

Mise en oeuvre d'un spectromètre
d'émission plasma en simultané vrai

Émission atomique de plasma: l'analyse
massivement simultannée



R. Losno

LISA, Universités Paris-Diderot

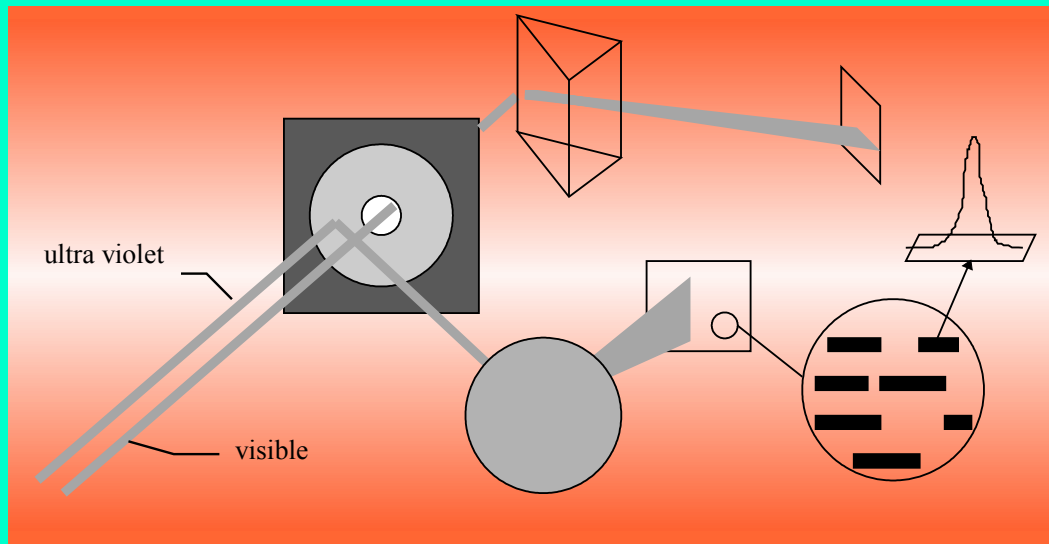
Remi.losno@univ-paris-diderot.fr

Présentation de l'appareil

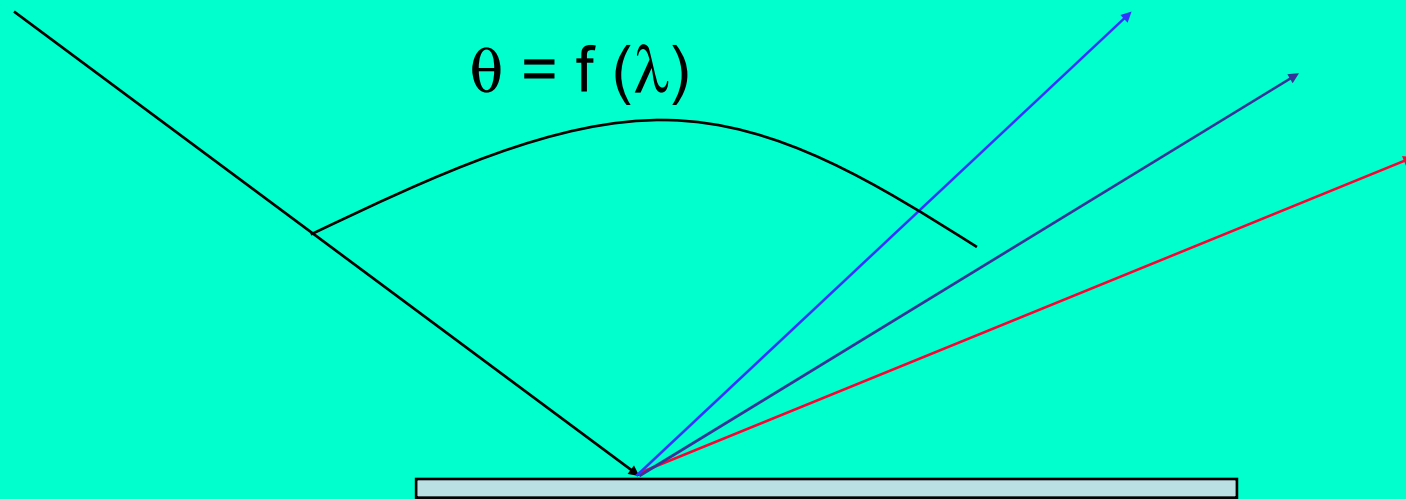
- Nébulisation
- Torche
- Optique
- Détecteur
- Acquisition et traitement

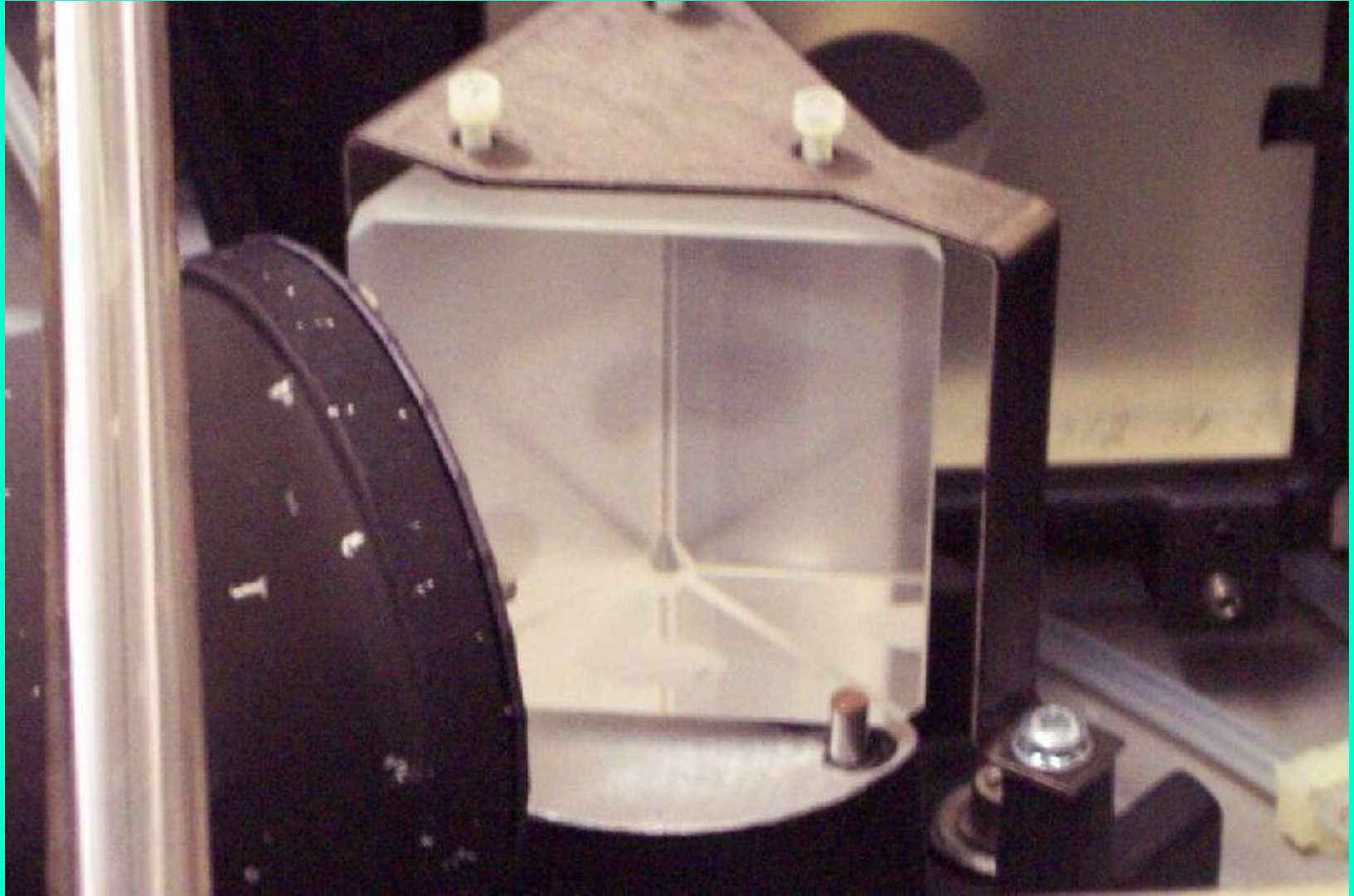
Polychromateur à détecteur solide

- On utilise une plaque CCD ou CID pour collecter les photons arrivant sur un plan xOy . La longueur d'onde est alors fonction des coordonnées x et y sur la plaque. Il y a deux systèmes dispersifs successifs en x et en y .
- Ce dispositif permet en outre de sélectionner les ordres de travail des réseaux.



