

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



ANALYSES CHIMIQUES

ANALYSES DES SOLUTIONS DE LIXIVIATION ET D'ÉCHANTILLONS SOLIDES

GdR Verre| Frédéric BOUYER

ALTÉRATION DES VERRES INDUSTRIELS

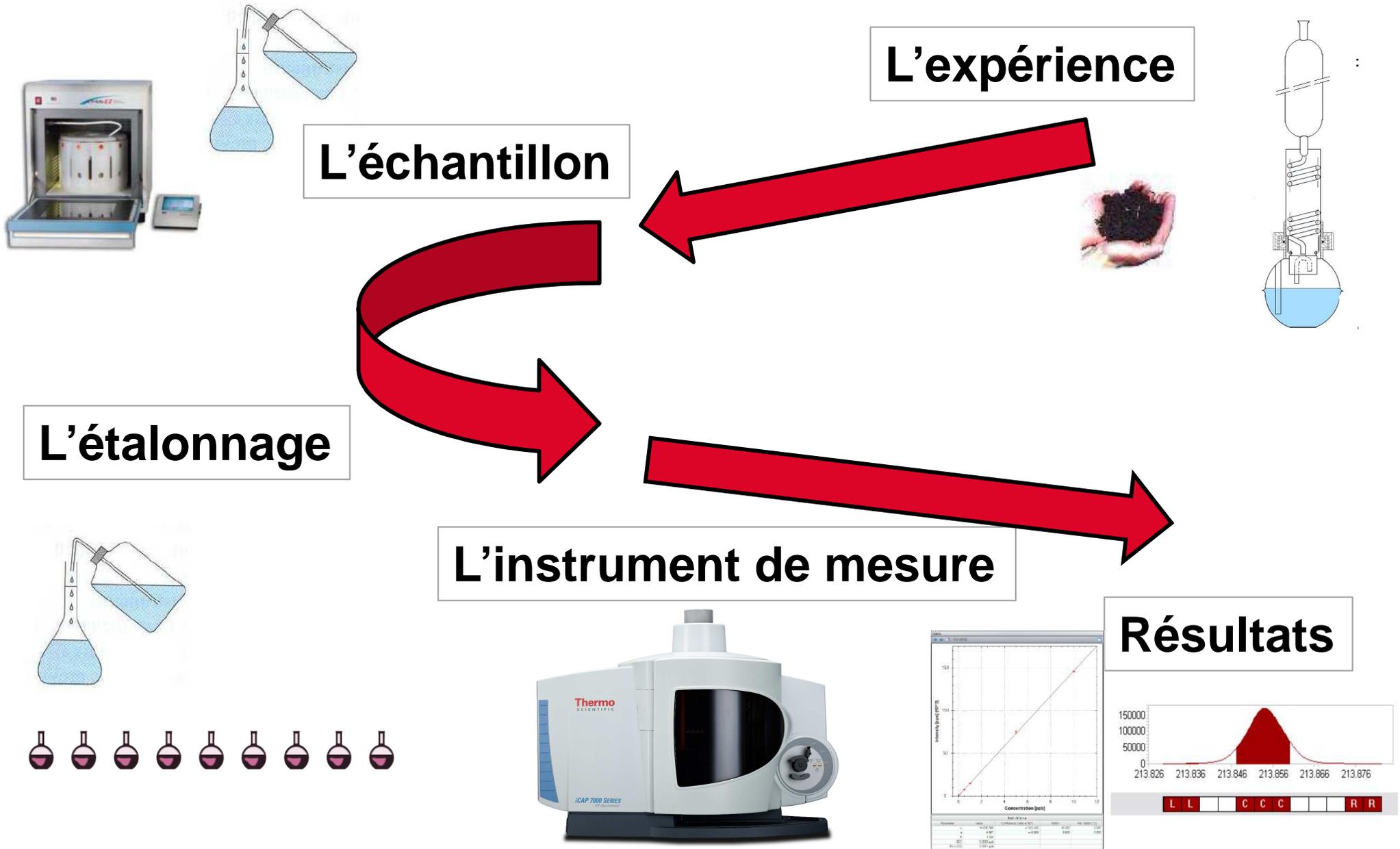
SESSION : MÉTHODOLOGIE

7 AVRIL 2014

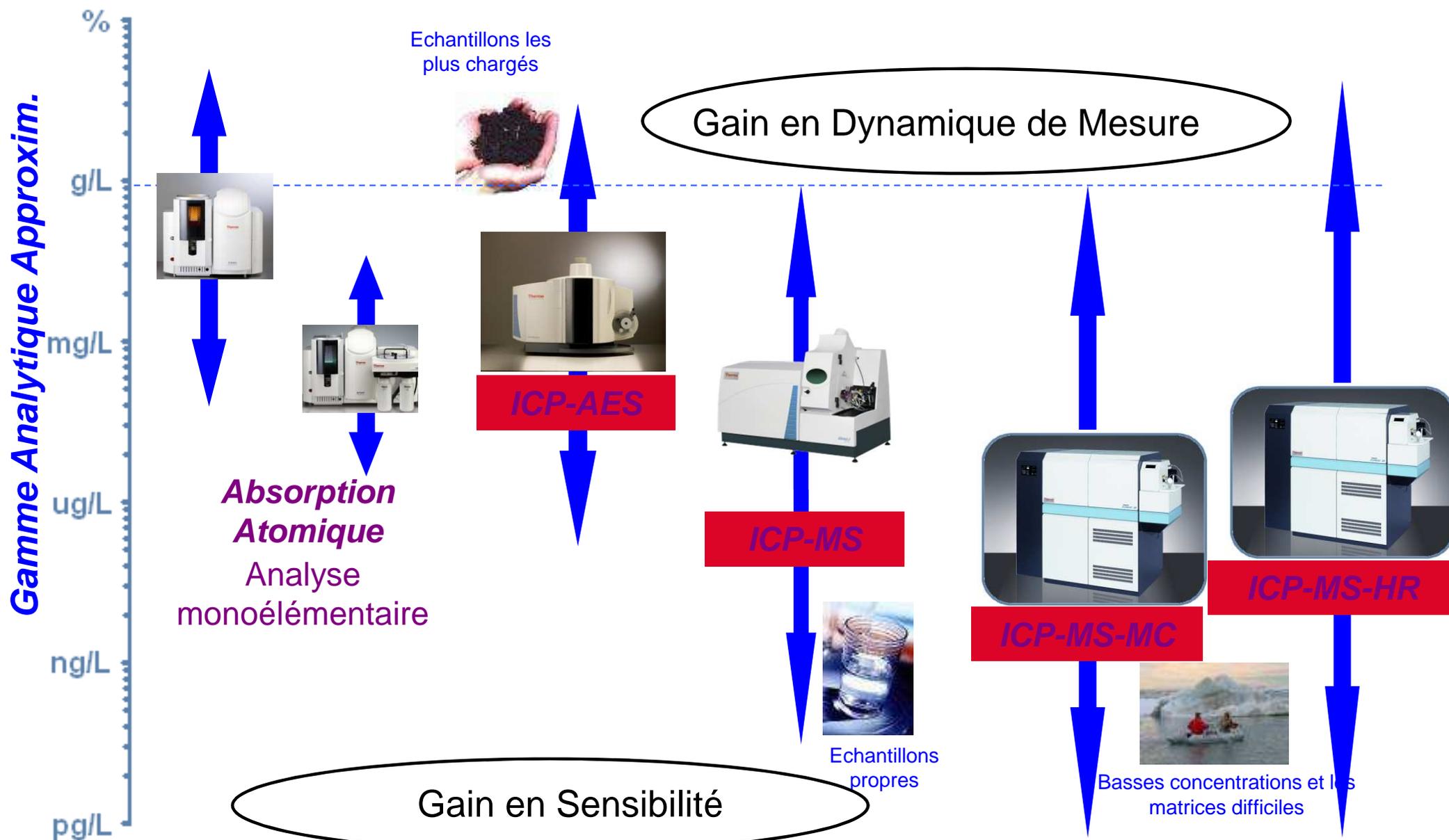
www.cea.fr



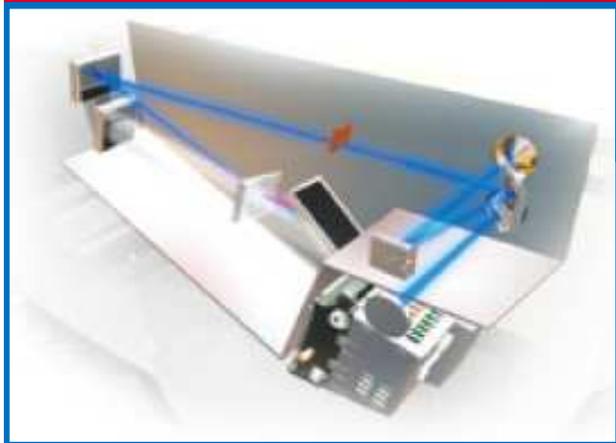
