. On constate notamment des réponses au niveau de la masse 57 (Fe) pour les solutions de Mg et de Ca, ces deux mêmes solutions présentant aussi des réponses pour la masse 27 (Al). De même les solutions de K et de Ca donnent une réponse aux masses 85 (Rb) et 88 (Sr).

D'après les certificats fournis par les constructeurs, aucune des solutions de majeurs que nous utilisons n'est censée contenir de traces. Il est manifeste que des pollutions existent au niveau du Rb (solution de K), du Sr (solution de Ca) et de Al (solutions de Mg et Ca), puisqu'aucune interférence isobarique, liée aux majeurs présents dans la solution, ne correspond à leur masses. Pour le fer, la situation est différente dans la mesure ou deux interférences liées au Ca peuvent engendrer une réponse à la masse 57¹, et donc s'ajouter à la contamination des solutions par du Fe. Ces deux interférences sont les suivantes:



1 Les éventuelles contributions liées aux oxydes et hydroxydes d'Argon ($\text{Ar}^{40} \text{O}^{17}$, $\text{Ar}^{40} \text{O}^{16} \text{H}^1$) ne sont pas capables d'expliquer la présence d'un signal au niveau de la masse 57 dans les solutions de Mg et de Ca. En effet, les résultats présentés dans le tableau 17 sont corrigés du blanc, lequel blanc intègre nécessairement les contributions d'oxydes et d'hydroxydes d'Argon.

Solutions monoélémentaires à 5 ppm					
	slrs3	Potassium	Sodium	Magnésium	Calcium
	en nombre de coups				
Na 23	49465952	12107	74881520	2520	2309
Mg 24	21441124	29	184	67306734	16033
Mg 25	3129935,5	3	9	10032162	2101
Al 27	579811	368	62	9499	1899
Si 29	839426	-1535	-2438	-3074	-1960
K 39	14822192	71054542	-121752	-147578	-66606
Ca 44	3193861	-467	-521	6641	2925309
Cr 53	845	14	1	20	12
Mn 55	101196,45	128	-127	256	-158
Fe 57	71617	-381	-1156	5366	8023
Cu 65	10418	-28	416	126	12
Zn 66	5018	29	151	196	55
As 75	2118	6	21	31	72
Se 77	153	-2	-8	-11	-23
Rb 85	52464	3906	-1	4	1
Sr 88	1338317	212	34	237	8445
Cd 111	103	-8	6	-3	7

Tableau 17: Récapitulatif des analyses des différentes solutions monoélémentaires à 5ppm. Les résultats sont donnés en nombre de coups par isotope après extraction du blanc. Les valeurs, fortement négatives à la masse 57 trouvées pour les solutions de K et Na, sont liées au fait que l'extraction du blanc élimine les contributions liées aux oxydes et hydroxydes d'Argon ($Ar^{40}O^{17}$, $Ar^{40}O^{16}H^1$).

Nous verrons plus loin, dans un chapitre spécialement dédié aux corrections d'oxydes que ces contributions peuvent être soustraites relativement efficacement à l'aide d'équations de correction (voir Chapitre VI). Ceci étant, il est clair que les pollutions observées dans les solutions mères des majeurs empêchent de les mélanger avec la solution traces + REE lors des phases d'étalonnage du système, même si aucune déviation significative n'a été observée pour certains lors des tests. Dans la suite de ce travail, et plus généralement lors de l'ensemble des analyses effectuées dans notre laboratoire, nous avons donc adopté une double calibration comme suit (principe de précaution):

- 1) un blanc.
- 2) une solution contenant les traces (50 ppb) les majeurs (50 ppb) et les REE (10 ppb), pour l'analyse des traces et des REE.
- 3) une solution contenant les traces (50 ppb) les majeurs (1 ppm) et les REE (10 ppb), pour l'analyse des majeurs.

Jusqu'ici, nous n'avons pas considéré la silice, toutes les solutions étalons utilisées étant dépourvues de cet élément. L'exercice précédent ayant montré que l'on pouvait mélanger les traces, les terres rares et les majeurs (Ca, Mg, Na, et K) sans risque (à l'exception du Fe) et fabriquer ainsi une solution étalon unique multielementaire, il était intéressant de savoir si le mélange pouvait aussi englober Si. Pour tester cette possibilité, nous avons ajouté de la silice à une solution étalon n'en contenant pas (Trac004 + Si = TracSi004) et vérifié que la réponse, en coups, obtenue pour les traces et les terres rares était la même avant et après ajout. Les résultats (en nombre de coups, normalisés au signal de l'indium et à la concentration de chaque élément contenu dans les solutions Trac004 et TracSi004, puis multipliés par 100000) sont présentés dans le tableau 18.

Elément	Nombre de coups normalisé /In /Conc.×100000						
	Trac004 (sans Si)			TracSi004 (avec Si)			Δ (%)
	Moyenne N=3	SD	RSD (%)	Moyenne N=2	SD	RSD (%)	
Na 23	609	12,4	2,04	607	17,0	2,80	0,33
Mg 25	57	1,5	2,59	57	0,4	0,79	1,13
Al 27	540	10,5	1,94	543	2,1	0,38	-0,63
Si 29	-	-	-	-	-	-	-
K 39	603	10,9	1,82	594	3,5	0,59	1,45
Ca 44	17	0,1	0,80	18	0,1	0,71	-0,87
Cr 53	63	0,4	0,69	64	0,6	0,98	-1,13
Mn 55	716	1,6	0,22	717	2,7	0,37	-0,18
Fe 57	23	0,2	0,97	22	0,0	0,04	3,72
Cu 65	132	1,9	1,44	132	0,7	0,55	0,13
Zn 66	67	0,6	0,93	66	0,1	0,13	0,11
As 75	62	0,1	0,14	63	0,4	0,67	-0,73
Se 77	4	0,0	0,49	5	0,1	1,64	-1,74
Rb 85	610	3,5	0,58	613	1,0	0,16	-0,50
Sr 88	795	4,2	0,53	798	1,4	0,18	-0,33
Cd 111	77	0,3	0,35	77	0,2	0,26	-0,35
Ba 137	129	1,2	0,96	130	0,5	0,40	-0,30
La 139	1283	18,0	1,40	1287	2,2	0,17	-0,34
Ce 140	1222	10,5	0,86	1222	0,4	0,03	0,04
Pr 141	1497	15,1	1,01	1495	2,3	0,16	0,16
Nd 146	267	4,4	1,65	269	0,4	0,16	-0,75
Sm 147	222	2,1	0,96	225	0,9	0,40	-1,13
Eu 153	787	9,0	1,14	795	1,0	0,12	-1,05
Gd 157	238	3,2	1,35	240	1,9	0,81	-0,90
Tb 159	1638	31,7	1,93	1657	18,6	1,12	-1,12
Dy 163	391	7,5	1,92	399	0,1	0,03	-1,82
Ho 165	1594	34,4	2,16	1620	2,8	0,17	-1,60
Er 166	524	10,4	1,99	531	3,3	0,61	-1,24
Tm 169	1625	30,0	1,84	1648	6,7	0,41	-1,45
Yb 172	365	6,8	1,86	370	5,4	1,46	-1,34
Lu 175	1552	30,5	1,96	1574	10,0	0,64	-1,43
Pb 208	627	12,9	2,05	639	6,5	1,01	-1,78
Th 232	1284	35,5	2,77	1317	0,0	0,00	-2,61
U 238	1341	33,4	2,49	1372	19,6	1,43	-2,32

Tableau 18: Effet de l'ajout de Si sur la réponse des autres éléments.

Nous pouvons remarquer que l'écart entre les deux séries de moyennes est toujours très faible (<3%). Il apparaît donc que l'ajout de silice n'induit pas d'effet de pollution ou d'interférence au niveau des traces, des Terres Rares, ou des autres majeurs contenus dans la solution.

En résumé et pour conclure, les tests présentés montrent qu'il n'est pas possible de mélanger l'ensemble des éléments au sein d'une solution unique d'étalonnage. La raison est double: 1) présence d'impuretés dans les solutions mères majeurs; 2) existence d'interférences isobariques d'oxydes et/ou d'hydroxydes majeurs sur les traces. Nous reviendrons sur ce deuxième problème dans un prochain chapitre.