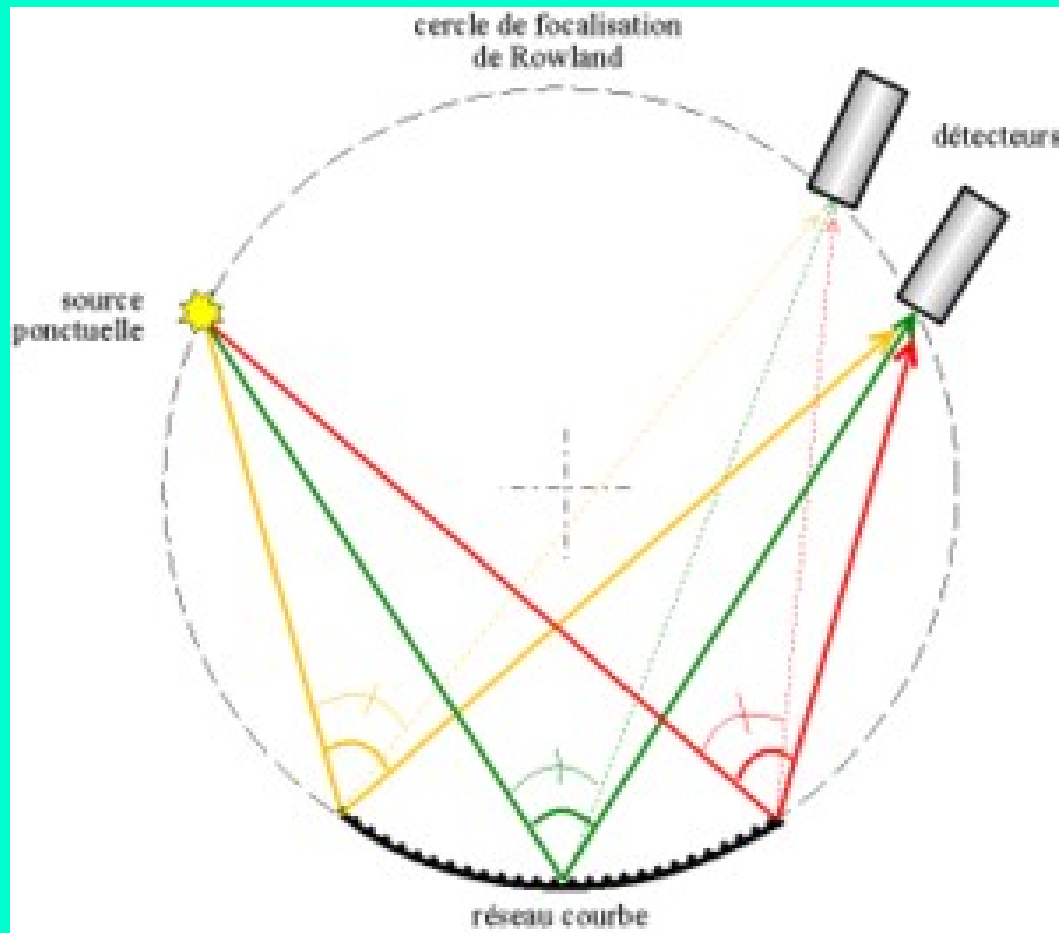
Dispersion

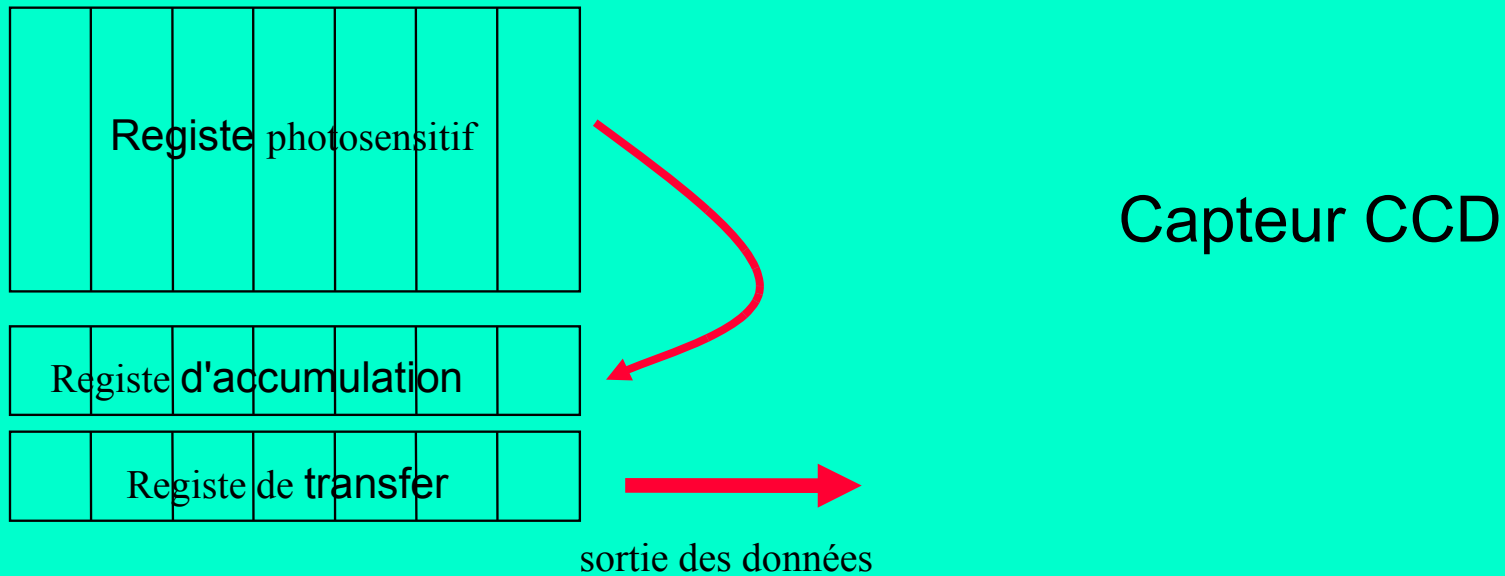






Réseau holographique





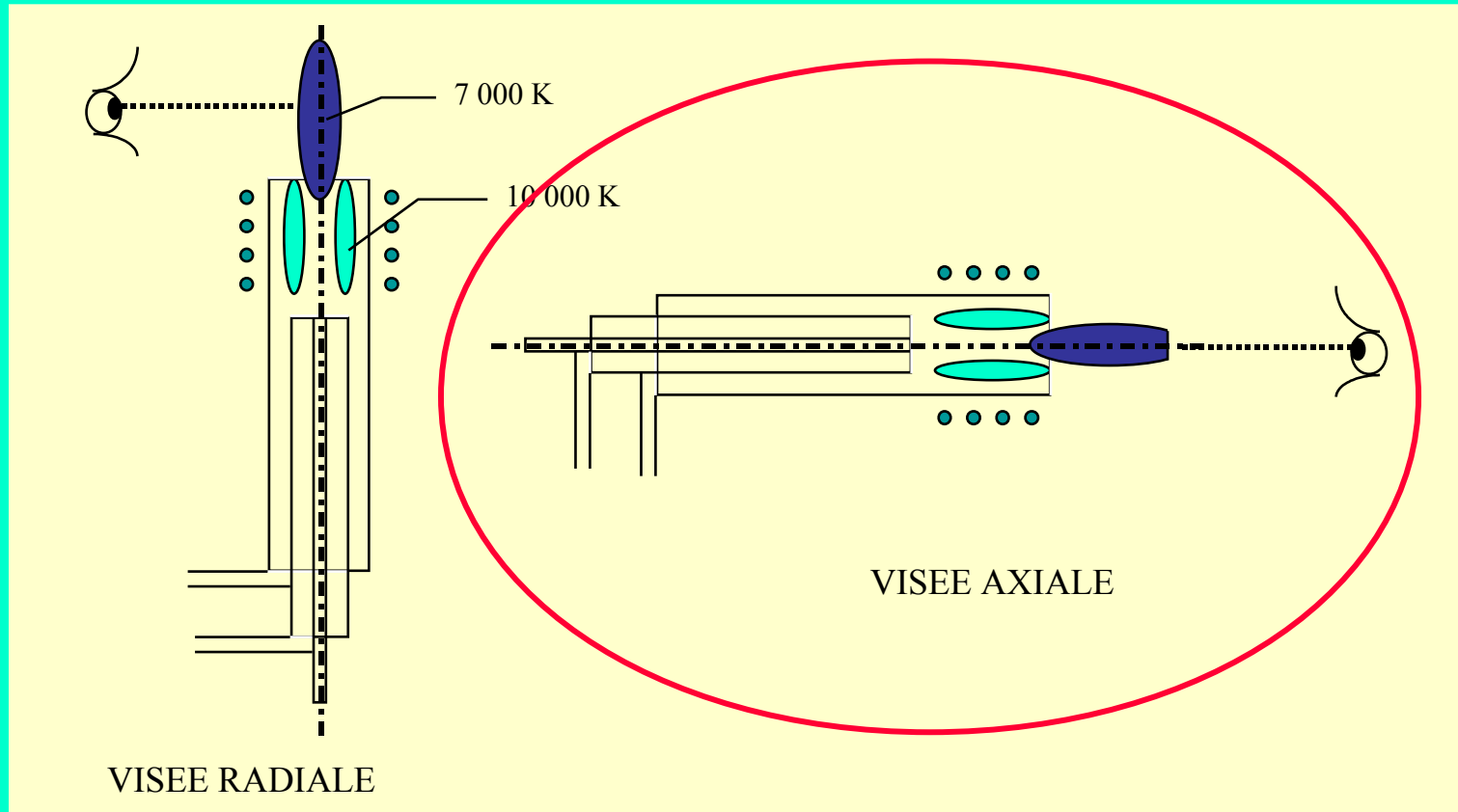
- Le capteur CCD est nécessairement segmenté car il y a diffusion des charges photoélectriques entre deux pixels successifs. Le capteur CCD est plus sensible mais ne peut être lu et déchargé qu'en une seule fois dans sa totalité.