SUIVI DE L'ÉCHANTILLON



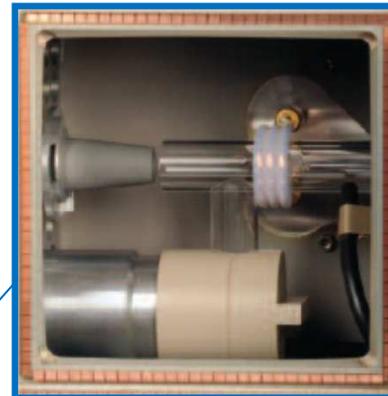
GAMME DE TRAVAIL DES INSTRUMENTS



UN EXEMPLE D'ICP-AES



Systeme
optique



Systeme
torche dual
(axial &
radial)



Systeme
introduction

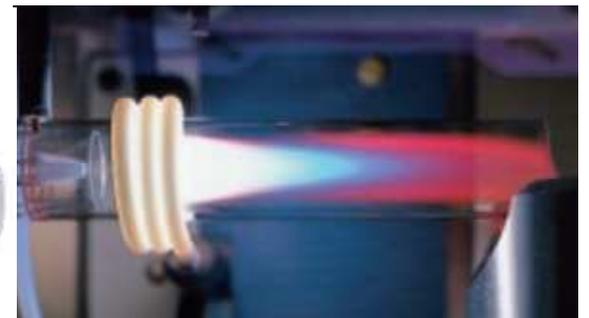
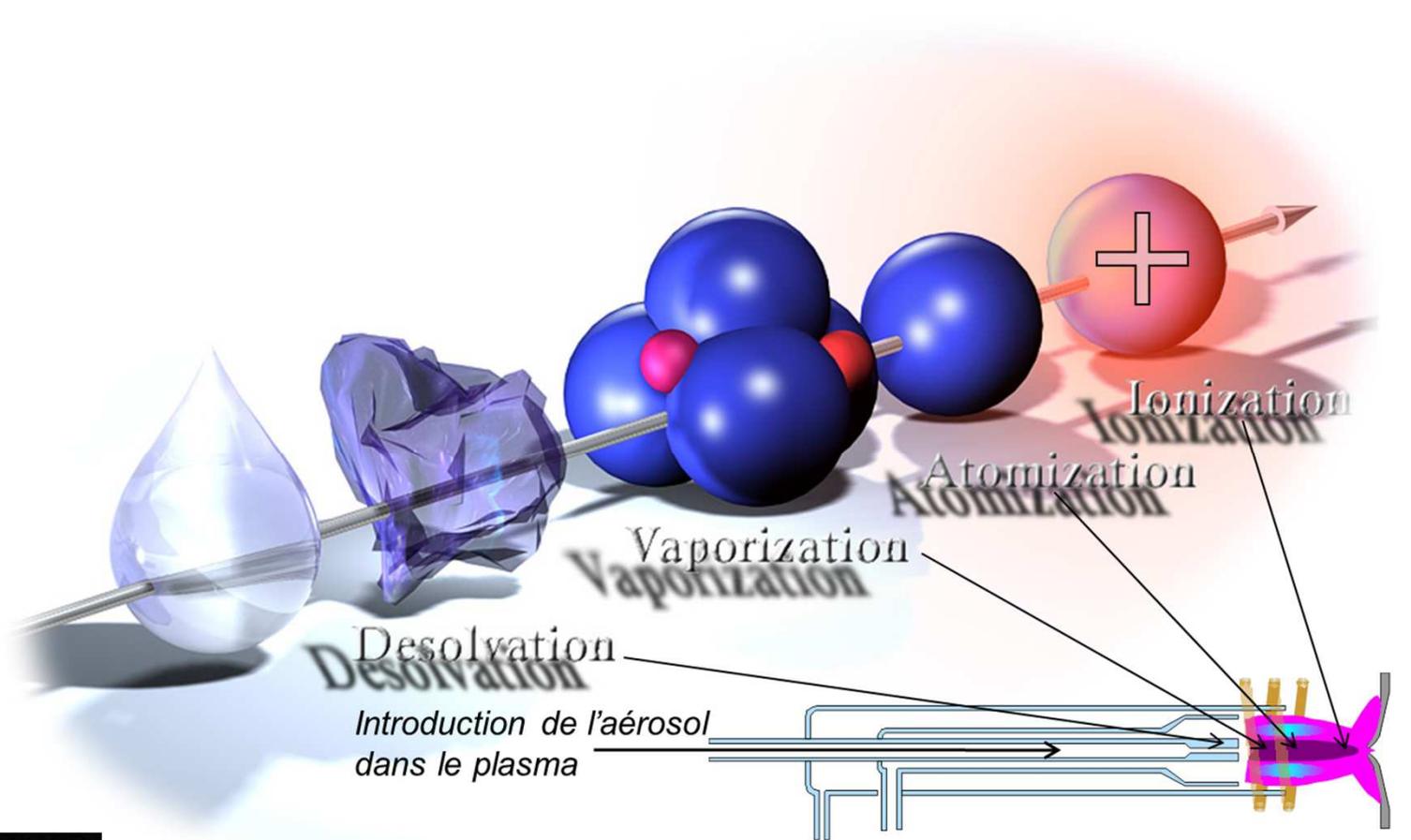
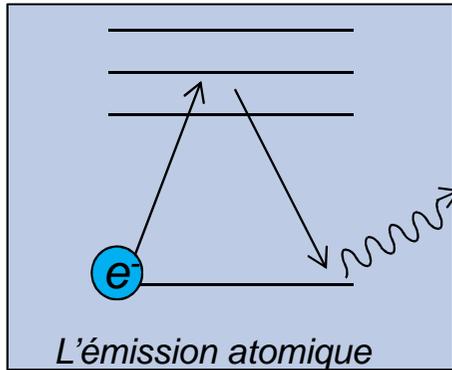
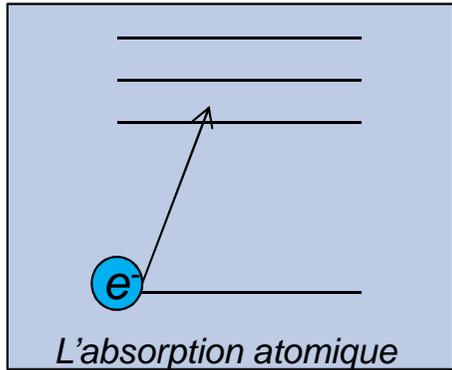