3. Tests de répétabilité, justesse et reproductibilité

Dans les tableaux 19, nous présentons les résultats de tests de répétabilité et de justesse effectués sur les traces et les terres rares en utilisant les solutions SLRS-3 et SLRS-4.

Nous rappelons que les mesures de SLRS-3 n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions que celles de SLRS-4, la gamme étalon contenant cinq points pour le premier avec un maximum à 200ppb. L'examen du tableau 19 montre que les RSD sont généralement <5% sauf pour quelques éléments (Se, Cd, Tm, Lu et Th), les forts RSD obtenus pour 3 d'entre eux étant à mettre sur le compte des faibles teneurs présentes dans les standards utilisés. Entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées, l'accord est en général bon (<10%) sauf pour le Zn, l'As et le Cd. La cause des différences observées au niveau de ces trois éléments n'est à l'heure actuelle pas complètement élucidée.

SLRS 3 - Juin/Juillet 1999							
	Moyenne N=21	SD	RSD₁	RSD₂	SLRS3 Certifié	Justesse	
Elément	ppb	ppb	%	%	ppb	Δ (%)	Δ min (%)
Al 27	31,6	1,8	5,74	2,51	31+/-3	1,94	/
Cr 53	0,275	0,015	5,36	2,34	0,30+/-0,04	8,33	/
Mn 55	3,684	0,114	3,10	1,35	3,9+/-0,3	5,54	/
Fe 57	107,3	3,8	3,52	1,53	100+/-2	7,30	1,47
Cu 65	1,453	0,047	3,24	1,41	1,35+/-0,07	7,63	/
Zn 66	1,349	0,103	7,66	3,34	1,04+/-0,09	29,71	10,27
As 75	0,966	0,022	2,32	1,01	0,72+/-0,05	34,17	22,60
Se 77	0,180	0,045	24,91	10,87	n.d.		
Rb 85	1,718	0,046	2,68	1,17	n.d.		
Sr 88	31,5	0,5	1,49	0,65	30.1+/-0,2*	4,65	2,31
Cd 111	0,016	0,002	14,11	6,16	0,013+/-0,002	23,08	/
Ba 137	13,5	0,1	0,52	0,23	13,4+/-0,6	0,75	/
La 139	0,227	0,002	0,94	0,41	0,233+/-0,011**	2,58	/
Ce 140	0,271	0,002	0,66	0,29	0,279+/-0,011**	2,87	/
Pr 141	0,056	0,001	1,16	0,50	0,058+/-0,004**	3,45	/
Nd 146	0,218	0,003	1,23	0,54	0,224+/-0,012**	2,68	/
Sm 147	0,043	0,001	3,29	1,44	0,043+/-0,003**	0,00	/
Eu 153	0,009	0,002	20,12	8,78	n.d.		
Gd 157	0,032	0,001	4,60	2,01	n.d.		
Tb 159	0,004	0,000	7,28	3,18	n.d.		
Dy 163	0,020	0,001	2,79	1,22	n.d.		
Ho 165	0,004	0,000	5,85	2,56	n.d.		
Er 166	0,012	0,000	3,64	1,59	n.d.		
Tm 169	0,002	0,000	14,48	6,32	n.d.		
Yb 172	0,010	0,001	5,52	2,41	n.d.		
Lu 175	0,002	0,000	12,45	5,44	n.d.		
Pb 208	0,072	0,004	5,59	2,44	0,068+/-0,007	5,88	/
Th 232	0,016	0,003	20,90	9,12	0,024*	33,33	/
U 238	0,042	0,001	2,79	1,22	0,045	6,67	33,33

* Valeur non certifiée (source: documentation technique HP4500)

** Valeurs non certifiées (source: laboratoire de Géochimie de Toulouse)

SLRS 4 - Janvier 2000							
	Moyenne N=21	SD	RSD₁	RSD₂	SLRS3 Certifié	Justesse	
Elément	ppb	ppb	%	%	ppb	Δ (%)	Δ min (%)
Al 27	53,1	1,1	2,12	1,06	54 +/- 4	1,63	/
Cr 53	0,313	0,017	5,53	2,77	0,33 +/- 0,02	5,01	/
Mn 55	3,39	0,07	1,94	0,97	3,37 +/- 0,18	0,48	/
Fe 57	106	2	2,29	1,15	103 +/- 5	2,88	/
Cu 65	1,875	0,042	2,25	1,13	1,81 +/- 0,08	3,59	/
Zn 66	1,196	0,092	7,70	3,85	0,93 +/- 0,1	28,60	7,17
As 75	0,957	0,025	2,61	1,31	0,68 +/- 0,06	40,74	25,95
Se 77	0,128	0,022	16,86	8,43			
Rb 85	1,580	0,028	1,77	0,89			
Sr 88	28,7	0,6	1,96	0,98	26,3 +/- 3,2	8,98	/
Cd 111	0,0153	0,0010	6,56	3,28	0,012 +/- 0,002	27,74	2,31
Ba 137	12,6	0,1	0,79	0,39	12,2 +/- 0,6	3,58	/
La 139	0,2782	0,0034	1,20	0,60			
Ce 140	0,3554	0,0044	1,24	0,62			
Pr 141	0,0672	0,0005	0,73	0,37			
Nd 146	0,2611	0,0017	0,65	0,32			
Sm 147	0,0555	0,0010	1,72	0,86			
Eu 153	0,0088	0,0002	2,50	1,25			
Gd 157	0,0364	0,0006	1,73	0,86			
Tb 159	0,0042	0,0001	2,02	1,01			
Dy 163	0,0231	0,0005	2,11	1,05			
Ho 165	0,0046	0,0002	3,34	1,67			
Er 166	0,0130	0,0003	2,13	1,06			
Tm 169	0,0019	0,0001	6,90	3,45			
Yb 172	0,0116	0,0002	1,65	0,82			
Lu 175	0,0019	0,0001	4,36	2,18			
Pb 208	0,0730	0,0081	11,15	5,58			
Th 232	0,0145	0,0013	8,70	4,35			
U 238	0,0477	0,0007	1,43	0,71	0,05 +/- 0,003	4,62	/

Tableau 19: Comparaison des deux sets de mesure de SLRS-3 et SLRS-4

Chapitre VI

Les Corrections d'Interférences

1. Généralités

Compte tenu de l'importance des interférences isobariques comme facteur susceptible d'introduire des erreurs dans les dosages par ICP-MS, il nous est apparu important de consacrer un chapitre spécifique à ce problème, en développant les cas du Fe et des REE, élément et groupe d'éléments particulièrement importants dans les études hydrochimiques consacrées aux eaux douces naturelles.

En préambule, nous rappelons que les interférences sont dues à la présence des composés ou éléments ionisés qui ont le même rapport masse/charge (m/z) que l'analyte mesuré.

Différentes interférences existent, dues aux:

- 1) ions isobariques, c'est à dire les ions qui proviennent d'un isotope d'un autre élément ayant la même masse que l'isotope analysé comme $^{87}\text{Rb}^+$ sur $^{87}\text{Sr}^+$.
- 2) polyatomiques: association de deux éléments, de type $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ sur $^{63}\text{Cu}^+$.
- 3) doublement chargés: de type $^{138}\text{Ba}^{++}$ sur $^{69}\text{Ga}^+$.
- 4) oxydes ou hydroxydes dus à l'association d'un élément avec l'oxygène comme $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^+$ ou $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ sur $^{57}\text{Fe}^+$.

Dans le cas du Fe et des REE, les interférences les plus probables sont liées à des oxydes et/ou des hydroxydes. Les principales sont répertoriées dans le tableau 20.