Capteur CID

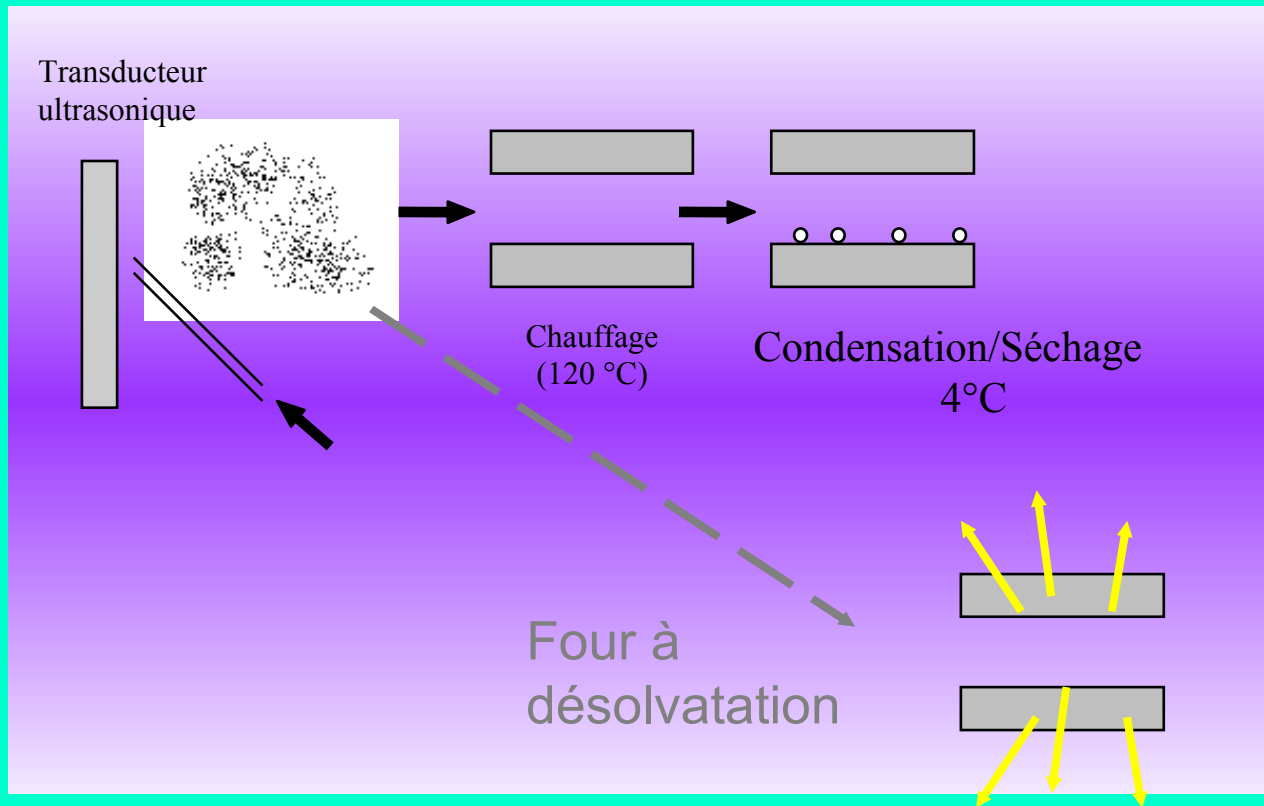
Logique de commande plus élaborée:

- Chaque pixel adressable séparément
- Surface protégée
- Electronique en surface

SOURCES D'ÉMISSION: visée axiale



Nébulisation ultrasonique

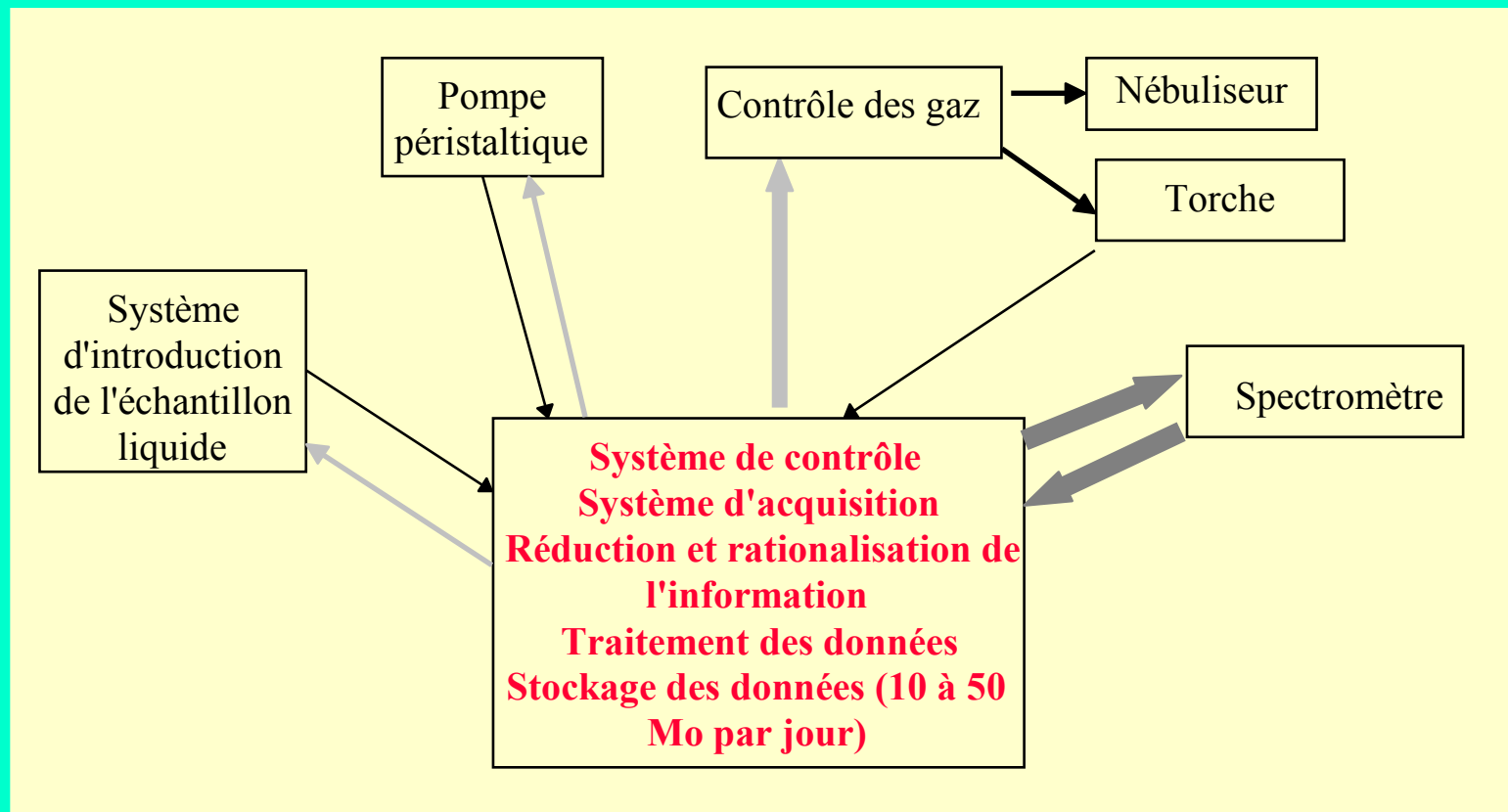


Performances de la nébulisation

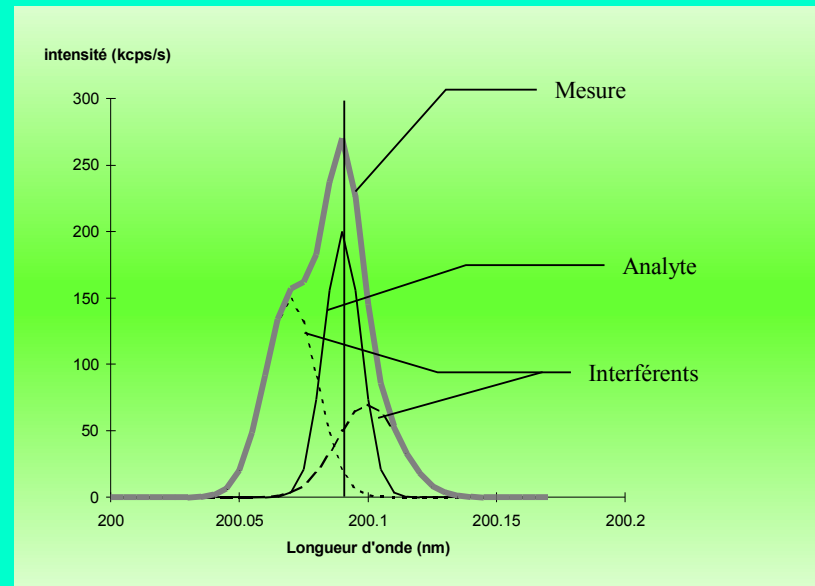
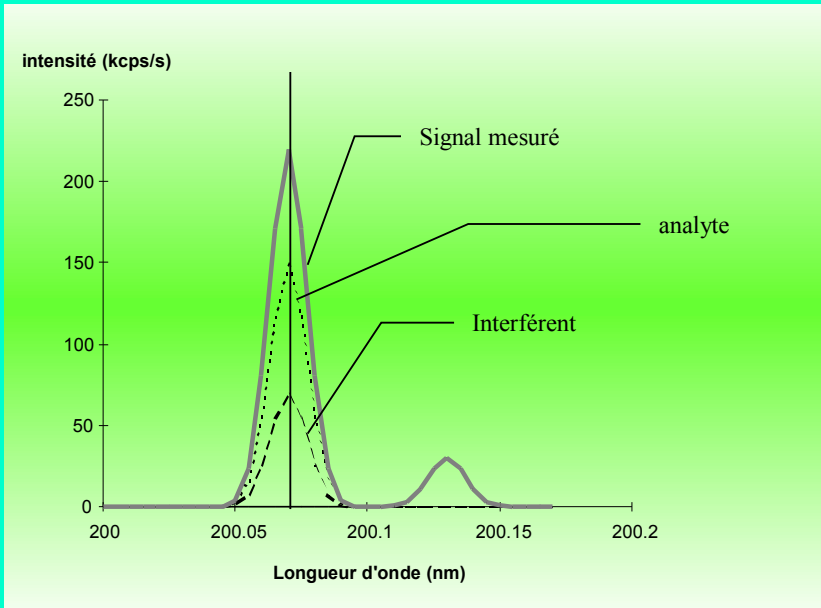
- Reproductibilité du nébuliseur essentielle: débit et distribution en taille. Le nébuliseur ultrasonique n'est pas dépendant de fluctuations pneumatiques ou de turbulences. C'est celui qui assurera la meilleure reproductibilité.
- La variabilité de la nébulisation donne variabilité analytique. La méthode de l'étalon interne devient une méthode corrective plus performante qu'en analyse séquentielle puisque l'additif est mesuré exactement en même temps que l'analyte.