Drain

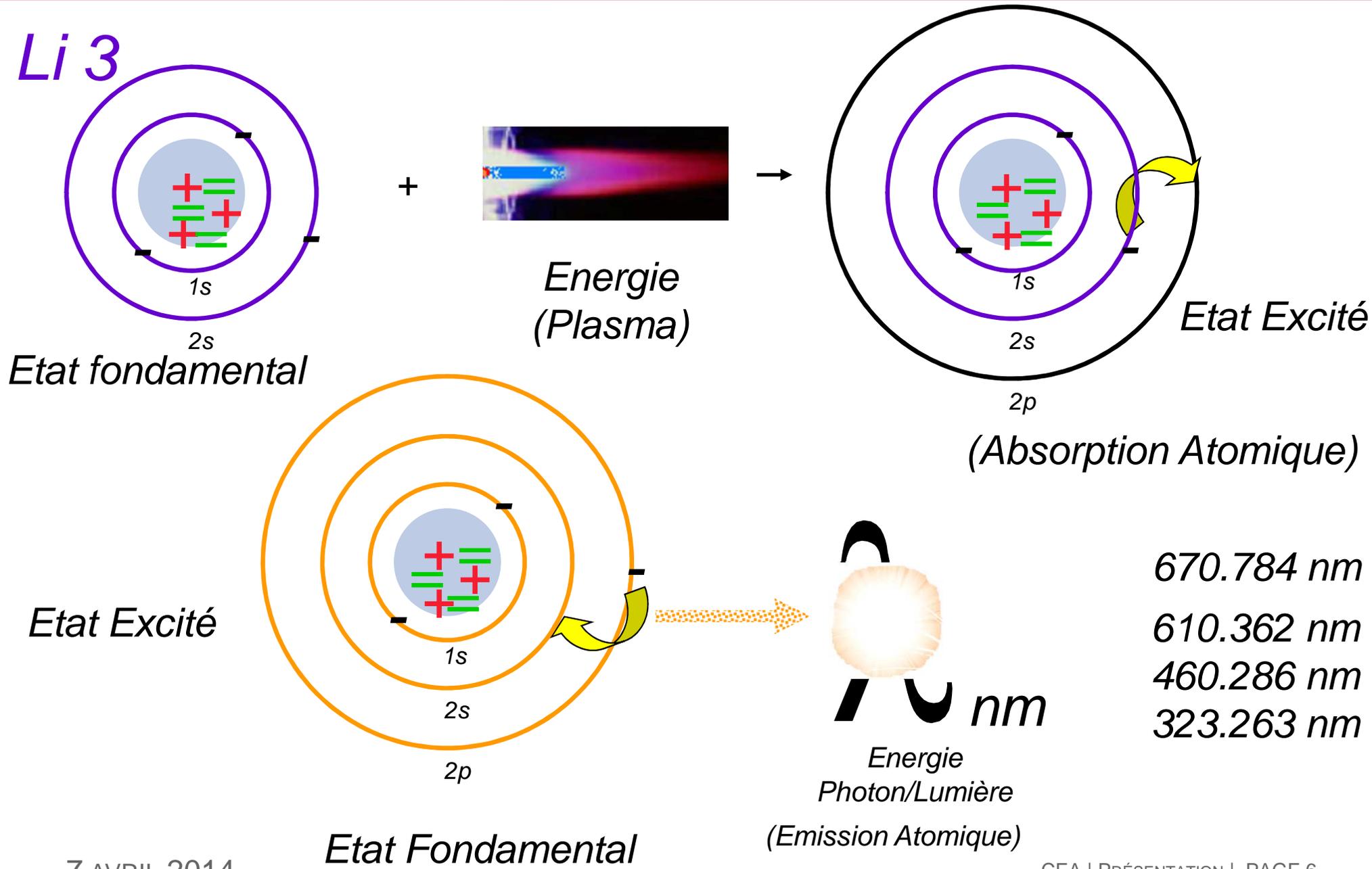
Detecteur
CID



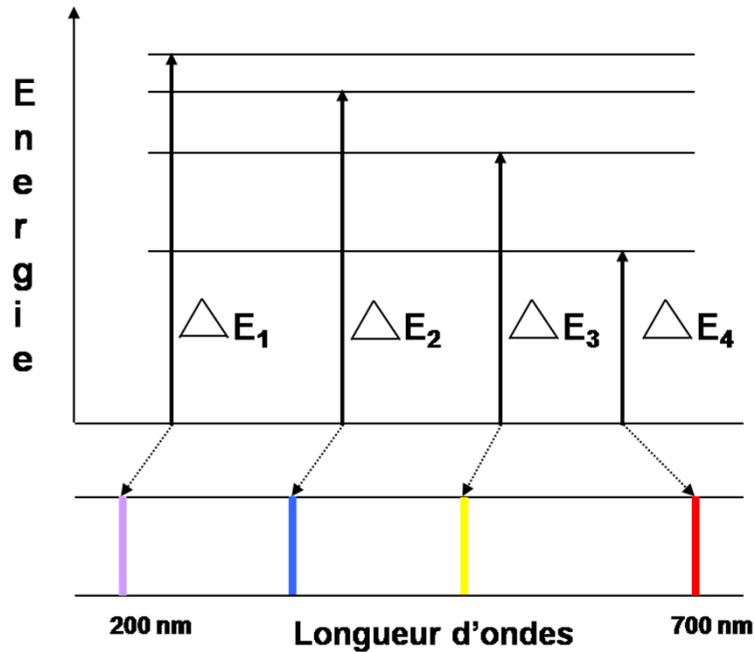
LES PRINCIPES DE L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE



PRINCIPE DE L'ABSORPTION ET DE L'ÉMISSION ATOMIQUE



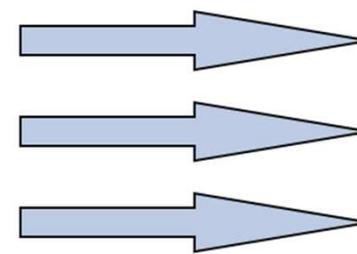
RELATION ENTRE ENERGIE – LONGUEUR D'ONDE – CONCENTRATION



Etat excité



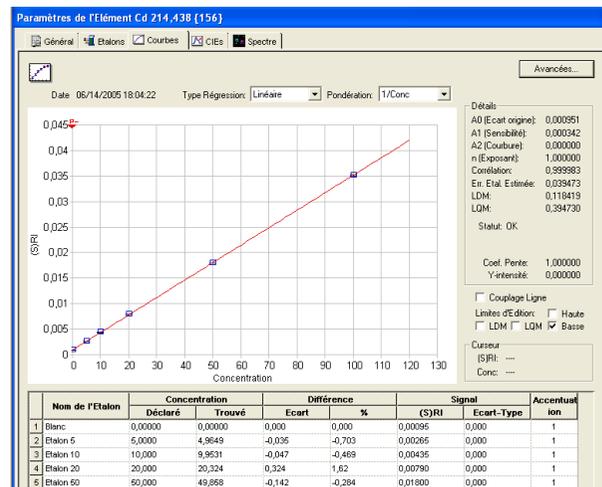
Etat fondamental



Emission

Mesure de la
quantité de photons
émis pour toutes les
 λ comprises entre
167 et 850 nm

*Le delta d'énergie est alors
inversement proportionnel à
longueur d'ondes absorbée*



***L'émission est
proportionnelle à
la concentration***

PRÉCAUTIONS D'USAGE

« Précision »

- Incertitude d'étalonnage (exactitude : justesse, fidélité)
- Limites de détection et limites de quantification



Mise au point de la méthode d'analyse
Les déterminer dans la matrice en question

- \neq Incertitude sur la grandeur finale (concentration, vitesse d'altération ,...)

Interférences optiques

- Interférences chimiques
- Interférences physiques
- Interférences spectrales

Préparation des échantillons

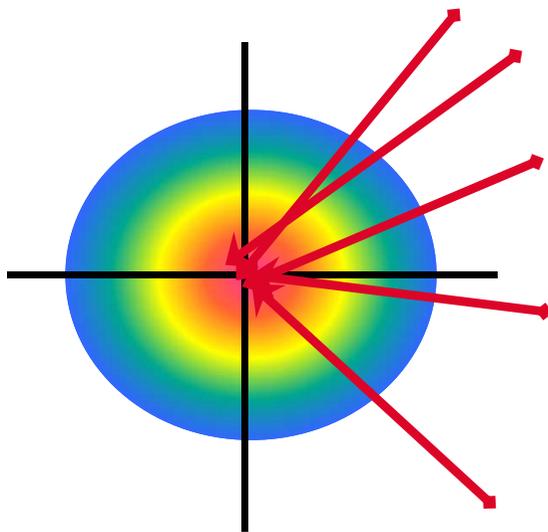
Environnement de l'analyse



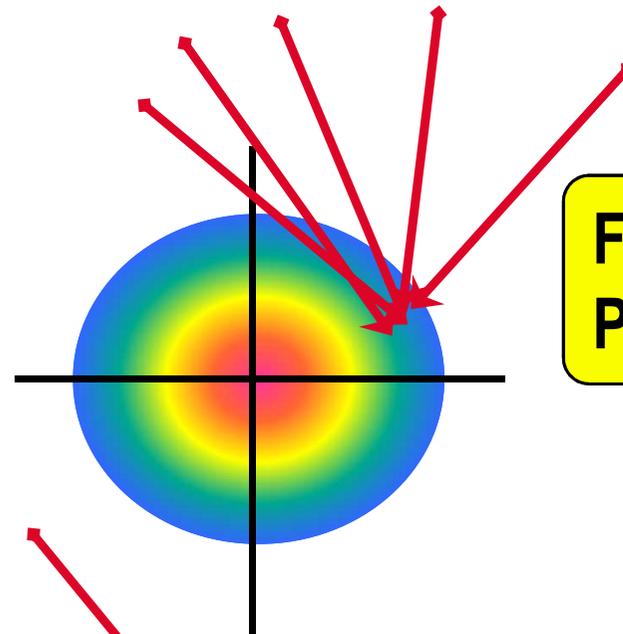
EXEMPLE LIMITE DE QUANTIFICATION (ICP-AES)