Isotope mesuré	Interférences
$^{57}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^+$; $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{147}\text{Sm}^+$	$^{130}\text{BaOH}^+$
$^{153}\text{Eu}^+$	$^{137}\text{BaO}^+$; $^{136}\text{BaOH}^+$
$^{157}\text{Gd}^+$	$^{141}\text{PrO}^+$; CeOH^+
$^{158}\text{Gd}^+$	$^{142}\text{CeO}^+$; $^{142}\text{NdO}^+$; $^{141}\text{PrOH}^+$
$^{159}\text{Tb}^+$	$^{143}\text{NdO}^+$

Tableau 20: Interférences les plus probables sur le Fe et les REE (hors interférences liées à l'Ar, celles-ci étant éliminées par les soustractions de blanc que nous effectuons)

Dans ce qui suit, nous ne traiterons pas les interférences liées à la formation d'oxydes et hydroxydes comportant ^{17}O , celles-ci étant négligeables du fait de l'abondance isotopique très faible de ^{17}O (0.04% de l'oxygène total). Par ailleurs, nous tenons à informer le lecteur que l'ICP-MS HP4500 a un taux d'oxyde produit en plasma normal parmi les plus bas et les plus stables de tous les systèmes ICP-MS actuellement sur le marché. Ainsi, sur une période de 18 mois, le taux d'oxyde

- exprimé sous la forme du rapport CeO^+/Ce^+ - de notre système n'a pas varié, restant systématiquement très inférieur à 1%: 0.65%.

2. Méthodes de correction

Une façon de corriger des interférences d'oxydes et d'hydroxydes consiste à déterminer un coefficient correspondant au rapport MO^+/M^+ ou MOH^+/M^+ pour chaque élément M susceptible de s'oxyder. Le coefficient ainsi déterminé pourra être utilisé pour corriger l'interférence produite par M sur l'élément de masse (M+16) ou (M+17) que nous souhaitons analyser.

Exemple:

Correction de l'interférence liée à l'oxyde de ^{137}Ba ($^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$) et à l'hydroxyde de ^{136}Ba ($^{136}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$) sur Eu ($^{153}\text{Eu}^+$).

Le barium est susceptible de s'oxyder en BaO et BaOH et d'interférer avec l'euprium de masse 153. A partir de solutions monoélémentaires de Ba, nous mesurons les intensités produites aux masses 137 (le rapport 137/136 est constant et égal à 1.45) et 153 (dont 137+16 ou 136+1+16). Les intensités mesurées, nous permettent de calculer un coefficient correspondant aux rapports BaO/Ba et BaOH/Ba. L'intensité réelle (i.e. corrigée des interférences liées au Ba) de l'Euprium mesuré à la masse 153 devient alors:

$$\text{Int}_{\text{nette}} \text{Eu}[153] = \text{Int}[153] - \frac{\text{Int}[^{137}\text{BaO}; ^{136}\text{BaOH}]}{\text{Int}[^{137}\text{Ba}]} * \text{Int}[137]$$

où le rapport $\frac{\text{Int}[^{137}\text{BaO}; ^{136}\text{BaOH}]}{\text{Int}[^{137}\text{Ba}]}$ est le coefficient de correction à appliquer.

3. Calcul des coefficients de correction (cas du Fe et des REE)

Pour que la méthode présentée ci-dessus soit applicable, deux conditions doivent impérativement être remplies:

- 1) les taux d'oxydes et/ou d'hydroxydes formés (MO^+/M^+ ou MOH^+/M^+) par un élément M ne doivent pas varier dans le temps pour une concentration de M donnée;
- 2) ces mêmes taux doivent être constants quelque soit la concentration de M.

Afin de déterminer les coefficients de correction à appliquer et afin également de vérifier si ces deux conditions étaient, dans notre cas, remplies nous avons préparé des solutions monoélémentaires des éléments susceptibles de produire des interférences sur Fe et certaines REE (i.e. Ca, Ba, Ce, Nd, Pr), en introduisant une gamme de concentration suffisamment large, de telle sorte que les résultats obtenus puissent intégrer la variabilité des concentrations rencontrées dans les eaux douces naturelles. Les gammes de concentration modélisées sont présentées dans le tableau 21. Les solutions ont été préparées à partir de sels Suprapurs JMC.

	Concentration des solutions			
Pr	0.1 ppb	0.5 ppb	1 ppb	2 ppb
Nd	1 ppb	5 ppb	10 ppb	
Ce	0.5 ppb	1 ppb	5 ppb	10 ppb
Ba	2 ppb	10 ppb	20 ppb	100 ppb
Ca	5 ppm	10ppm	20 ppm	

Tableau 21: Tableau des concentrations utilisées pour tester la stabilité des rapports

3.a. Test de stabilité du taux d'oxyde au cours du temps

Ce test a été réalisé avec une solution monoélémentaire de 10 ppb de Ce. Il s'est déroulé de la manière suivante: (a) les 2 masses 140 (Ce^+) et 156 (CeO^+) ont été mesurées, afin d'évaluer le rapport CeO^+/Ce^+ ; (b) des enregistrements ont été effectués afin d'obtenir un suivi sur 6 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau 22.

Masse	Elément	CeO/Ce $n=10$ t_0	CeO/Ce $n=10$ t_0+2h	CeO/Ce $n=10$ t_0+4h	CeO/Ce $n=10$ t_0+6h	Moyenne	SD	RSD(%)
140	Ce	823283	854613	832974	823283			
156	$\text{CeO} + ^{156}\text{Gd}$	5274	5661	5401	5274.			
	$^{156}(\text{CeO})/^{140}\text{Ce}$	0.00641	0.00663	0.00648	0.00641	0.00648	0.000103	1.6

n : nombre de mesure

t_0 : temps correspondant à la première mesure effectuée.

Tableau 22: Test de stabilité du taux d'oxyde sur 6 heures (résultats exprimés en nombre de coups/seconde).

Ce test démontre la stabilité de la production du taux d'oxyde de cérium ($0.64 \pm 0.01\%$) sur une durée de plusieurs heures par le système HP 4500.

3.b. Test de stabilité du taux d'oxyde à concentration croissance: détermination des rapports MO^+/M^+ et MOH^+/M^+

Ce test a consisté à mesurer les intensités des ions M^+ et de leurs oxydes MO^+ et hydroxydes MOH^+ afin de vérifier la constance des rapports MO^+/M^+ et MOH^+/M^+ et d'en déterminer la valeur. Cette détermination nous conduit à proposer des équations de correction d'interférence.

Cas de $^{40}\text{CaOH}$ sur ^{57}Fe

Comme dans le test précédent, nous utilisons une solution monoélémentaire. nous mesurons les intensités du Ca aux masses 43 et 44 (l'isotope 40 ne pouvant pas être déterminé directement en raison de la présence de l'argon), ainsi que la production d'hydroxyde de Ca à la masse 57. Trois niveaux de concentration sont injectés dans le système: 5, 10 et 20 ppm. Les résultats sont présentés dans le tableau 23.

Masse	Elément	Ca 5 ppm	Ca 10ppm	Ca 20ppm	moyenne	SD	RSD%
43	Ca	354882	823730	1551937			
44	Ca	5641315	13134962	24206059			
57	CaOH	17602	42787	79110			
-	$^{57}(\text{CaOH})/^{44}\text{Ca}$	0.00312	0.00326	0.00327	0.00322	8.25×10^{-5}	2.57

Tableau 23: Détermination des coefficients d'interférence pour la mesure du Fe (résultats exprimés en nombre de coups/seconde).

Comme le montre le tableau 23, le rapport CaOH/Ca est constant, et ce quelque soit la concentration de Ca de la solution. Sa valeur moyenne s'établit à 0.0032, d'où l'équation de correction de l'interférence de $^{40}\text{CaOH}$ sur ^{57}Fe :

$$\text{Int}_{\text{nette}}[57] = \text{Int}[57] - \frac{\text{CaOH}}{\text{Ca}} \times \text{Int}[44] = \text{Int}[57] - 0.0032 \times \text{Int}[44]$$

Cas de ^{137}BaO ou $^{136}\text{BaOH}$ sur ^{153}Eu et de $^{130}\text{BaOH}$ sur ^{147}Sm .

Le Ba est un élément dont la concentration peut atteindre plusieurs dizaines de ppb dans les eaux douces naturelles. Les formations d'oxydes ou d'hydroxydes de Ba affectent particulièrement le dosage de certains REE comme l'Eu ou le Sm, avec d'autant plus d'acuité que ces deux éléments affichent la plupart du temps des concentrations très faibles dans ces mêmes eaux (<1ppb).