Schéma synoptique d'un système performant

Traitement du fond et des interférences spectrales

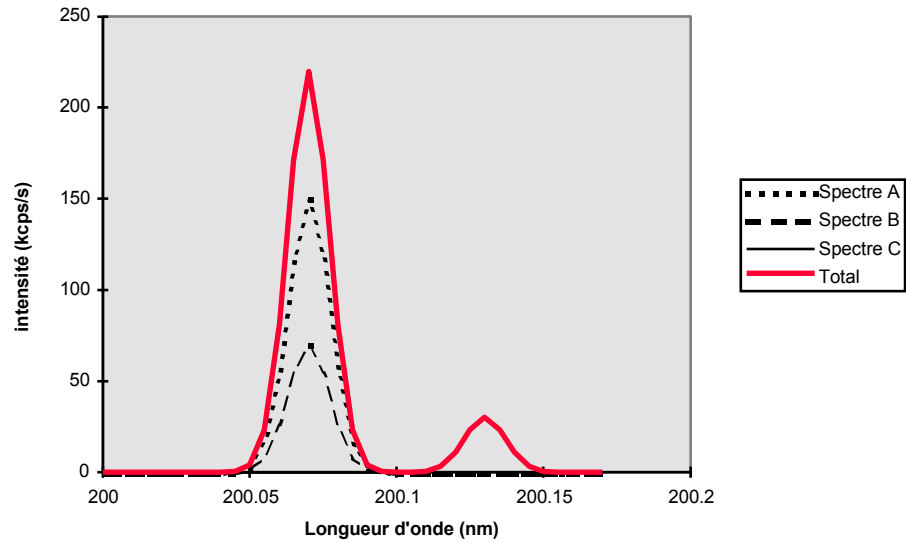


Interférences

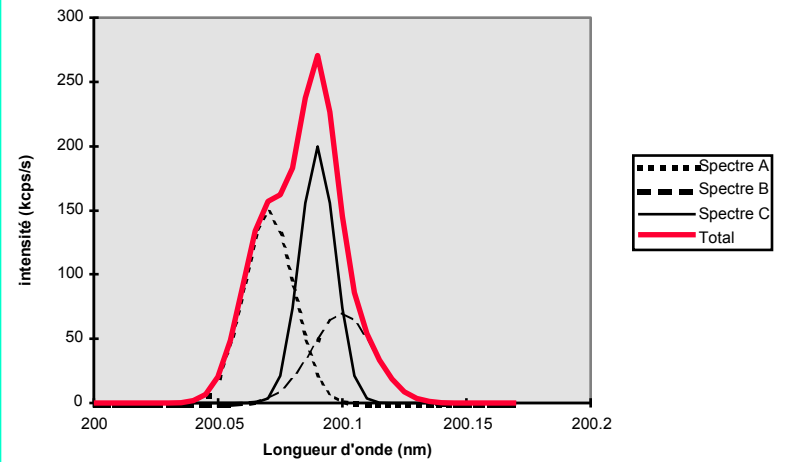


MSF

Addition de raies

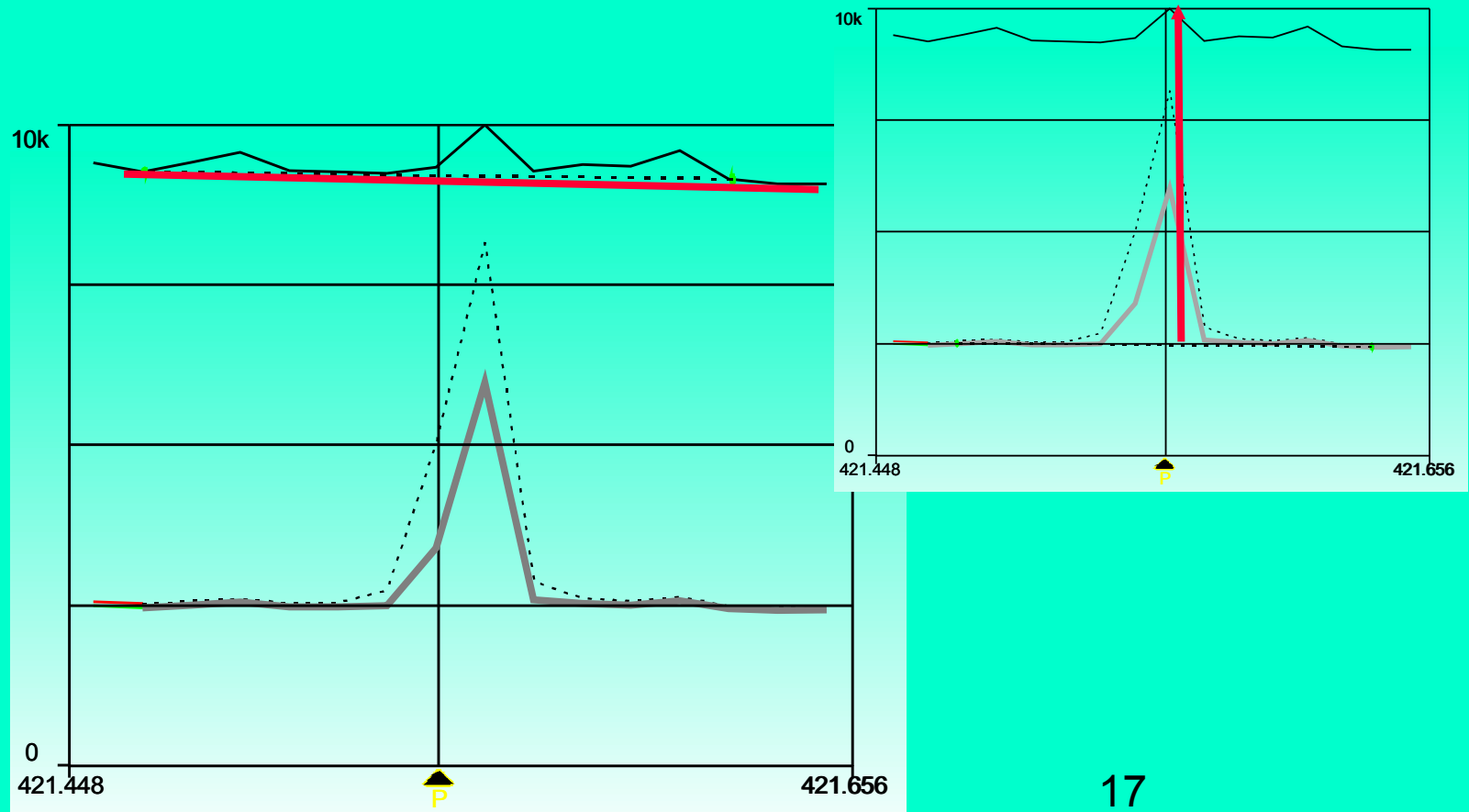


Addition de raies



Post-traitement

Recadrage des lignes spectrales et de la position de la ligne de base



L'analyse massivement multiélémentaire

																		VIII						
																		III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	1,0																			4,2				
	H																			He				
2	6,9	9,0																	10,8	12,0	14,0	16,0	19,0	20,2
	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	23,0	24,3																	27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9
	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	39,1	40,1	47,9	50,9	52,0	54,9	55,8	58,9	58,7	63,5	65,4	69,7	28,1	74,9	79,0	79,9	83,8							
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	85,5	87,1	88,9	91,2	92,9	95,9	(98,6)	101,1	102,9	106,4	107,9	112,4	114,8	118,7	121,8	127,6	126,9	131,3						
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	132,9	137,3	138,9	178,5	180,9	183,9	186,2	190,2	192,2	195,1	197,0	200,6	204,4	207,2	209,0	(209)	(210)	(222)						
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	(223)	(226)	(227)	(261)	(262)	(263)	(264)	(265)																
	Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Unn	Unu													
87	88	89	104	105	106	107	108	109																

Lanthanides	140,1	140,9	144,2	(146)	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Actinides	232,0	231,0	238,0	237,0	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(258)	(259)	(260)
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

Etalonnage

Solutions commerciales

Solutions "maison"

- Compatibilité des mélanges
- Bonne tenue des solutions
- Flacons

Métaux ensembles

- Li, Na, K, Rb, Cs
- Be, Mg, Ca, Sr, Ba
- Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr,
- Al, Sn, Cd, Sb, Pb