UN MODÈLE SIMPLIFIÉ DE L'EXACTITUDE (PRÉCISION)

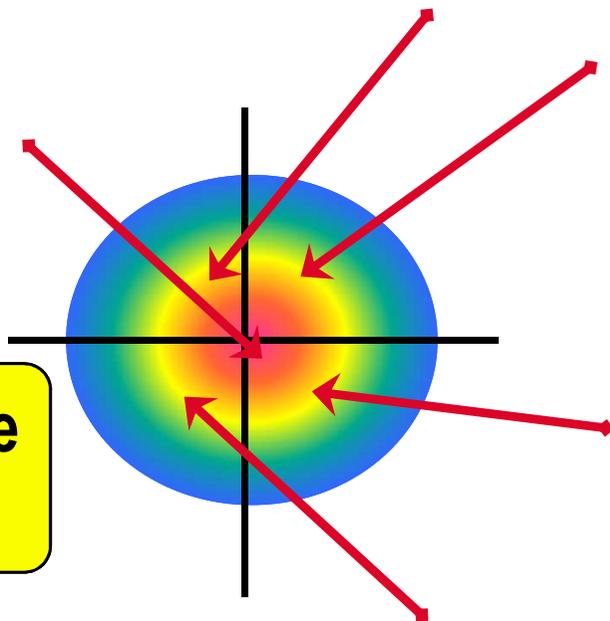
**Fidèle
Juste**



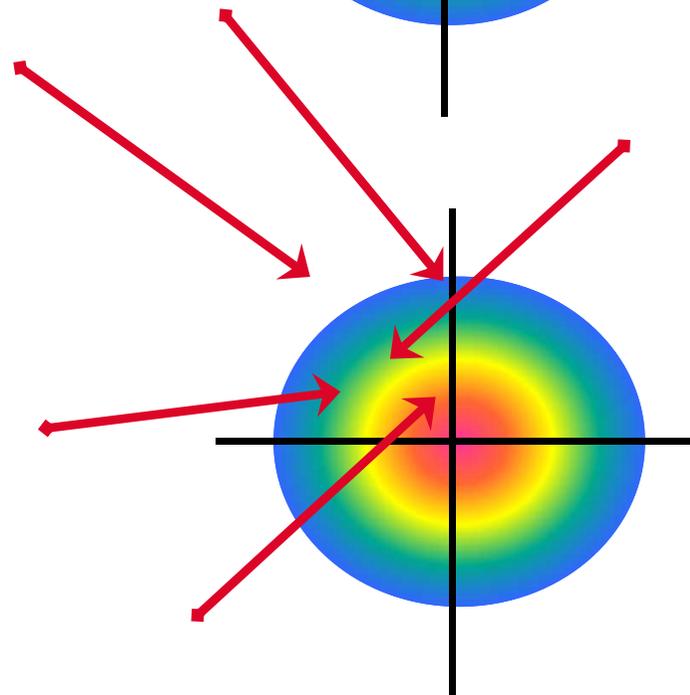
**Fidèle
Pas juste**



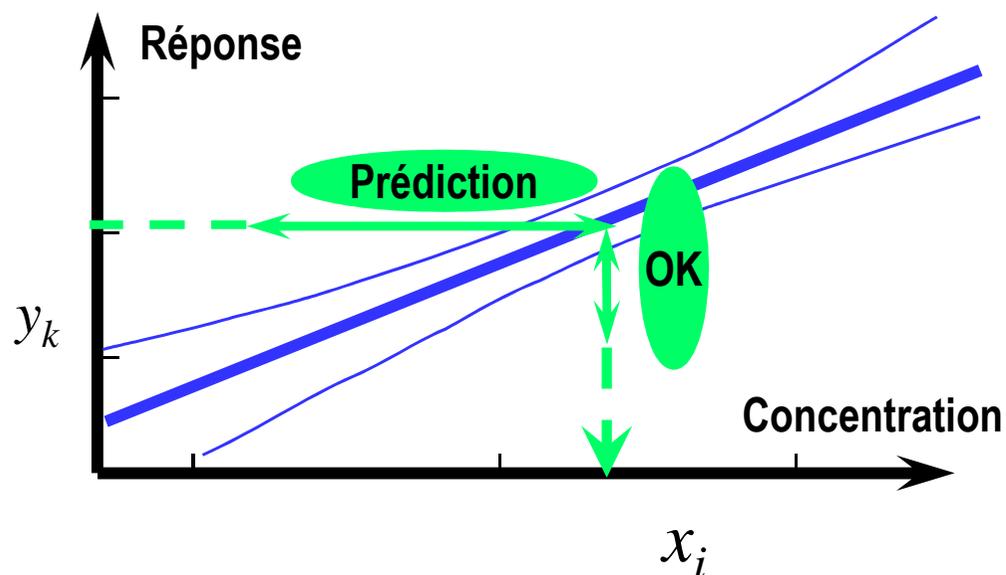
**Pas fidèle
Juste**



**Pas fidèle
Pas juste**

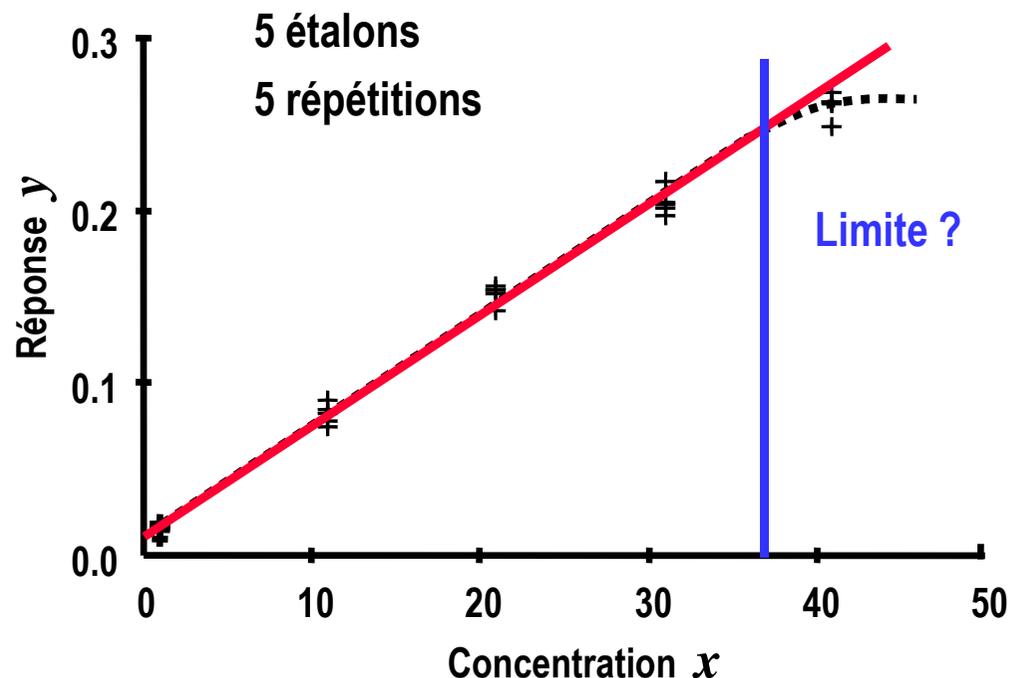


Incertitudes d'étalonnage



On est capable de donner une incertitude par échantillon (point analysé)