De la même manière que pour le Ca, une solution monoélémentaire de Ba est utilisée avec 4 niveaux de concentration: 2, 10, 20 et 100 ppb. Sur chaque solution, nous mesurons les intensités de ^{137}Ba , $^{130}\text{BaOH}$, et ^{137}BaO ; $^{136}\text{BaOH}$, les résultats sont représentés dans le tableau 24.

Masse	Elément	Ba 2ppb	Ba 10ppb	Ba 20ppb	Ba 100ppb	moyenne	SD	RSD%
137	Ba	25003	111918	300303	1328483			
147	$^{130}\text{BaOH}$	2,7	1,0	6,1	11,5			
153	$(^{137}\text{BaO}, ^{136}\text{BaOH})$	17,7	77,8	198	909			
Sm	$^{147}(\text{BaOH})/^{137}\text{Ba}$	0,000108	0,0000089	0,0000203	0,000009	$3,65 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	131,6
Eu	$^{153}(\text{BaO}, \text{BaOH}) / ^{137}\text{Ba}$	0,000708	0,000695	0,000659	0,000684	0,00069	$2,06 \times 10^{-5}$	3,00

Tableau 24: Détermination des coefficients d'interférence pour la mesure du Sm et Eu (résultats exprimés en nombre de coups/seconde).

Le coefficient représentant la proportion $^{153}(\text{BaO}; \text{BaOH})/\text{Ba}$ est constant et indépendant de la concentration en Ba. Sa valeur moyenne s'établit à 0,00069. Le coefficient $^{147}(\text{BaOH})/\text{Ba}$ est quant à lui proche de 0 signifiant que la contribution de $^{130}\text{BaOH}$ sur ^{147}Sm peut être négligée. L'équation de correction de l'interférence des oxydes et hydroxydes de Ba sur Eu s'établit comme suit:

$$\text{Int}_{\text{nette}}[153] = \text{Int}[153] - \frac{^{153}(\text{BaO}, \text{BaOH})}{^{137}\text{Ba}} \times \text{Int}[137] = \text{Int}[153] - 0.00068 \times \text{Int}[137]$$

Cas des oxydes et hydroxydes de Terres Rares Légères sur les Terres Rares Lourdes et Intermédiaires

Trois groupes d'interférences sont concernées

- 1) Interférence de ^{141}PrO sur ^{157}Gd et $^{141}\text{PrOH}$ sur ^{158}Gd
- 2) Interférence de $^{140}\text{CeOH}$ sur ^{157}Gd et ^{142}CeO sur ^{158}Gd
- 3) Interférence de ^{142}NdO sur ^{158}Gd et ^{143}NdO sur ^{159}Tb

Comme précédemment des solutions monoélémentaires de concentrations variées sont utilisées pour établir les coefficients MO^+/M^+ et MOH^+/M^+ . Les résultats sont répertoriés dans la tableau 25.

Masse	Elément	100ppt	500ppt	1ppb	2ppb	5ppb	10ppb	moyenne	SD	RSD%
141	Pr	9945	54051	92486	189934					
157	PrO	60,3	3405	580	1153					
158	PrOH	4,2	23,5	41,1	85,4					
Coef	$^{157}(\text{PrO})/^{141}\text{Pr}$	0,00606	0,00630	0,00628	0,00607			0,0062	0,00013	2,07
Coef	$^{158}(\text{PrOH})/^{141}\text{Pr}$	0,00043	0,00043	0,00044	0,00045			0,0004	0,00001	2,45
140	Ce		37496	81934		389105	823555			
157	CeOH		39,4	70,5		252	531			
158	CeO		35,0	82,6		358	730			
Coef	$^{157}(\text{CeOH})/^{140}\text{Ce}$		0,00649	0,00668		0,0065	0,0066	0,0065	0,00010	1,45
Coef	$^{158}(\text{CeO})/^{140}\text{Ce}$		0,00093	0,00101		0,0009	0,0009	0,0009	0,00005	5,45
142	Nd		47514			309587	499392			
143	Nd		21575			140770	227247			
158	NdO		239			1593	2501			
159	NdO		128			830	1324			
Coef	$^{158}(\text{NdO})/^{142}\text{Nd}$		0,00504			0,0051	0,0050	0,0051	0,00007	1,40
Coef	$^{159}(\text{NdO})/^{143}\text{Nd}$		0,00594			0,0059	0,0058	0,0059	0,00006	0,94

Tableau 25 : Détermination des coefficients d'interférence pour la mesure de ^{157}Gd , ^{158}Gd et ^{159}Tb (résultats exprimés en nombre de coups/seconde).

Les équations d'interférence pour le Gd peuvent s'écrire de la façon suivante:

$$\text{Int}_{\text{nette}}\text{Gd}[157] = \text{Int}[157] - \frac{^{157}(\text{Pr O})}{^{141}\text{Pr}} \times \text{Int}[141] - \frac{^{157}(\text{CeOH})}{^{140}\text{Ce}} \times \text{Int}[140]$$

soit, avec les coefficients déterminés plus haut:

$$\text{Int}_{\text{nette}}\text{Gd}[157] = \text{Int}[157] - 0.0067 \times \text{Int}[141] - 0.0065 \times \text{Int}[140]$$

et,

$$\text{Int}_{\text{nette}}\text{Gd}[158] = \text{Int}[158] - \frac{^{158}(\text{Pr OH})}{^{141}\text{Pr}} \times \text{Int}[141] - \frac{^{158}(\text{CeO})}{^{140}\text{Ce}} \times \text{Int}[140] - \frac{^{158}(\text{NdO})}{^{142}\text{Nd}} \times \text{Int}[142]$$

soit, avec les coefficients déterminés plus haut:

$$\text{Int}_{\text{nette}}\text{Gd}[158] = \text{Int}[158] - 0.00044 \times \text{Int}[141] - 0.0009 \times \text{Int}[140] - 0.005 \times \text{Int}[142]$$

Pour le Tb, l'équation d'interférence s'écrit comme suit:

$$\text{Int}_{\text{nette Tb[159]}} = \text{Int}[159] - \frac{{}^{159}\text{(NdO)}}{{}^{143}\text{Nd}} \times \text{Int}[143]$$

soit, avec les coefficients déterminés plus haut:

$$\text{Int}_{\text{nette Tb[159]}} = \text{Int}[159] - 0.0067 \times \text{Int}[143]$$

4. Application

4.a. Correction de l'interférence du Ca sur ${}^{57}\text{Fe}$

Les équations établies en utilisant les coefficients de correction déterminées à l'aide des solutions monoélémentaires de Ca ont été testées sur le standard SLRS-4 (tableau 26) ainsi que sur une solution synthétique contenant du Fe et dopée en Ca (tableau 27). Dans les deux cas, on constate que l'utilisation du coefficient de 0.0032 conduit à des corrections trop importantes des teneurs en Fe. En fait, un meilleur ajustement est obtenu si l'on prend un coefficient plus faible, égal à 0.0020.

	Valeurs théoriques	sans correction	avec correction	avec correction
Coef. Corr.	-	-	0.0020	0.0032
Ca 44	6200	5904		
Fe 57	103	116	105	93.9

Tableau 26: Test de correction de la contribution de ${}^{40}\text{CaOH}$ sur ${}^{57}\text{Fe}$ à l'aide du standard SLRS-4. Le coefficient de correction de 0.0032 déterminé à l'aide des solutions monoélémentaire de Ca sur-corrige la contribution du Ca sur Fe. Un résultat plus proche de la valeur certifiée est obtenu en prenant un coefficient plus faible, égal à 0.20 (Résultats exprimés en ppb)

	sans correction	avec correction	avec correction
Coefficient de Correction		0.0020	0.0032
solution à 50ppb en Fe	87291	-	-
solution à 50ppb en Fe + 1ppm Ca	90122	87939	83281

Tableau 27: Test de correction de la contribution de ${}^{40}\text{CaOH}$ sur ${}^{57}\text{Fe}$ à l'aide d'une solution synthétique dopée en Ca. Comme dans le cas du standard SLRS-4, un meilleur

ajustement est obtenu si l'on utilise un coefficient de correction plus faible, égal à 0.20
(Résultats exprimés en coups/seconde)

La cohérence des deux séries de données nous conduit à préférer la valeur de 0.002 à celle de 0.0032, même si la raison de cette différence reste à établir.