Ag

Non métaux et métalloïdes

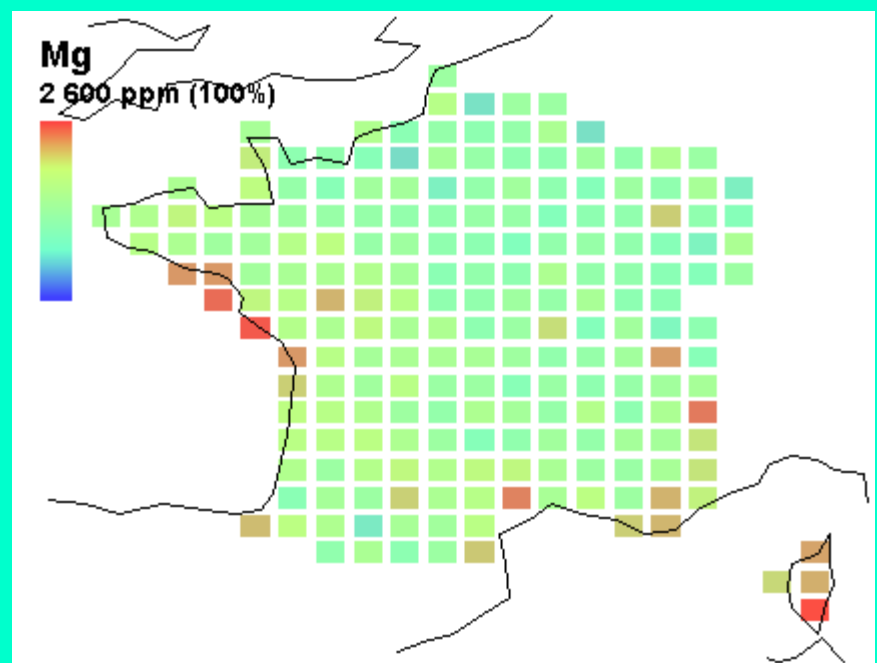
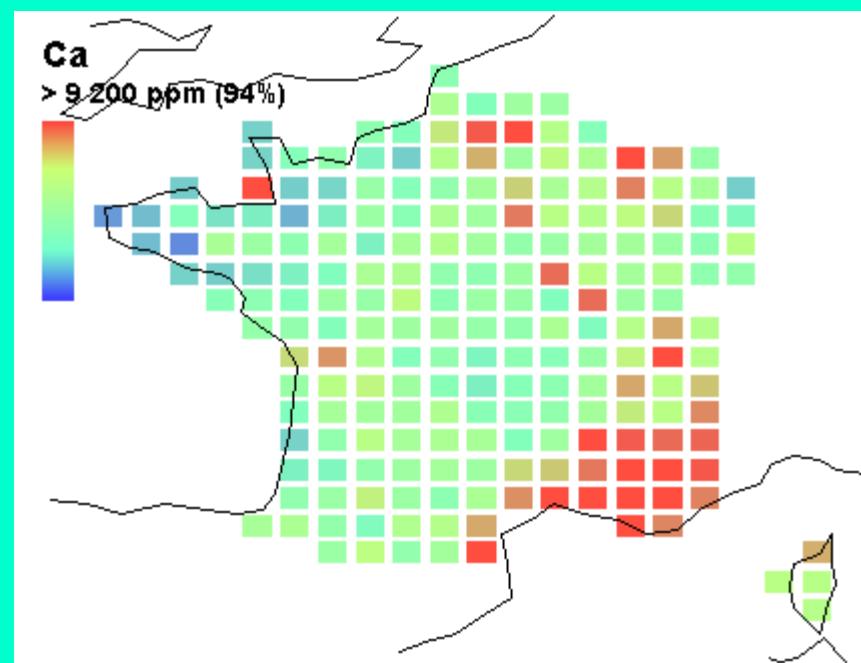
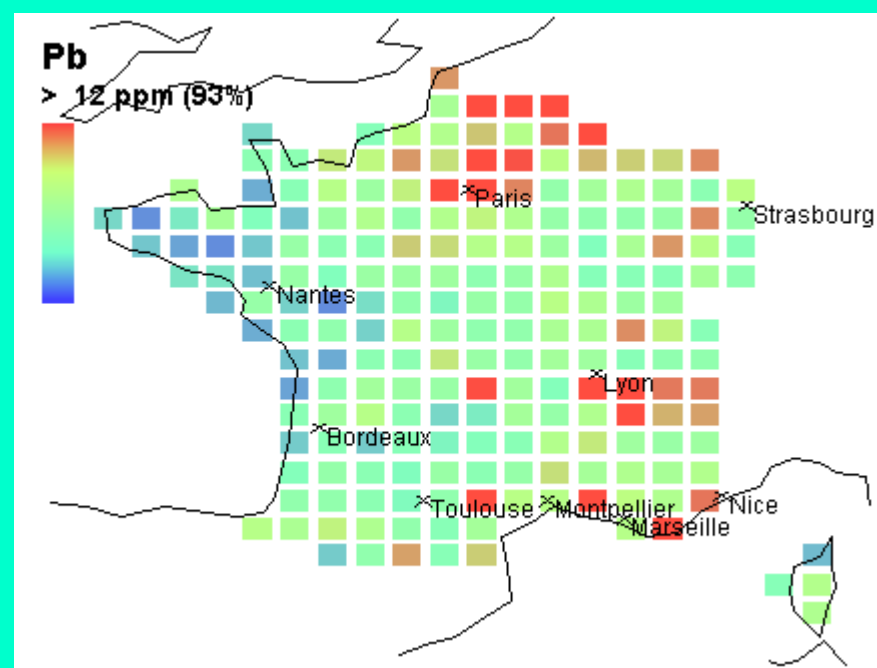
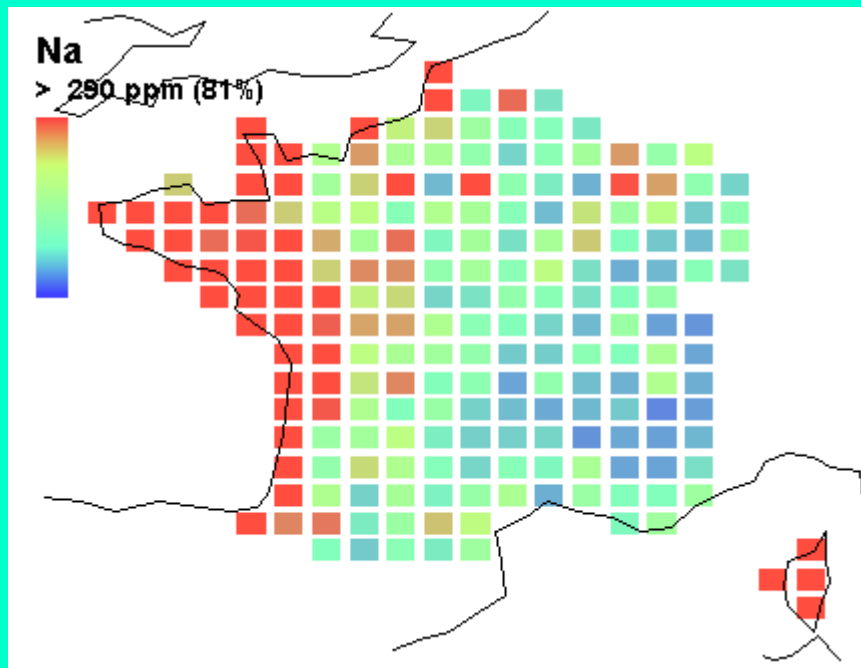
B, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Cl, Br, I