Linéarité Gamme de concentration



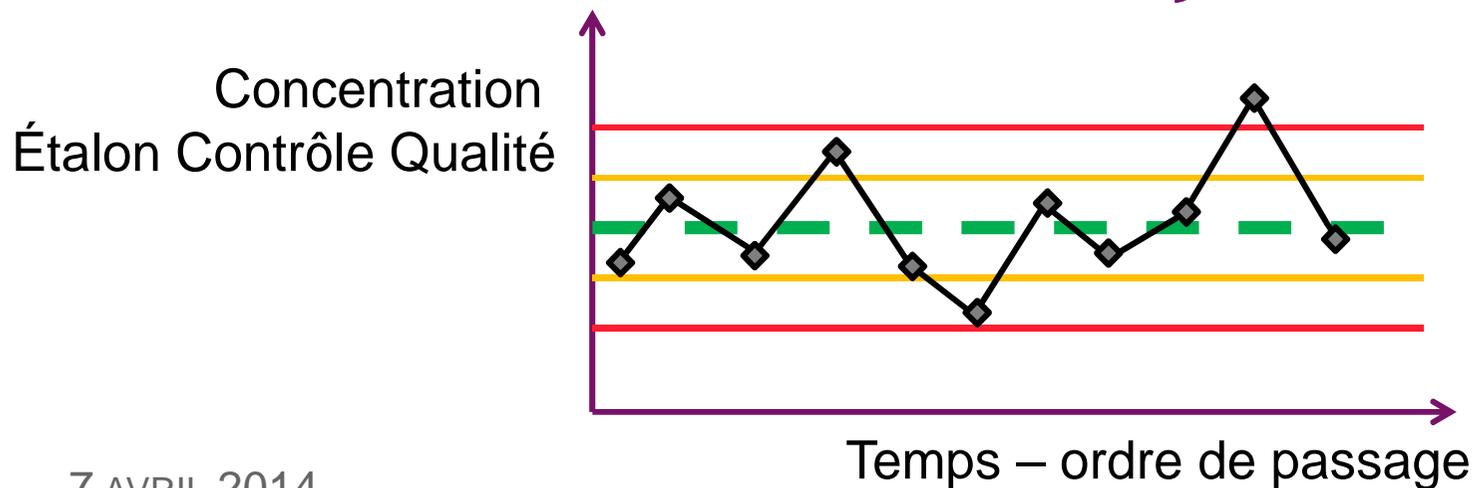
- Gamme des étalons à réduire (*10, *100) entre étalon bas – étalon haut
- Regrouper les étalons

CETAMA, GT6, REPLIPLUS, cahiers d'instrumentation ICP-AES, ICP-MS

Les sources d'incertitudes d'analyses

- Préparation des étalons (dans la matrice !), réglage des paramètres de l'instrument
- Étalonnage
 - Regroupement des points de l'étalonnage
 - Plage / gamme d'étalonnage
- Suivi des « Contrôles Qualité »
 - Étalonnage
 - Contrôle de l'étalonnage
 - Échantillons
 - Contrôle de la dérive instrumental (étalons)

Fichier Échantillons



PRÉCAUTIONS D'USAGE

« Précision »

- Incertitude d'étalonnage (exactitude : justesse, fidélité)
- Limites de détection et limites de quantification



Mise au point de la méthode d'analyse
Les déterminer dans la matrice en question

- \neq Incertitude sur la grandeur finale (concentration, vitesse d'altération ,...)

Interférences optiques

- Interférences chimiques
- Interférences physiques
- Interférences spectrales

Préparation des échantillons

Environnement de l'analyse

LES INTERFÉRENCES (ICP-AES)

- Interférences spectrales : un élément peut interférer un autre car leurs longueurs d'onde (émissions) sont très proches

- Dérivé du bruit de fond : le fond augmente avec la concentration

- Dérive du bruit de fond : le fond à gauche/droite augmente

- Interférence de raies

- Effets de matrice : exemple du TRIS (tampon pH)

- Interférences physiques

- Interférences de nébulisation : viscosité, quantité de sels dissous, ...

- Le rendement de nébulisation varie

- Interférences chimiques

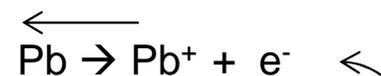
- Interférences d'ionisation

- Interférences d'atomisation

- Causes : déplacement des équilibres d'ionisation par la présence de Li, Na, K

- Effets : Diminution du rendement d'ionisation

- Exemple : Doser le Pb dans des solutions fortement concentrées en K



$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$ forte concentration qui va déplacer l'équilibre du Na

LES INTERFÉRENCES (ICP-MS)

ICP-MS

■ Interférences de masses

■ Ca – Ar

^{40}Ca	96.97	$^{40}\text{Ar}^+$
^{42}Ca	0.64	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2$
^{43}Ca	0.145	$^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$
^{44}Ca	2.06	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}^+$, $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$
^{46}Ca	0.003	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$
^{48}Ca	0.19	$^{33}\text{S}^{15}\text{N}^+$, $^{34}\text{S}^{14}\text{N}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$

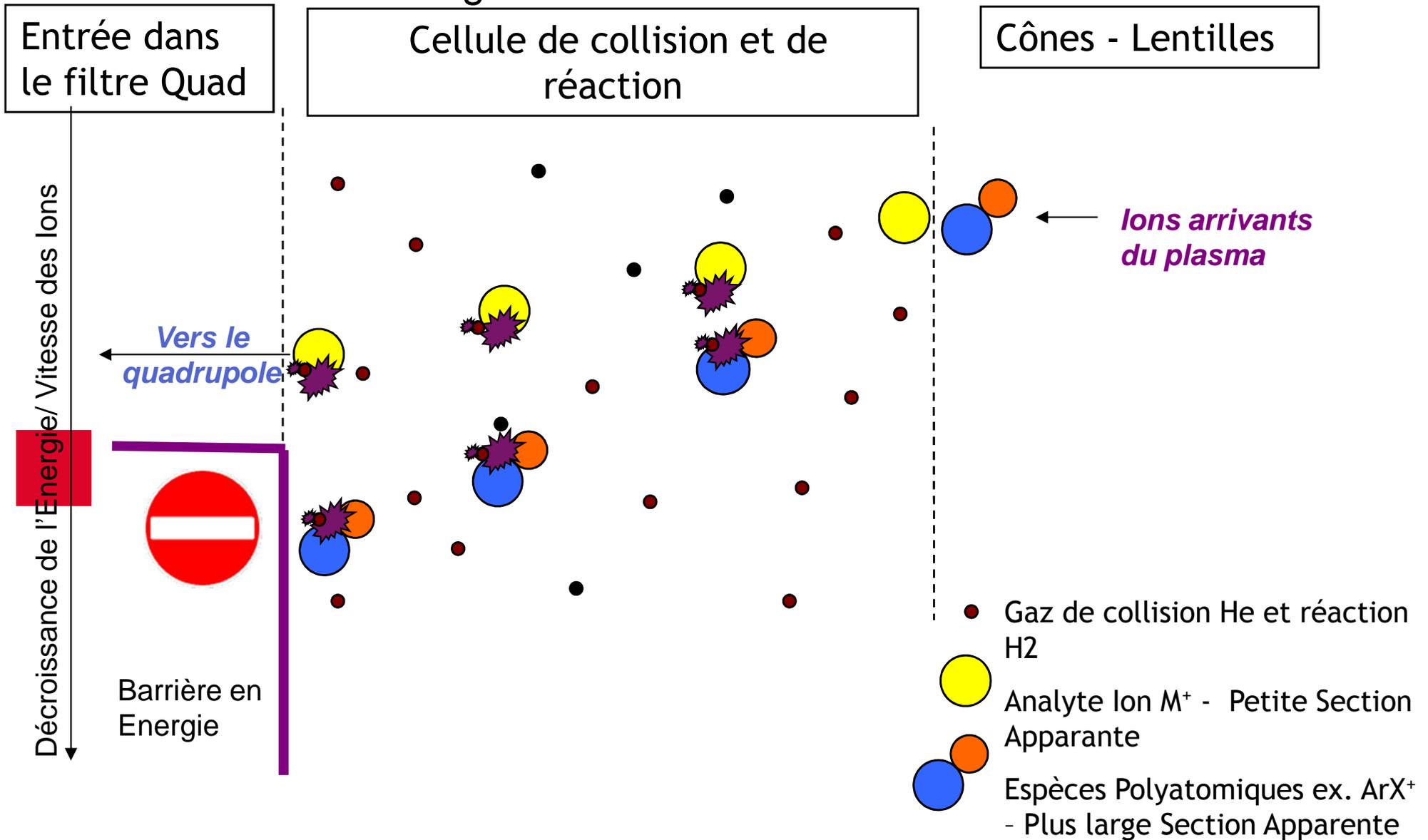
■ Fe – Ar+O

Ca+O

^{54}Fe	5.82	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{36}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$
^{56}Fe	91.66	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$
^{57}Fe	2.19	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{38}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$
^{58}Fe	0.33	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$