4.b. Correction des interférence de Ba, Ce, Nd et Pr sur la mesure de Eu, Gd et Tb

Les équations établies en utilisant les coefficients déterminés à l'aide des solutions monoélémentaires ont été testées en utilisant le standard SLRS-4 *sensu-stricto*, et ce même standard dopé en éléments interférents. Les résultats comparés (i.e. avec ou sans corrections) sont reportés dans le tableau 28.

	SLRS-4			SLRS-4 Dopé en Ba et du La au Nd		
	Valeurs moyennes*	sans correction	avec correction	valeurs théoriques	sans correction	avec correction
Ba 137	12.62	12.69		38.46	38.66	
La 139	0.284	0.2720		0.278	0.2830	
Ce 140	0.356	0.3477		1.82	1.8330	
Pr 141	0.068	0.0663		0.30	0.2743	
Nd 143	0.264	0.2583		0.86	0.8674	
Nd 146	0.264	0.2603		0.86	0.8674	
Sm 147	0.0555	0.0559		0.0555	0.0549	
Eu 153	0.0078	0.0087	0.0073	0.0088	0.0123	0.0073
Gd 157	0.033	0.0349	0.0215	0.0364	0.0520	0.0218
Gd 158	0.033	0.0358	0.0335	0.0361	0.0460	0.034
Tb 159	0.0042	0.0042	0.0041	0.0042	0.0049	0.0043
Dy 163	0.0238	0.0227		0.0231	0.0243	
Ho 165	0.0046	0.0045		0.0045	0.0046	
Er 166	0.013	0.0127		0.013	0.0139	
Tm 169	0.00178	0.0019		0.0018	0.0019	
Yb 172	0.0117	0.0115		0.0116	0.0125	
Yb 174	0.0117	0.0118		0.0115	0.0115	
Lu 175	0.0019	0.0020		0.0019	0.0020	

* Moyenne établie par mesure croisée entre 3 laboratoires français (voir tableau 5)

Tableau 28: Tests d'application des coefficients d'interférence sur les REE (résultats exprimés en ppb).

Très logiquement, on constate que les corrections apportées sont d'autant plus significatives que les rapports Ba/Eu et (Ce+Nd)/Gd sont élevés. L'application des corrections d'oxydes sur les teneurs des REE dans la prise d'essai de SLRS-4 dopée en éléments interférents permet de conclure à l'efficacité des équations et coefficients utilisés. En effet, après applications des corrections, les

teneurs en Eu, Gd et Tb sont identiques à celles du standard SLRS-4 non dopé. On notera que les concentrations en Gd calculées à partir de l'isotope ^{158}Gd sont en meilleures accord avec les valeurs théoriques que celles obtenues à partir de l'isotope ^{157}Gd . Cela provient vraisemblablement du fait que l'intensité en ^{157}Gd est plus faible que celle en ^{158}Gd , alors que les corrections d'interférence à appliquer (Ce et Pr) sont plus fortes (voir plus haut).

Les données de REE dans les eaux comme dans les roches sont souvent représentés sous forme de spectres, spectres obtenus en divisant les concentrations des échantillons par celle d'un standard, en l'occurrence les concentrations moyennes de la croûte continentale. Dans la figure 14, nous avons reporté les spectres obtenus à partir des résultats de SLRS-4 (dopé et non dopé), en représentant sous des symboles différents les concentrations corrigées des interférences et celles non corrigées. Cette représentation permet de juger de l'amplitude et de l'efficacité des procédures de correction.

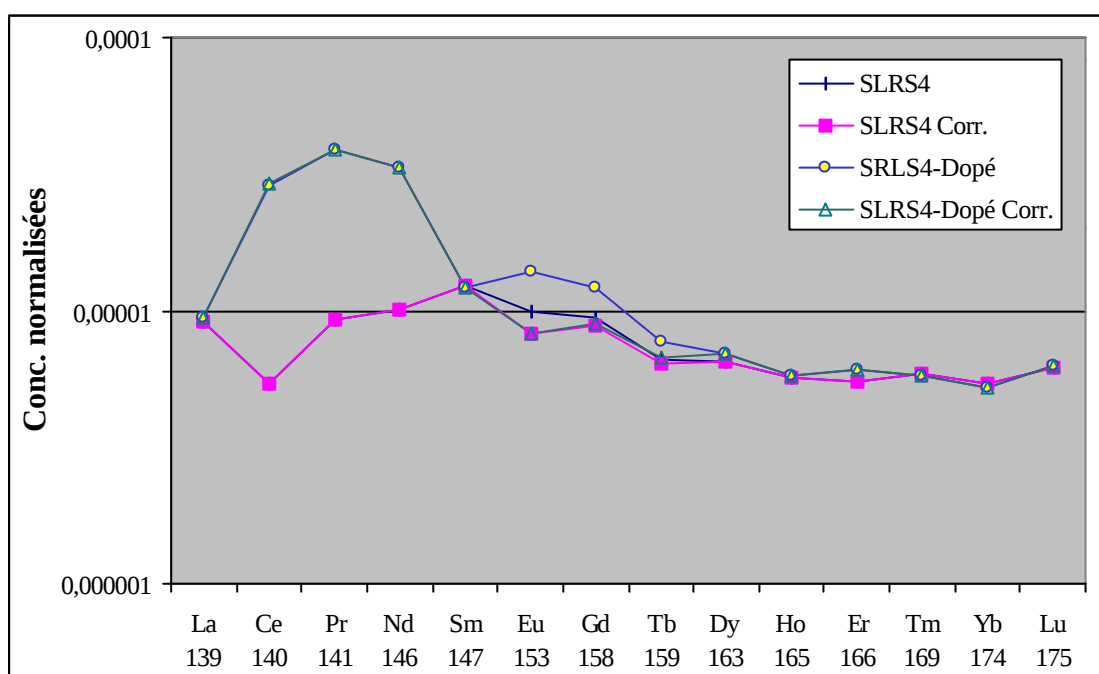


Figure 14: Spectres de REE normalisés de SLRS-4 et SLRS-4 dopé illustrant l'amplitude des corrections des interférences des oxydes et hydroxydes.

De la même manière, nous avons reporté dans les figures 15 et 16 les spectres normalisés, corrigés et non corrigés, de deux eaux de nappe d'un bassin versant breton (bassin de Naïzin) au rapport Ba/Eu très contrasté (2017 pour l'une, 76 pour l'autre). Ces deux figures illustrent la corrélation positive (normale, au demeurant) existant entre ce rapport et l'amplitude des corrections effectuées au niveau de Eu.