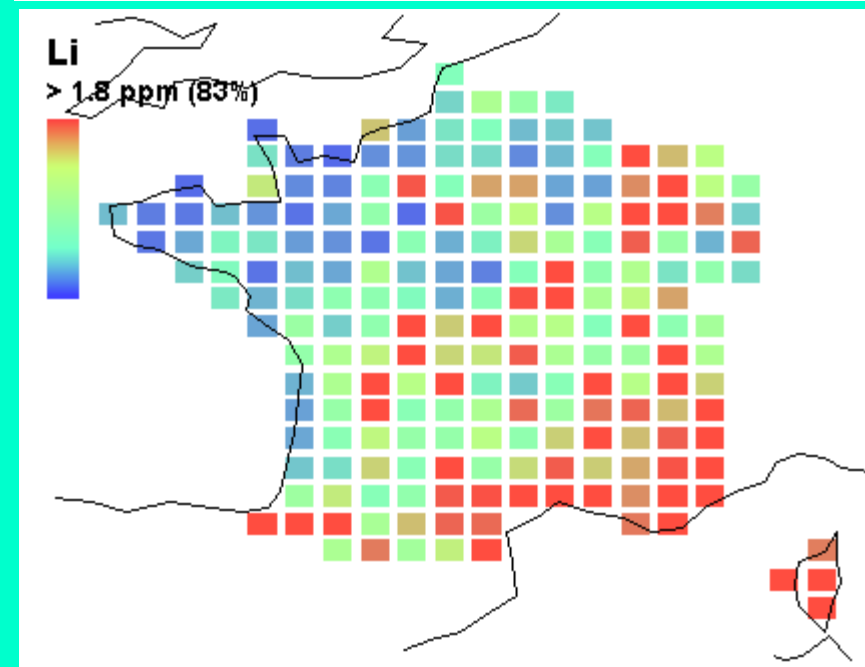
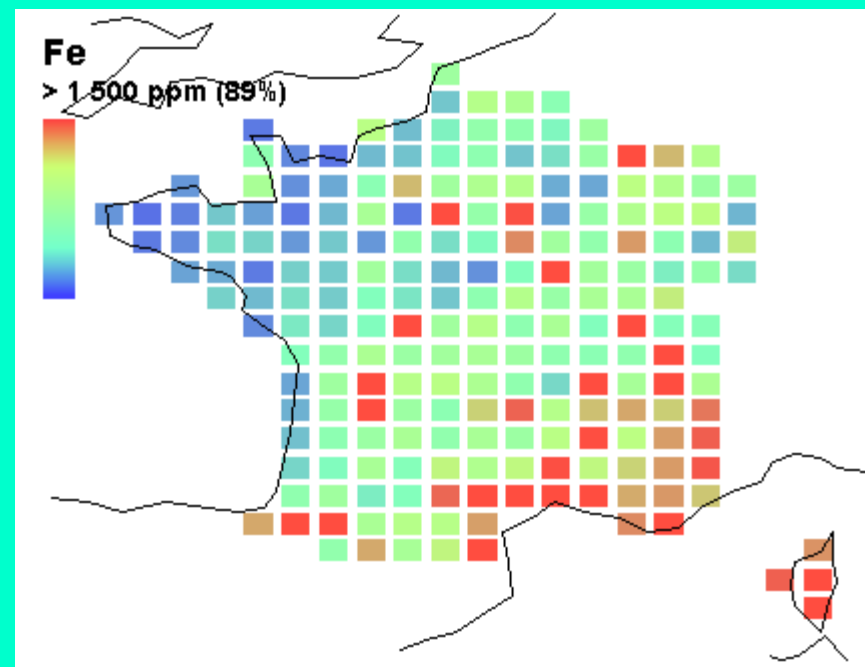
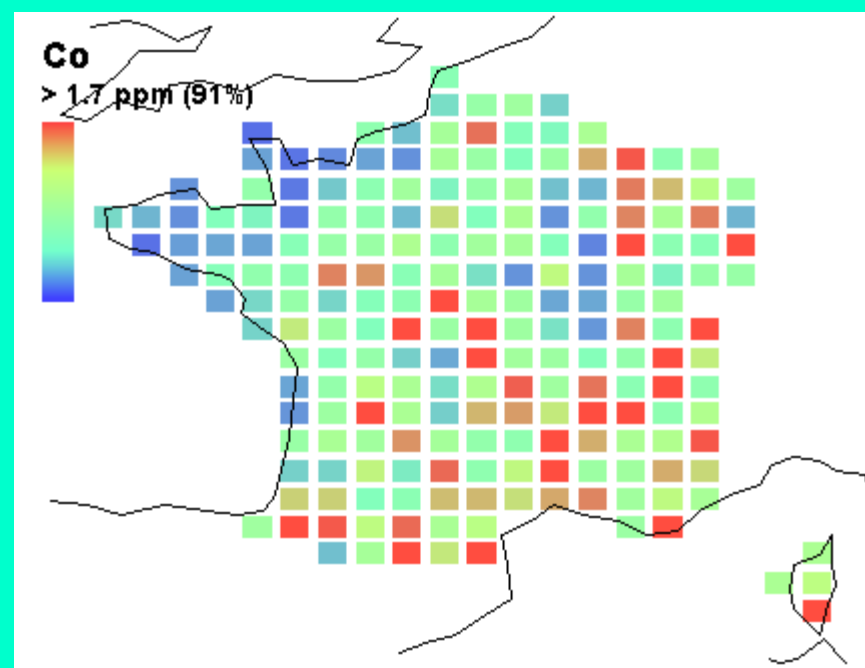
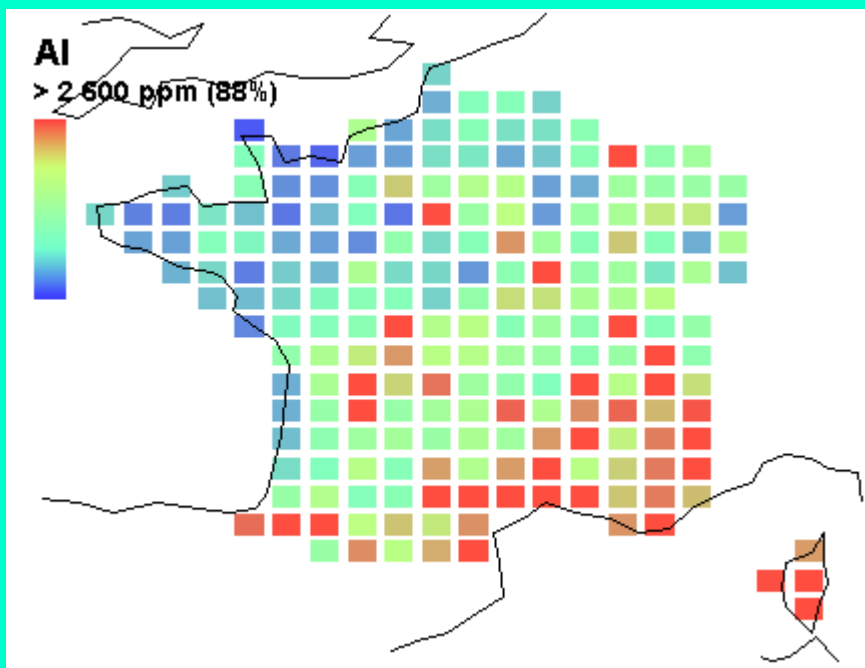
Préparation des étalons

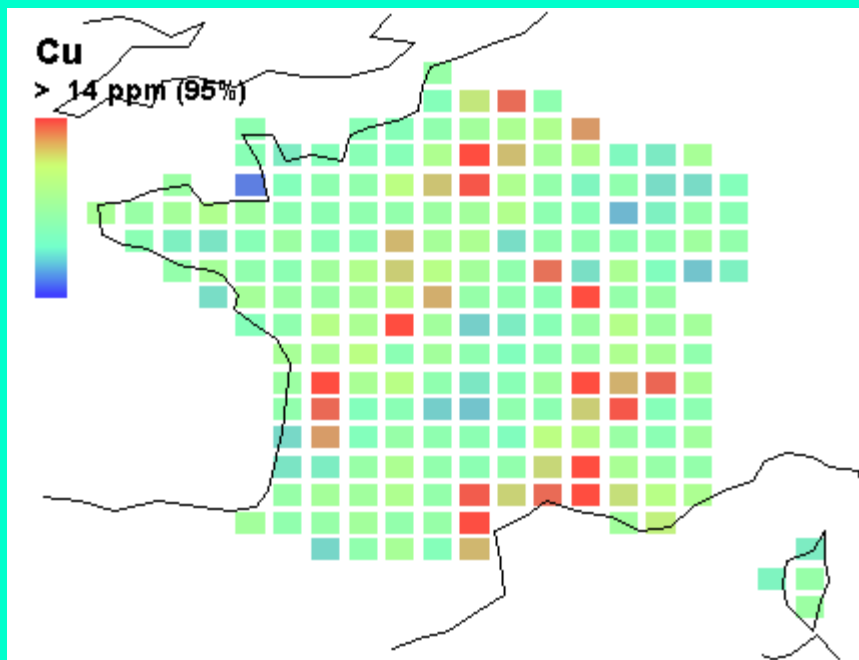
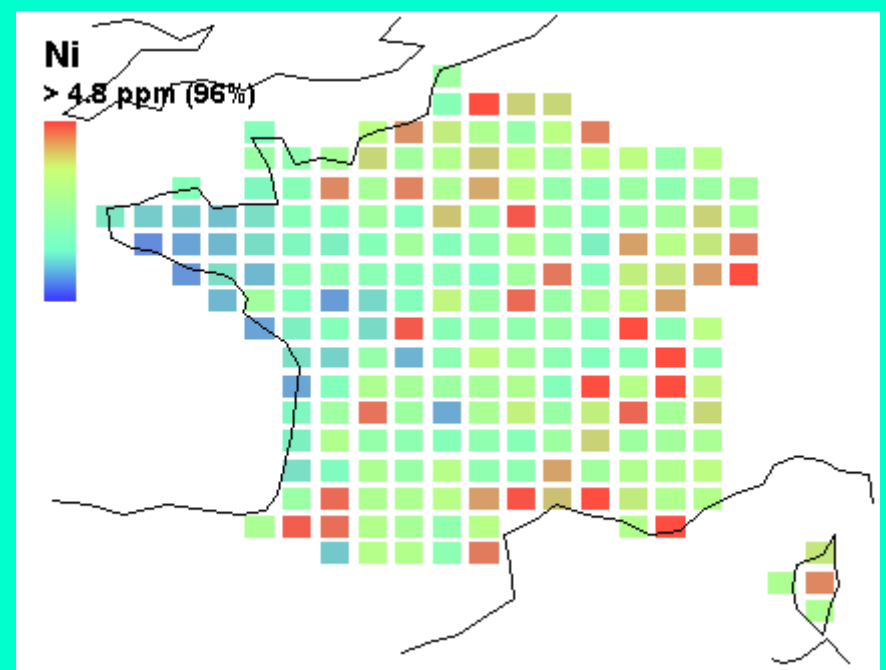
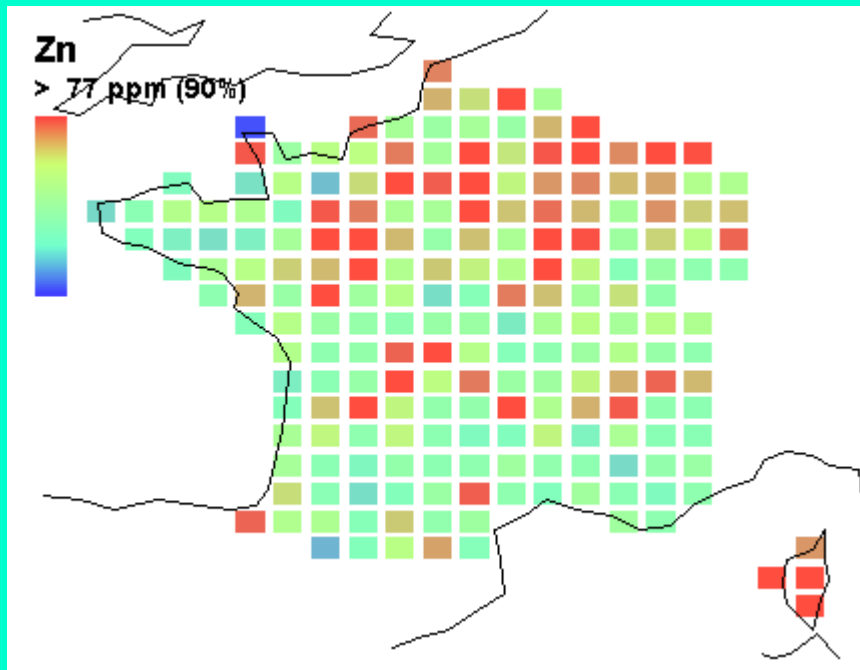
- Solution mère concentrée à 1 ppm à partir d'un mélange de solutions 1g/L.
- Dilution à la balance de la solution mère dans l'acide nitrique 1%
- 100, 10, 5, 2 et 0 ppb
- 1000 et 100 ppb

Quelques DL

	Li	Na	K	Rb	Be	Mg	Ca
DL ppb	0.006	0.7	16	0.27	0.008	0.59	5.4







L'étalonnage en massivement multiélémentaire

L'étalonnage

- Les étalons multiélémentaires
- La fabrication de ces étalons
- Le choix des éléments

Concevoir un ensemble de valeurs adaptées

Le choix des éléments

- Compatibilité entre eux
- Pas de sels insolubles
- Concentrations faibles
- Bonne conservation

Travail en milieu acide nitrique, contenants ultra-propres

Fabrication d'un multiélémentaire

- Solution de base 1 g/L
- Standards commerciaux
- Mieux: à partir de solide

Exemple: Na_2SO_4 , Cr, Fe, NaAsO_3 , etc...