QUAD CCTED - CHAMBRE DE COLLISION LES PLUS SOPHISTIQUÉE (AVEC BARRIÈRE EN ENERGIE CINÉTIQUE)

Freinage des ions interférés et filtration

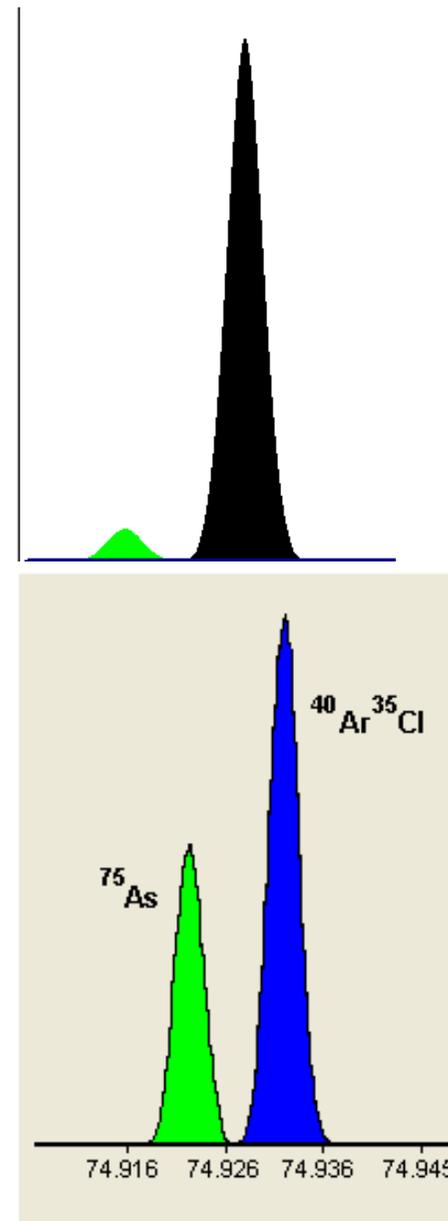


➤ Relation entre analyte et interférence définie



R = > 300
> 4000
> 10000

Isotope	Interférence	Résolution
^{31}P	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}$	1457 967
^{44}Ca	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	2687 1281 965
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ $^{28}\text{Si}_2$	2503 2480 2957
^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$ $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$	3058 2409 3292



Identifier :

- Blanc de l'instrument
- Blanc de l'eau
- Blanc des acides
- Blanc analytique

Minimiser :

- Qualité de l'eau
- Réactifs ultra-purs
- Sélection rigoureuse des matériaux (flaconnage) et mise en place de procédure stricte de nettoyage
- Préparation rigoureuse des standards et des échantillons
- Environnement du laboratoire

Faire attention à l'environnement de l'analyse

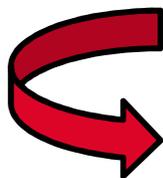
- En fonction de l'instrument , on ne prend pas les mêmes précautions. Cela dépend du niveau de « précision » (limite de détection, fidélité, justesse) attendue
- ICP-AES : avoir une salle propre. Pas dans un labo où on fait des attaques chimiques, pas de polissage, ...
- ICP-MS : idem
- ICP-MS-HR : salle blanche recommandée. On peut doser les éléments de l'environnement plutôt que les éléments de la solution



- Faire donc attention à la préparation de l'échantillon ! Il faut que le niveau de préparation soit en adéquation avec le niveau d'analyse demandée / exigée !

Analyses de solutions de lixiviation

- Matrices : eau HNO₃ (0,1 - 0,5%), milieu alcalin (Na, Ca, K à 1g/L), milieu TRIS
- 40 éléments demandés actuellement
- On a des *a priori* sur les niveaux de concentration

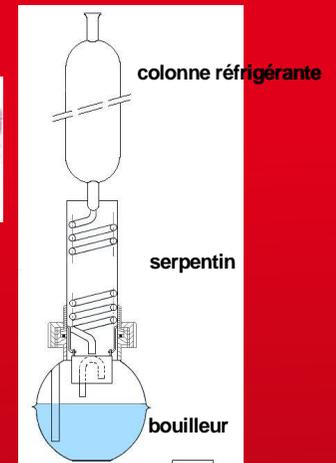


Analyses en « aveugle »

- 2 passages : une pré-analyse (analyse rapide, basse « précision »), une analyse
- Attention aux éléments majeurs, aux éléments mineurs (choix des gammes d'étalonnage et des dilutions) : cela dépend de la matrice

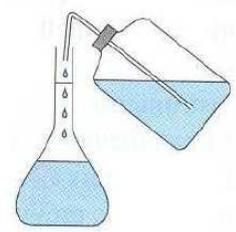
L'expérience

L'échantillon



Merci pour votre attention !

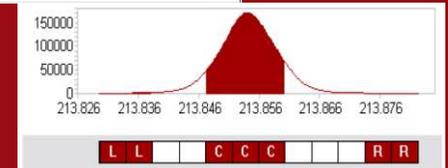
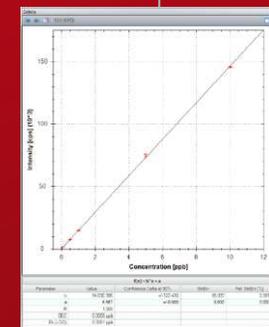
L'étalonnage