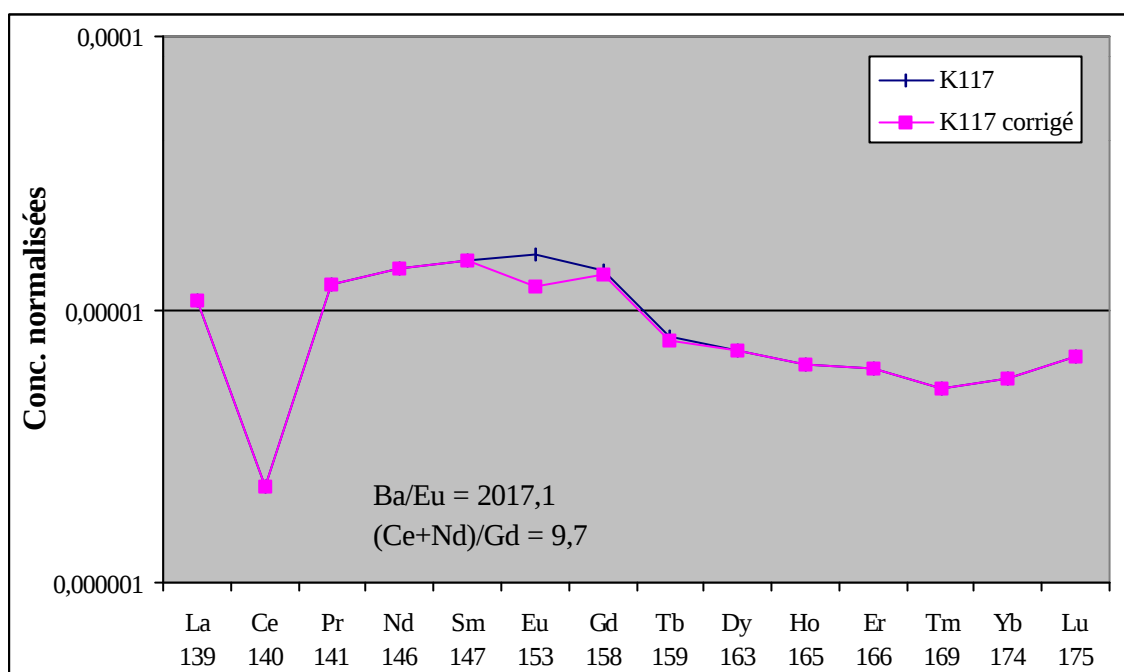


Figure 15 : Spectres de REE normalisés (corrigé et non corrigé) d'un échantillon d'eau de nappe du bassin versant de Naïzin (échantillon K117) possédant un rapport Ba/Eu très élevé (forte amplitude de correction sur Eu)

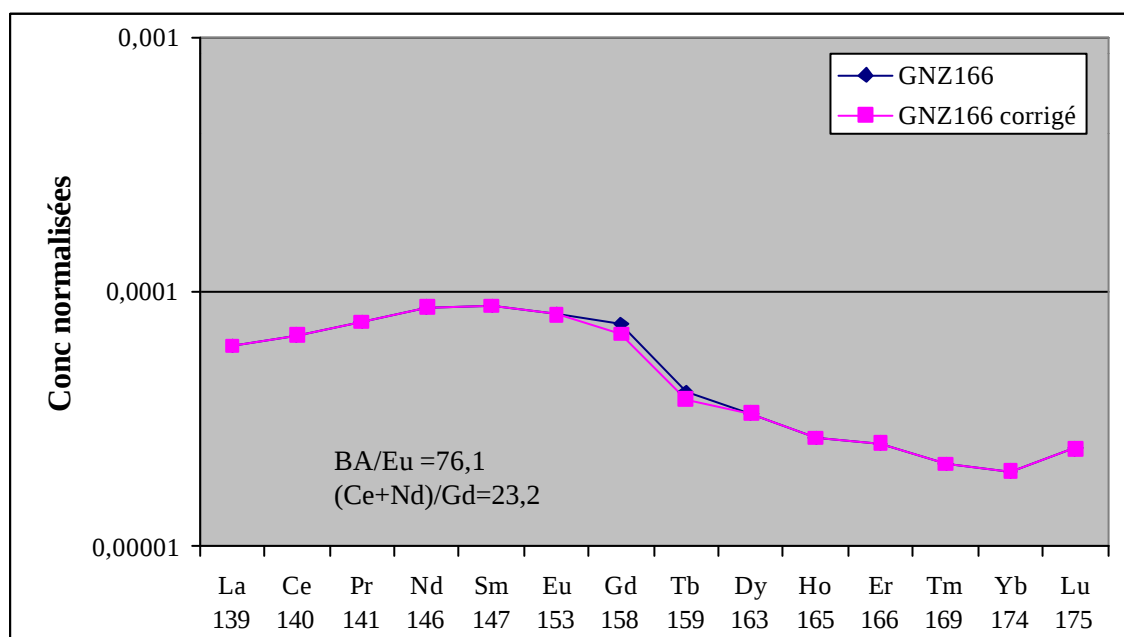


Figure 16: Spectres de REE normalisés (corrigé et non corrigé) d'un échantillon d'eau de nappe du bassin de Naïzin (échantillon GNZ166) possédant un rapport Ba/Eu relativement faible (faible amplitude de correction sur Eu)

CHAPITRE VII

Mise en Œuvre: Etablissement d'une Séquence Analytique Type

L'objet de ce dernier chapitre est d'établir une séquence analytique type, intégrant les contraintes de calibration et de corrections d'interférence découlant des différents tests réalisés dans le cadre de cette étude, et qui soit capable de fournir des résultats justes et reproductibles tout en minorant les temps d'analyse (minoration des coûts).

1. Eléments analysés et corrections d'interférences

Les éléments analysés incluent les 5 éléments majeurs précités (Na, K, Ca, Mg et Si), la plupart des métaux de transition, les Terres Rares, ainsi que plusieurs éléments traces d'intérêt hydrogéochimique reconnu (e.g. Sr, Cd, U...). La liste complète des éléments (isotopes) constituant la méthode type que nous préconisons est présentée dans le tableau 29, tableau dans lequel nous indiquons aussi les différentes corrections effectuées.

Elément	Masse Isotone	Interférences corrigées
Na	23	$^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$;
Mg	24	
Al	27	
Si	29	
K	39	
Ca	44	
Cr	53	
Mn	55	
Fe	57	
Cu	65	
Zn	66	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$
As	75	
Se	77	
Rb	85	
Sr	88	
Cd	111	
In	115	
Ba	137	
La	139	
Ce	140	
Pr	141	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$; $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{142}\text{CeO}^+$; $^{142}\text{NdO}^+$; $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$
Nd	146	
Sm	147	
Eu	153	
Gd	158	
Tb	159	
Dv	163	
Ho	165	
Er	166	
Tm	169	
Yb	174	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$; $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$
Lu	175	
Pb	206	
Pb	207	
Pb	208	
Th	232	
U	238	

Tableau 29: Liste des éléments (isotopes) et des corrections constituant la méthode analytique type mise en œuvre à Géosciences Rennes dans le cadre de l'analyse couplée des cations majeurs et des traces en solution dans les eaux douces naturelles.

2. Temps de mesure et temps de lavage

Pour chaque isotope, la mesure dure 3 secondes à raison d'une seconde par pointé (3 pointés par isotope). Une donnée importante est le temps nécessaire pour "nettoyer" le système après chaque passage d'échantillon et/ou de standard. Dans l'exercice présenté ci-dessous, nous avons cherché à connaître la durée minimale pendant laquelle nous devons injecter une solution d'acide nitrite diluée 0.37N (solution de lavage) après tout passage d'un échantillon ou d'un standard, et/ou d'une solution de calibration, et ce de manière à recouvrer les valeurs du blanc. Pour cela, nous avons enregistré les nombres de coups recueillis pour tous les isotopes de la méthode utilisée après le passage d'un échantillon d'eau douce naturelle et le passage de la solution de calibration Tac 004. Les mesures ont été effectuées toutes les 20 secondes, la durée totale d'injection de la solution de lavage (acide nitrique 0.37N) étant de 300 à 400 secondes, suivant les cas. Dans le cas du lavage après passage de l'échantillon d'eau naturelle, les résultats chiffrés sont présentés dans le tableau 30 et illustrés pour quelques isotopes dans la figure 17. Concernant le lavage après passage de la solution de calibration Trac 004, seuls les résultats de quelques isotopes sont présentés schématiquement dans la figure 18.