- Concentrations adaptées
- Solution intermédiaire 1ppm

Exemple

- Solution "cations"

Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,
Cu, Zn, Cs, Sr, Zr, Cd, Ba, Pb

Ag, tout seul

- Solution "anion"

Si (H_4SiO_4), P (Na_2HPO_4), etc...

- Interférences dans l'étalon

Concentrations

- Dépend du milieu analysé
- Exemple: Environnement
 - Na, K, Mg, Ca: 100 (majeurs)
 - Autres: 10 (traces)
- Dépend de la réponse de l'instrument
- Exemple: Si 100, S 1000

Justesse de l'étalonnage

- Mélange de solutions et de sels variés.
- Composition chimique en trace des apports de majeurs.
- Dynamique de concentration limité par la pureté des majeurs: 0.1% d'impureté dans un majeur peut être 100% de la trace que l'on désire.

**UTILISATION DE MATERIAUX DE REFERENCE
CERTIFIES**

Contrôle

- Standards du commerce
- Maintien des concentrations
- Milieu acide
- Environnement **contrôlé**

=

Salle blanche

+

hottes à flux laminaire

Les contenants

Choix du contenant: Verre

Matériau	Aspect	Utilisation
Verre ordinaire	transparent, épais, parfois coloré	Tout
Verre borosilicaté (PYREX TM)	transparent fin très rarement coloré	Tout, supporte le chauffage
Quartz	très transparent fin souvent aspect "fait main" transparent IR et UV	Tout, supporte le chauffage à haute température (1000°C). Difficile d'avoir pièces jaugée

Choix du contenant: Plastique

Polypropylène (PP)	translucide opalescent	Tout, ramollit à la chaleur
Polyéthylène basse densité (LDPE)	souple translucide opalescent	bouteilles et bouchons, fond à la chaleur
Polyéthylène haute densité (HDPE)	mou (cireux) blanc un peu jaune légèrement translucide	bouteilles et bouchons, ramollit à la chaleur
Polyéthylène haute densité fluoruré (HDPE_F)	rigide blanc un peu jaune légèrement translucide rigide	bouteilles, ramollit à la chaleur

Choix du contenant: Plastique fluoruré

Polytétrafluoro-éthylène (Téflon™ ou PTFE)	blanc opaque épais toucher lisse et gras flux	Tout y compris matériel gradué de mesure de niveau.
Polyfluoro-éthylènepropylène (FEP)	transparent légèrement brun souple	Tout sauf bouchons
Tefzel™	jaunâtre rigide	Bouchons

Compromis

Choix du verre pour l'organique

Choix du plastique pour ions minéraux et traces

Choix du Téflon pou ultra-traces

Parfois plusieurs flaconnage nécessaire

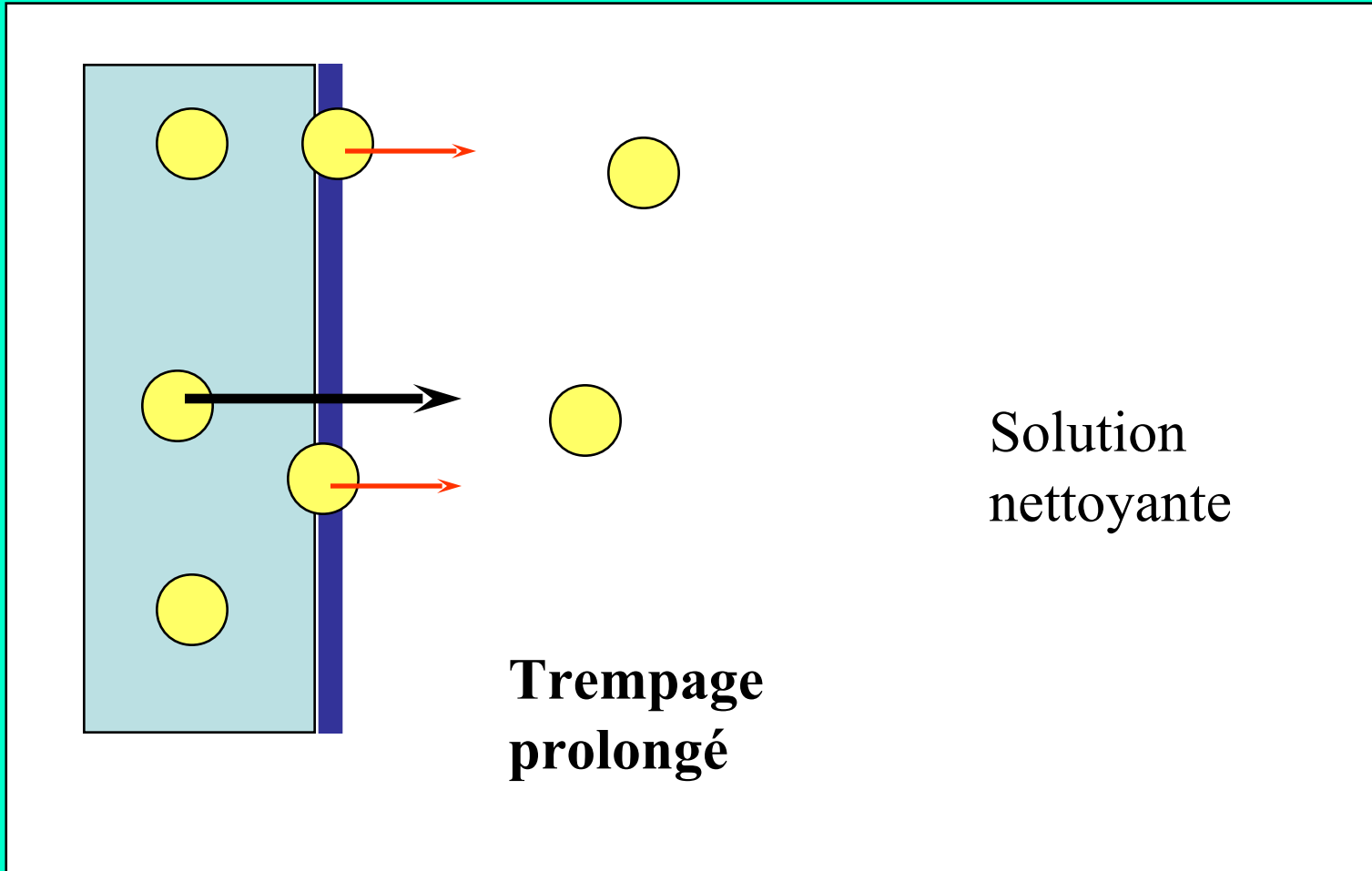
Conservation

Chloroforme, congélation

Acide nitrique

Parfois plusieurs modes de conservation
différents nécessaire

Nettoyage



Nettoyage

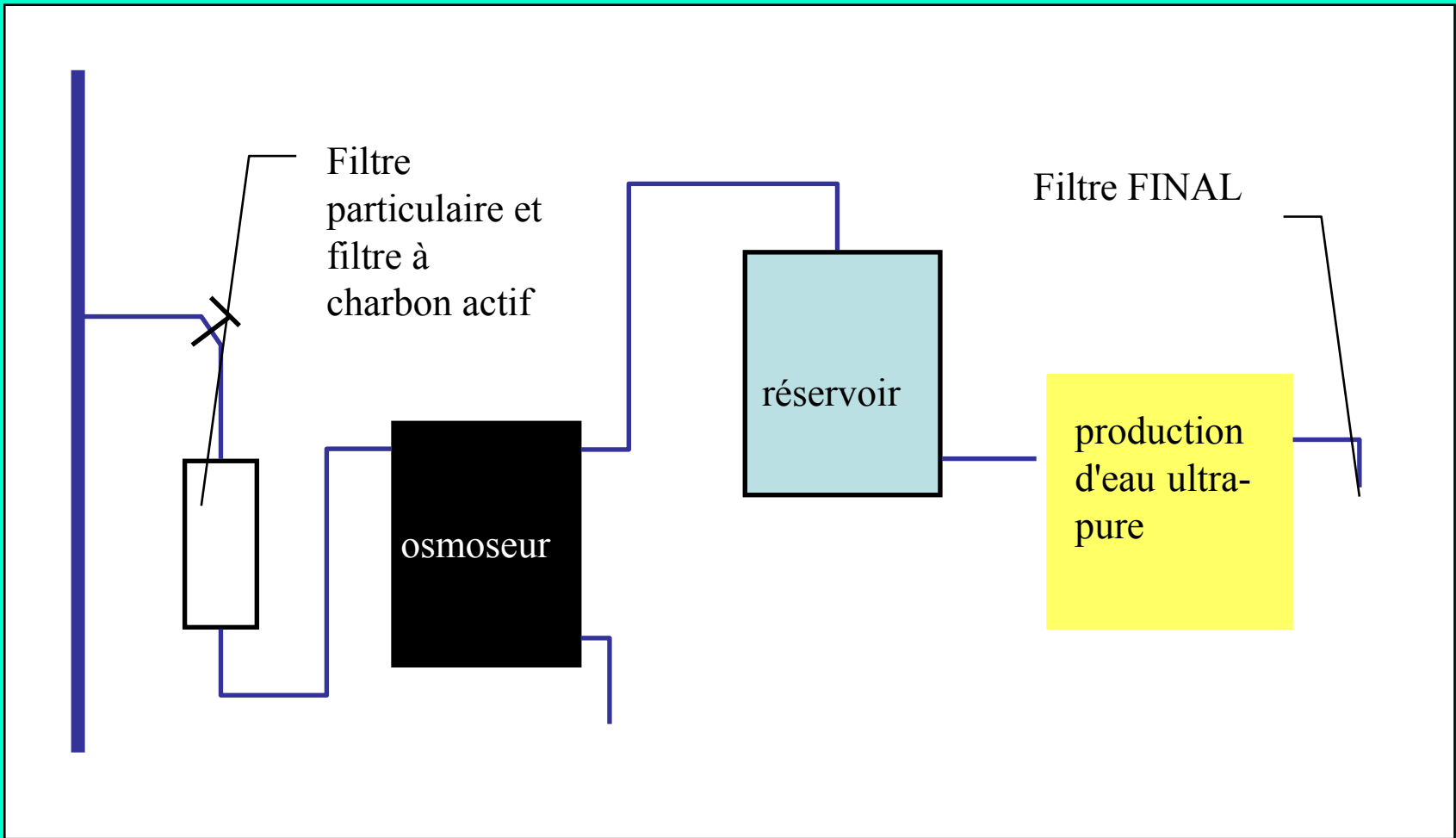
Détergent 1 (exemple: Paic Citron), brossage
99% de la décontamination, **RINÇAGE**