L'instrument de mesure



Résultats



Remerciements à Thermo

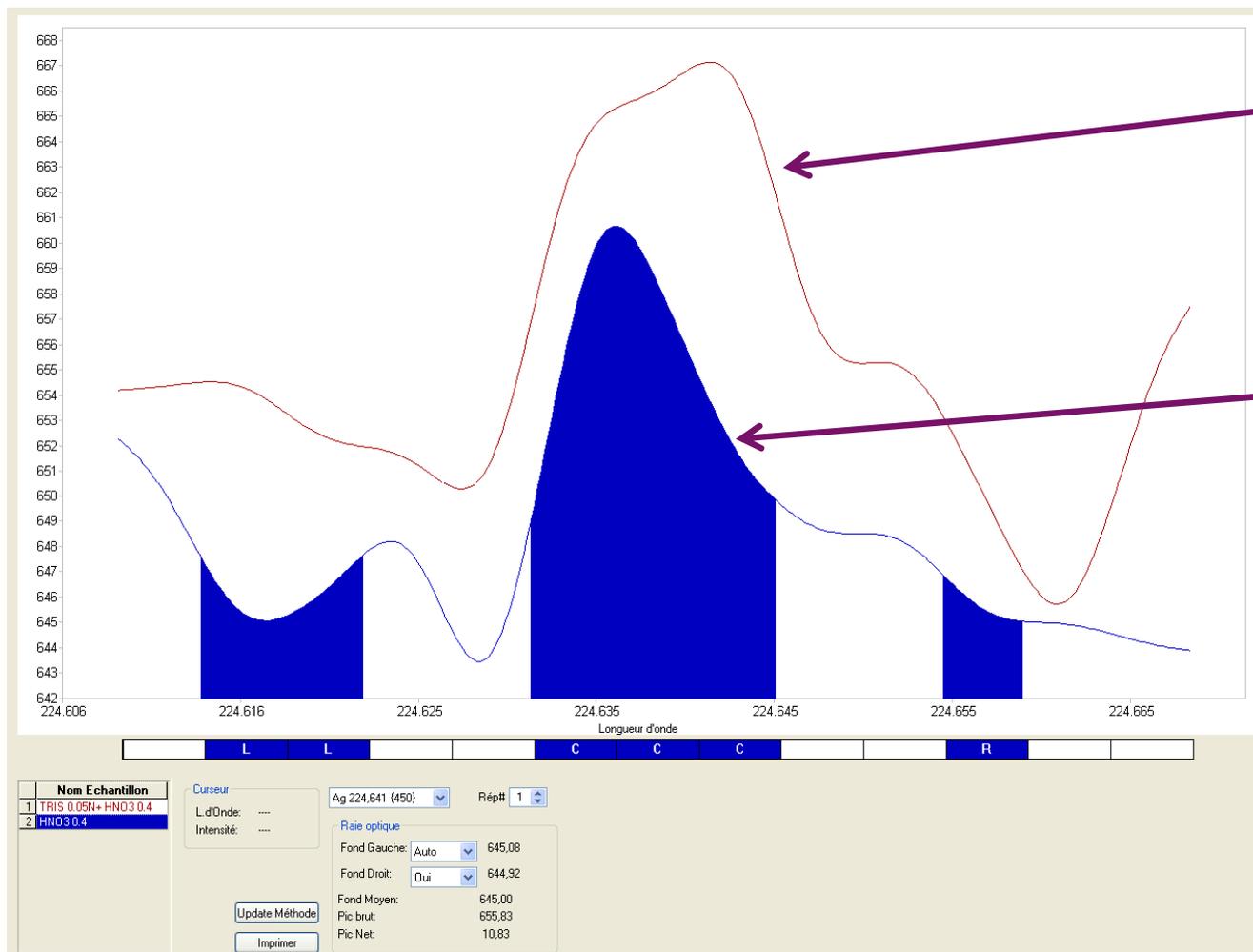
7 AVRIL 2014

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule | 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex
Tél. +33 (0) 4 66 79 60 00

Établissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

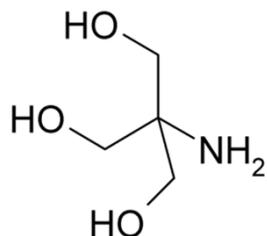


INTERFÉRENCE SPECTRALE : EXEMPLE DU TRIS



TRIS 0,05 N
HNO₃ 0,4 N

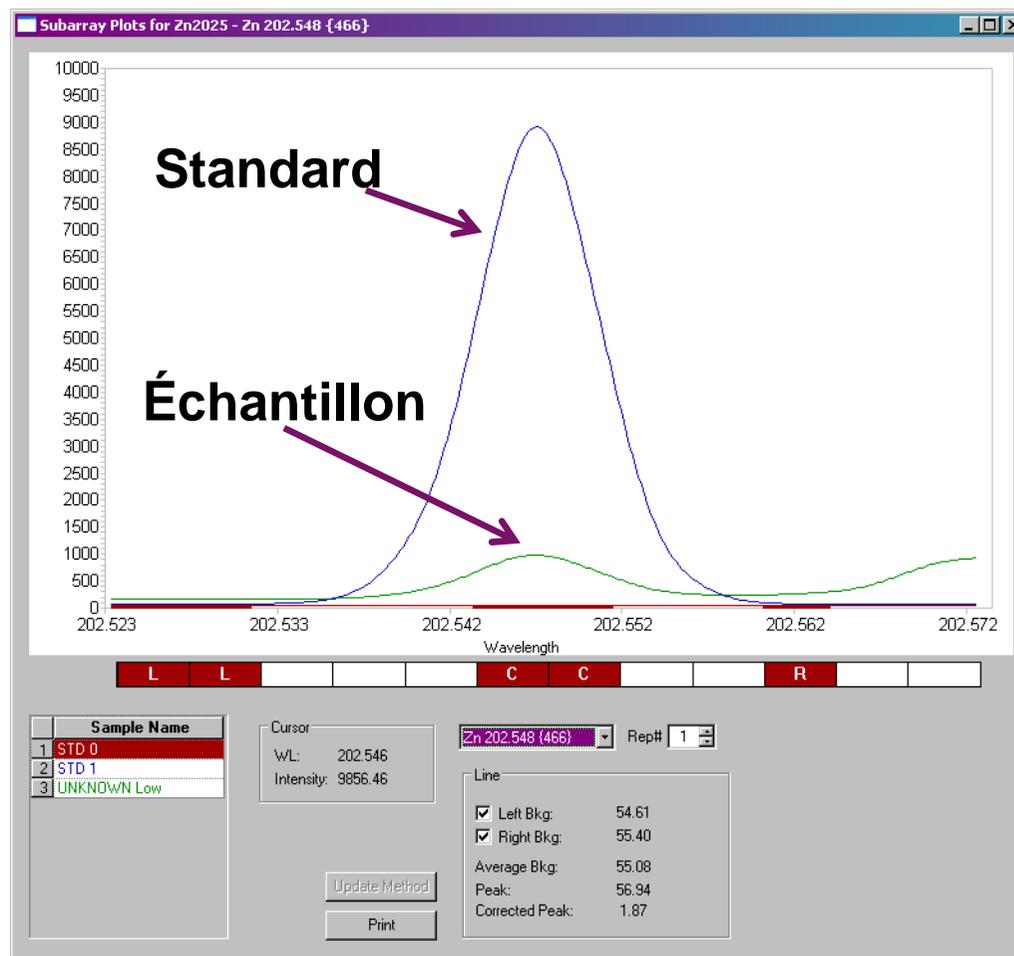
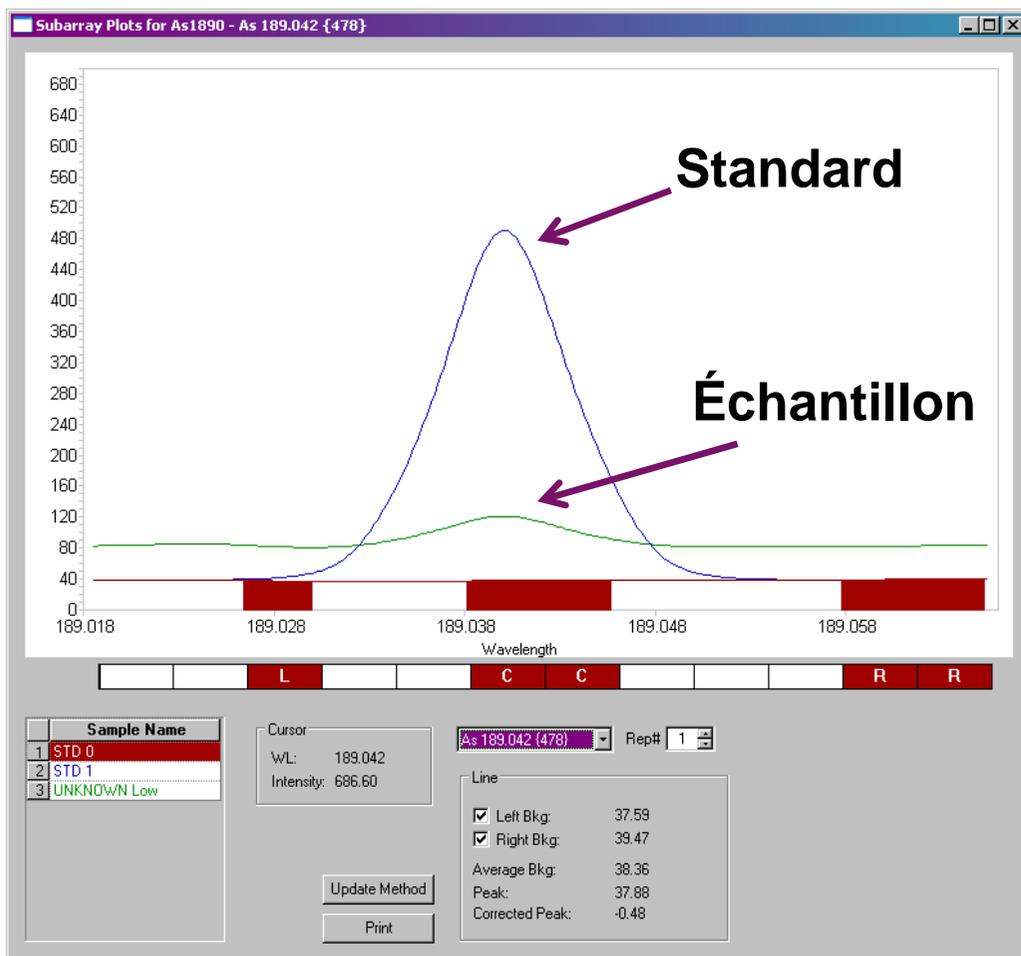
HNO₃ 0,4 N