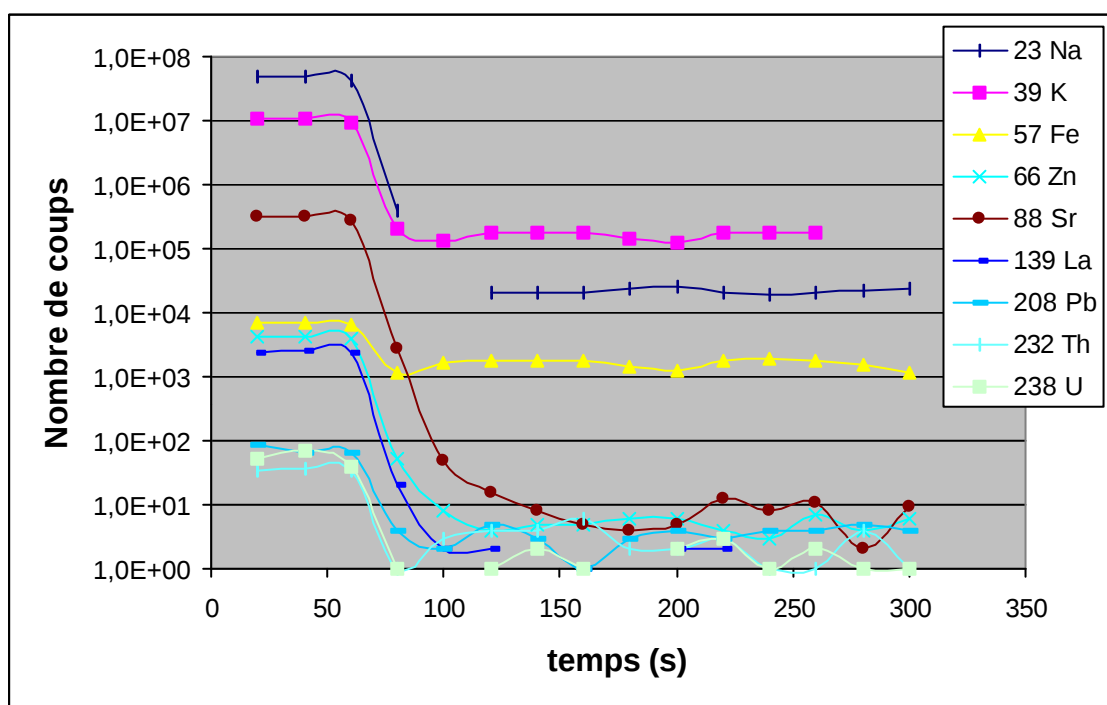


Figure 17: Figure illustrant le temps nécessaire pour nettoyer le système après le passage d'un échantillon d'eau douce naturelle. Un temps de 150 s permet d'effacer l'ensemble des effets de mémoire.

Elt	Isotope	Référence Blanc	Temps de lavage			
		Moyenne N=5	20 s	120 s	160 s	220 s
Na	23	17997	48003980	21172	20490	20161
Mg	24	365	23352000	842	597	475
Mg	25	53	3095810	87	231	101
Al	27	73	49656	91	79	82
Si	28	18199	3626253	18817	19434	18458
P	31	1846	4266	1859	2084	2030
K	39	162981	10366560	174245	174133	175350
Ca	44	605	974514	711	704	674
Sc	45	95	1834	98	91	103
Ti	47	7,68	131,00	10,00	8,00	10,00
Cr	52	1332	2152	1459	1453	1389
Mn	55	155	102138	149	161	147
Fe	57	1781	6901	1770	1794	1788
Cu	65	2,52	540,04	0,00	2,00	2,00
Zn	66	6,52	4211,05	4,00	5,00	4,00
As	75	-16	14	-19	-27	-15
Se	77	5,72	16,00	7,00	9,00	6,00
Rb	85	13	4705	17	22	9
Sr	86	691	35979	760	713	731
Sr	88	5,76	308190,38	15,00	5,00	12,00
Cd	111	1,76	20,00	2,00	3,00	3,00
In	115	11,20	426908,78	60,00	47,00	34,00
Ba	137	1,32	14853,05	2,00	3,00	0,00
La	139	0,88	2440,70	2,00	1,00	2,00
Ce	140	0,76	1111,15	2,00	0,00	0,00
Pr	141	0,88	794,08	0,00	0,00	1,00
Nd	146	0,88	618,05	0,00	2,00	1,00
Sm	147	0,60	107,00	0,00	1,00	1,00
Eu	153	0,72	59,00	0,00	3,00	1,00
Gd	158	0,44	119,00	1,00	1,00	2,00
Tb	159	0,88	51,00	1,00	1,00	1,00
Dy	163	0,80	49,00	0,00	0,00	1,00
Ho	165	0,72	62,00	1,00	0,00	0,00
Er	166	1,04	42,00	2,00	1,00	0,00
Tm	169	0,88	22,00	1,00	1,00	2,00
Yb	174	0,60	47,00	1,00	0,00	0,00
Lu	175	0,92	21,00	2,00	0,00	0,00
Pb	206	2,28	38,00	4,00	0,00	4,00
Pb	207	1,84	34,00	3,00	0,00	0,00
Pb	208	3,28	88,00	5,00	1,00	3,00
Th	232	3,00	34,00	4,00	6,00	3,00
U	238	0,72	53,00	1,00	1,00	3,00

Tableau 30: Comparaison entre le blanc initial et le blanc mesuré après lavage du système suite au passage d'un échantillon d'eau douce naturelle (résultats exprimés en nombre de coups/seconde)

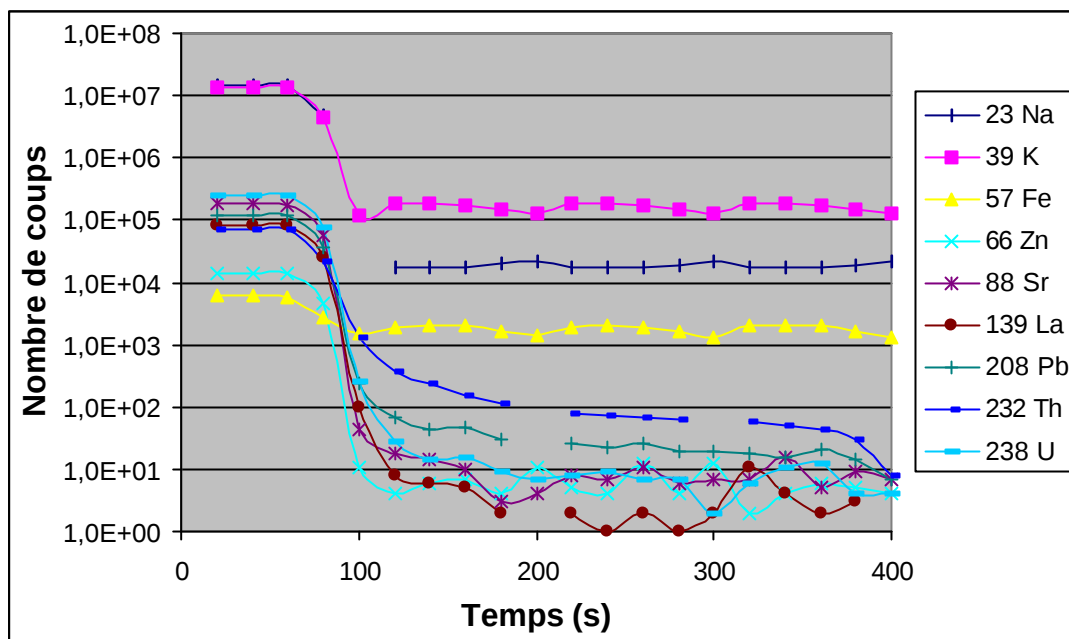


Figure 18: Figure illustrant le temps nécessaire pour nettoyer le système après le passage de la solution de calibration Trac 004. Comme dans le cas du lavage après le passage d'un échantillon d'eau douce naturelle, un temps de lavage de 150 s permet d'effacer l'ensemble des effets de mémoire.

L'examen du tableau 30 et de la figure 18 montre qu'un temps de lavage de 150s permet d'éliminer tous les effets de mémoire après analyse d'une eau naturelle. Dans le cas de la solution de calibration Trac 004, un temps de 150s élimine également la plupart des éléments, sauf 3: Tm, Th et Pb. Pour le Pb et le Th, notamment, la figure 18 montre que les teneurs continuent de diminuer jusqu'à un temps de lavage de 360s. Dans le tableau 31, nous avons calculé l'importance des effets de mémoire sur ces trois éléments en comparant les intensités résiduelles obtenues avec celles mesurées pour l'échantillon d'eau naturelle utilisée dans ce travail. On constate que toutes les intensités deviennent négligeables après 360s, alors qu'après 280s celle du Th reste importante (9%).