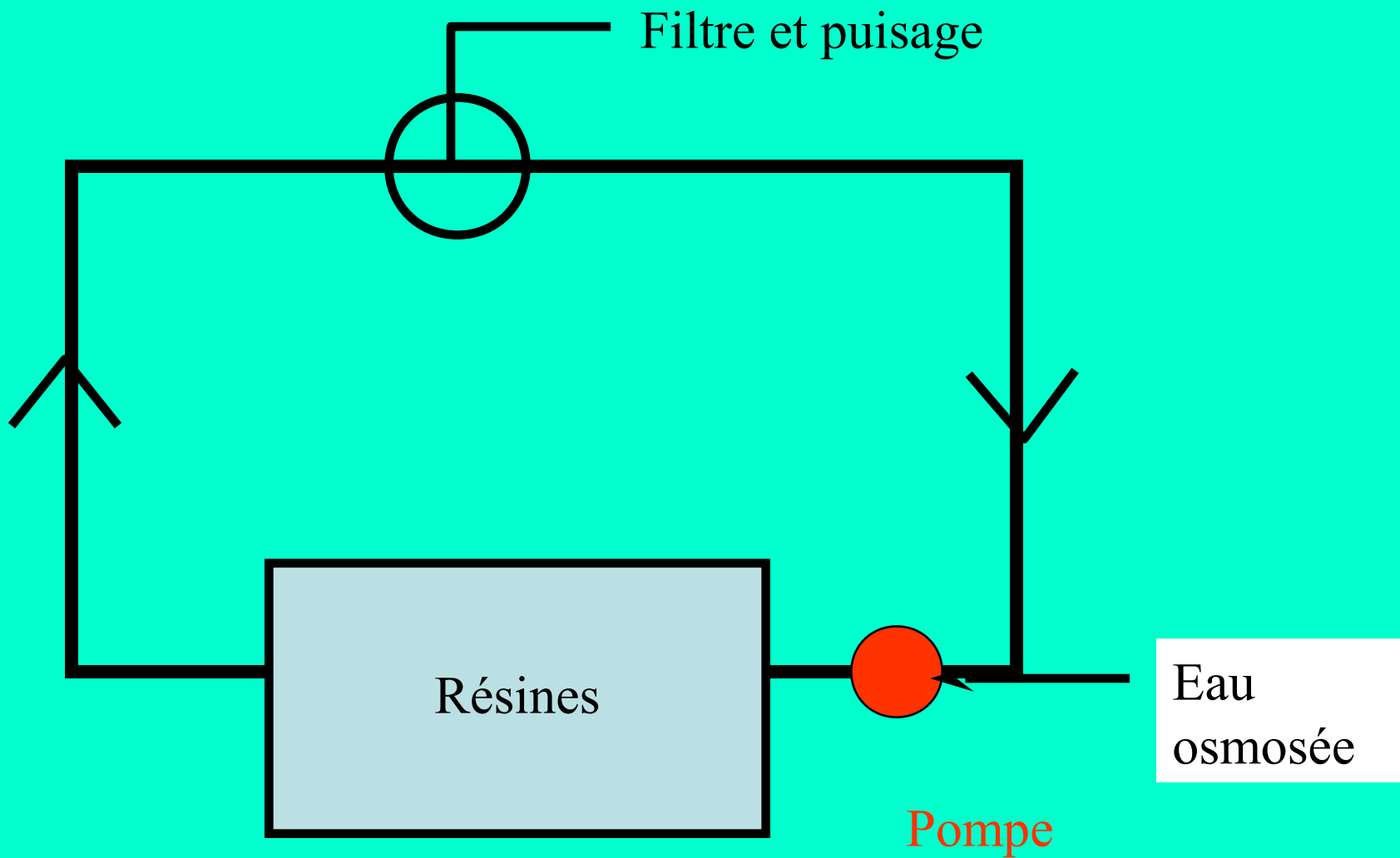
Détergent 2 (exemple Decon), trempage
complexant, **RINÇAGE**

Acide, trempage, **RINÇAGE**

Acide ultrapur, trempage, **RINÇAGE**

L'eau Ultra-Pure





Les réactifs ultra purs

Les réactifs ultra purs

Un challenge:

Garder ultra-pur le réactif acheté ultra-pur

Conserver la pureté

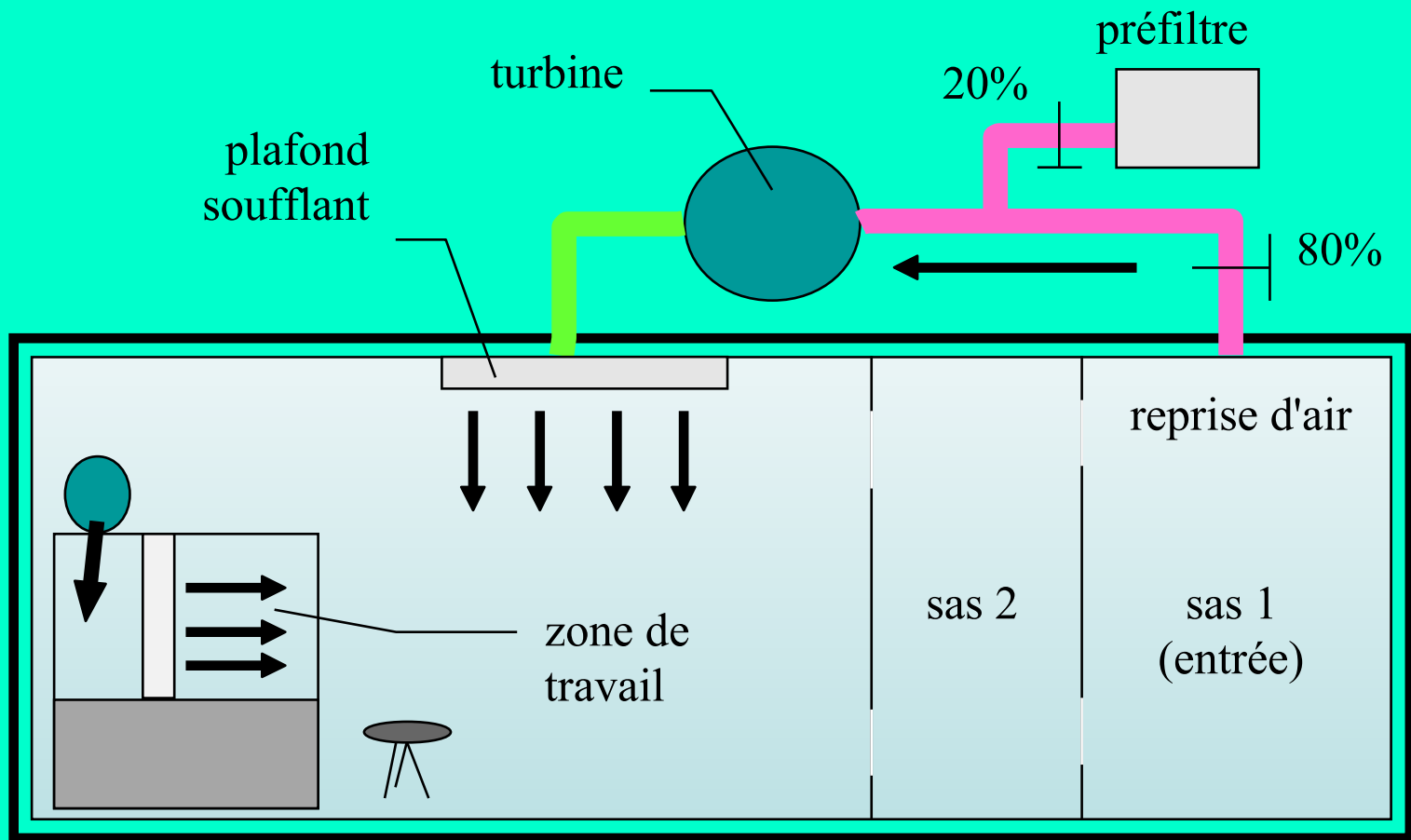
Garantir la pureté

Préférer les distributions en petites quantités

Maîtriser son environnement de travail

Rentabilisation des DLs

- Travail propre.
- Travail en environnement contrôlé (salles blanches).
- Compétence particulière du personnel pour l'analyse de traces => **FORMATION**



Hotte à flux
laminaire

Conclusion

Performances exceptionnelles de l'ICP-AES en multiélémentaire massif associé à un nébuliseur ultrasonique,

**COUPLE A UN ENVIRONNEMENT
SALLE BLANCHE.**

FIN