Mass	Elément	Int résiduelle (%) 160 s	Int résiduelle (%) 280 s	Int résiduelle (%) 360 s
169	Tm	1,377	1,38	0
206	Pb	4,269	0,48	1,17
207	Pb	3,442	1,33	1,12
208	Pb	3,885	1,53	1,00
232	Th	21,934	9,19	4,24
238	U	1,729	0,73	0,35

Tableau 31: Contributions résiduelles du Tm, Pb et Th après analyse de la solution de calibration Trac 004. Les effets de mémoire sont complètement éliminés après 380s.

Compte tenu de ces résultats, il apparaît judicieux d'adapter le temps de lavage au type de solution analysé, comme suit:

- a) 150s après une eau naturelle;
- b) 360s après une solution de calibration.

3. Séquence analytique type

En conclusion, l'ensemble des test effectués lors de cette étude nous conduit à proposer et à adopter la séquence analytique type suivante:

- 1) Démarrage de l'instrument;
- 2) Stabilisation du système pendant 20 minutes;
- 3) Réglage de l'instrument avec une solution de *tune* à 10ppb;
- 4) Début des blocs analytiques, chaque bloc analytique comprenant les opérations suivantes (tableau 32):
 - a) Calibration du système à l'aide de trois solution: un blanc, une solution pour les traces, une solution pour les majeurs;
 - b) Un lavage de 360s;
 - c) Analyse d'un standard (SLRS-3 ou SLRS-4)
 - d) Lavage de 150s
 - e) Analyse de 5 échantillons séparés chacun d'un lavage de 150s
 - f) Un lavage de 360s

Avec cette méthode, l'exécution d'un bloc prend environ 1h30 mn, l'ensemble du protocole aboutissant à l'analyse de 3 échantillons par heure de fonctionnement de l'ICP-MS (hors durée de mise en route). Ces chiffres peuvent servir de base pour estimer les coûts propagés par échantillon analysé.

	Traces	REE	Si	Majeurs	Temps introduction (s)	Temps Mesure (s)	Temps lavage (s)	Temps Total (mn)
Bloc Mesure N°1								
Calibration Blanc	0				45+60	314	150	9'30
Calibration Solution 1	50ppb	10ppb						9'30
Calibration Solution2	50ppb	10ppb	1ppm	1ppm				9'30
Lavage HNO3							360	6'
Standard					45+60	314	150	9'30
Echantillon 1								9'30
Echantillon 2								9'30
Echantillon 3								9'30
Echantillon 4								9'30
Echantillon 5								9'30
Lavage HNO3							360	6'
Bloc Mesure N°2								
Calibration Blanc	0				45+60	314	150	9'30
Calibration Solution 1	50ppb	10ppb						9'30
Calibration Solution2	50ppb	10ppb	1ppm	1ppm				9'30
Lavage HNO3							360	6'
Standard					45+60	314	150	9'30
Echantillon 6								9'30
.....								

Tableau 32: Suite opérationnelle d'un bloc analytique dans le cadre de la séquence type proposée

CHAPITRE VII

Conclusion

L'ensemble des tests et résultats présentés dans ce mémoire démontrent que les ICP-MS sont des instruments adaptés au dosage simultané des cations majeurs et traces en solution dans les eaux douces naturelles.

Concernant les *cations majeurs* proprement dits, les points suivants sont dégagés:

- 1) La justesse des résultats, aussi bien pour des solutions faiblement concentrée (SLRS3) que pour des solutions plus chargées (proche des échantillons naturels) est inférieure à 5%. Ce chiffre classe la technique ICP-MS au même rang que des méthodes classiquement mise en œuvre pour le dosage des cations majeurs, comme l'ICP-AES, la colorimétrie ou encore l'Electrophorèse Capillaire.
- 2) La répétabilité est inférieure à 1,6%.
- 3) La linéarité du système de détection permet de calibrer le système avec une seule et unique solution étalon, présentant des concentrations relativement plus faibles que celles généralement observées dans les eaux douces naturelles (minoration des effets de mémoire)

Concernant la *simultanéité du dosage cations majeurs et des cations traces* notre étude montre qu'il est possible de mélanger des solutions de calibration contenant les deux types d'éléments mais que des interférences liées, soit à l'impureté des solutions mères soit à la formation d'oxydes et d'hydroxydes, peuvent être à la source d'erreur de calibration (et donc par la suite de dosage) sur quelques éléments, Fe notamment. Notre recommandation va donc vers l'utilisation de deux solutions de calibration, une contenant l'ensemble des éléments, une autre contenant uniquement les éléments traces.

Concernant les *interférences d'oxydes et/ou hydroxydes* (Ca sur Fe, et Ba sur REE, entre autres) les tests effectués démontrent la constance des rapports MO^+/M^+ et MOH^+/M^+ , et ce quelque soit la durée des analyses et/ou le niveau de concentration de l'éléments interférents. Cette constance permet la construction d'équations linéaires de correction, équations qui paraissent corriger efficacement les contributions produites.

A partir de l'ensemble des résultats, une séquence analytique type a finalement pu être construite. Cette séquence respecte l'ensemble des contraintes de qualité des mesures et de minoration des temps et des coûts d'analyse que nous nous étions fixées. Moyennant des adaptations dues aux spécificités propres aux différents équipements disponibles sur le marché, nous pensons que cette séquence type devrait pouvoir être transposée à l'ensemble des laboratoires possédant des ICP-MS et désireux de les utiliser pour le dosage simultané des cations majeurs et traces en solution dans les eaux douces naturelles.

ANNEXES

Bibliographie

Concentrations certifiées des standards et des solutions d'étalonnage

Pour en savoir plus...

- Aries S., Valladon M., Polvé M. and Dupré B., 2000, A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples, *Geostandards Newsletter*, 24, 1, 19-31
- Ashley D., 1992, Polyatomic interferences due to the presence of inorganic carbon in environmental samples in the determination of chromium at mass 52 by ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, 39 (5), 169-172.
- Fillion N., Clauer N. Samuel J., Verdoux P., Monna F. and Lancelot J.R., 1996, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, tome 322, série IIa, p1029-1038.
- Hewlett Packard, 1995, The HP4500 Benchtop ICP-MS: a Leap Forward. Publication N° 5962-8463EUS, imprimé aux USA
- Hewlett-Packard, 1997, HP4500: Guide des applications. Publication G1820-93009, imprimé en Allemagne.
- Jarvis I. and Jarvis K. E., 1992, Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends, *Chemical Geology*, 95, 1-23.
- Jarvis K.E., Gray A.L. and Houk R.S. (1992) Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, ed. Blackie Academic and Professional, 380p.
- Ke Hu, Scott Clemons P., Houk R. S., 1993, Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. I. Ion trajectories and detector performance, *Journal of America Society Mass Spectrometry*, 4, 16-27.
- Ke Hu, Scott Clemons P., Houk R. S., 1993, Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. II. Polyatomic ion interferences and matrix effects, *Journal of America Society Mass Spectrometry*, 4, 28-37.
- Kenison Falkner K., Klinkhammer G. P., Ungerer C.A. and Christie D. M., 1995, Inductively coupled plasma mass spectrometry in geochemistry, *Annual Review Earth Planet Sciences*, 23, 409-449.
- Kishi Y., Matsuda M., 1994, The determination of traces elements in drinking water by ICP-MS, ICP-MS Application Note 228-312, in *The HP 4500 Benchtop ICP-MS: a leap forward*, Hewlett Packard, imprimé aux USA.
- Kishi Y., Nagaoka S., 1994, The determination of traces elements in riverine water by ICP-MS, ICP-MS Application Note 228-314, in *The HP 4500 Benchtop ICP-MS: a leap forward*, Hewlett Packard Publication N° 5962-8463EUS, imprimé aux USA.
- Riou Christine, 1999, Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes, Thèse de doctorat de Géosciences de Rennes I, 293 p..
- Scott D. T., Michael P., Beres S. A. and Denoyer E. D. 1995, The application of cold plasma conditions for the determination of trace levels ,of Fe, Ca, K, Na and Li by ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, , 16-18.
- Stroh A., 1992, Analysis of rare earth elements in natural waters by ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, 13 (3), 89-92.
- Vanhaecke F., Vanhoe H. and Dams R., 1992, The use of internal standards in ICP-MS, *Talanta*, 39 (7), 737-742.