TRIS : C₄H₁₁NO₃



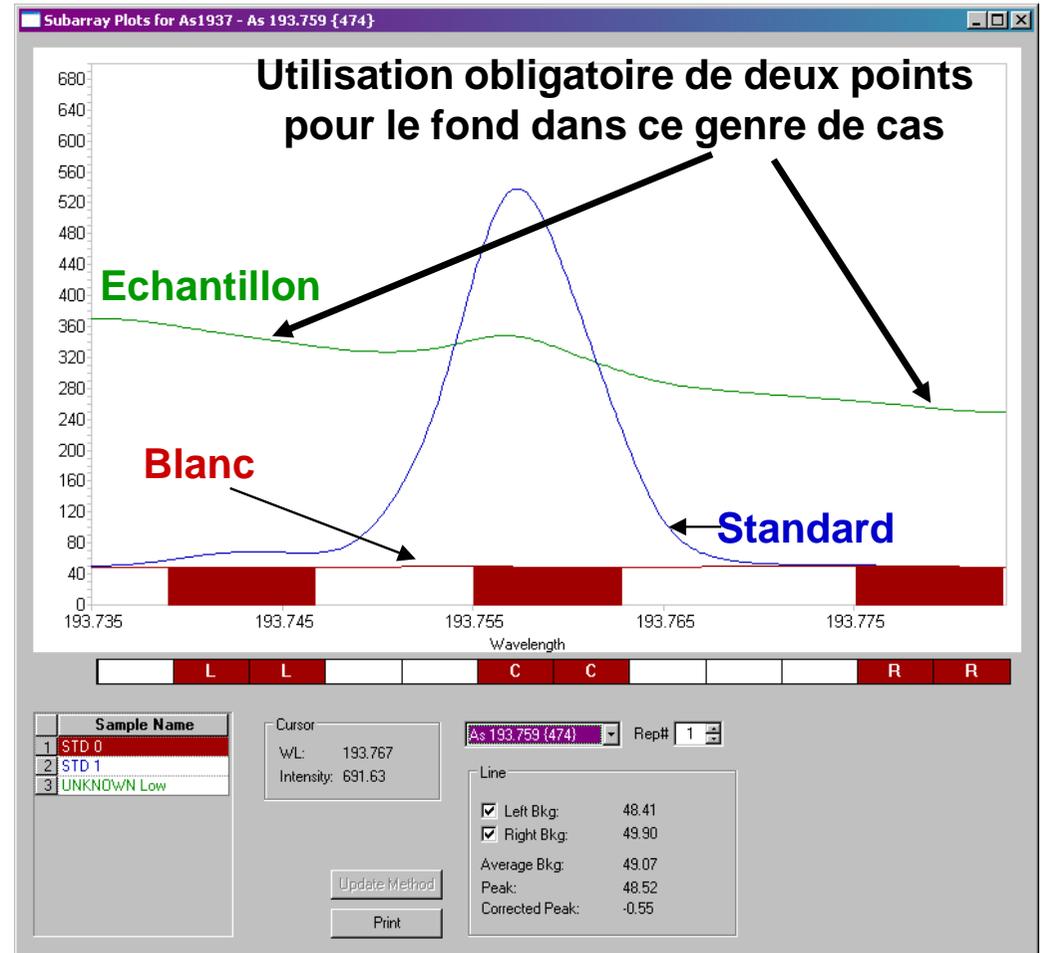
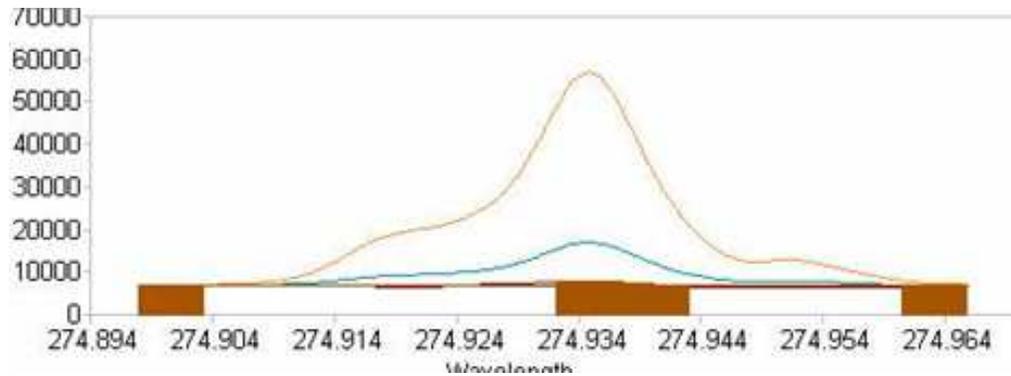
INTERFÉRENCE SPECTRALE [1] – LE FOND



Dérive du bruit de fond
Utiliser les fonds gauche et droit pour obtenir de meilleurs résultats.

Sur cet exemple faire attention à l'interférence spectrale sur la droite du subarray





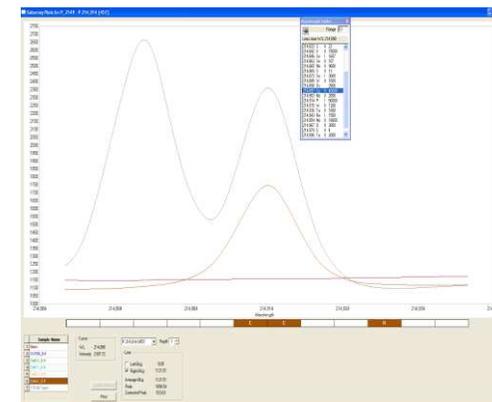
Utiliser une autre longueur d'onde

Est il possible de se rapprocher plus de la matrice ?

Utiliser les corrections inter-éléments

Comment corriger les interférences ?

- Matrix matching
- Étalon interne
- Dilution
- Ajouts dosés
- CIE



Periodic Table
Pb Lead
82 207.200000

Interferences for Pb (209.353)

Line	Rel int	State	Interferences for Pb (209.353)
216.919 (495)	30000	I	W 220.272 I 1800
231.418 (129)	70000	I	Co 220.228 I 1000
182.208 (485)	50000	I	Co 220.208 I 5000
203.386 (119)	40000	I	Pw 220.301 I 1500
200.199 (120)	35000	I	Re 220.317 I 3000
166.216 (089)	20000	I	Os 220.375 I 1000
			Interferences for Ni (221.647)
			Ni 220.363 I 54
			Re 220.392 I 4000
			Nb 220.377 I 4
			W 220.378 I 4000
			Co 220.385 I 1200
			Nb 220.400 I 0
			Ta 220.41 I 2500
			W 220.440 I 120000

Interferences for Ni (221.647)

Line	Rel int	State	Interferences for Ni (221.647)
221.647 (452)	600000	II	W 221.601 II 50000
231.604 (446)	600000	II	V 221.603 III 1800
341.476 (99)	300000	I	Ir 221.603 I 2000
216.556 (456)	250000	II	Re 221.616 II 1000
232.003 (445)	250000	I	W 221.63 II 6000
352.454 (96)	250000	I	Ni 221.647 II 600000
361.939 (93)	200000	I	Os 221.652 7000
230.300 (446)	150000	II	Mo 221.661 II 1000
243.789 (138)	50000	II	Si 221.667 I 200000
217.467 (455)	0	II	Nb 221.67 1000
			Ir 221.705 II 1200
			Rb 221.708 II 2778
			Nb 221.723 2000
			Co 221.728 II 4000
			Pt 221.734 I 3000

Select Nickel OK

Interférence de nébulisation :

- Causes : Différences de tension de surface, viscosité, quantité sels dissous
- Effet : le rendement de nébulisation varie donc la réponse varie
- Exemples :
 - % d'acides (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HF ,...) important (> 5%)
100 ppb dans H_2SO_4 10%
 - Solutions « chargées » : concentrations importantes de Na, K, Ca, Fe,
La somme des concentrations va impacter le rendement de nébulisation
 - Eau minérale avec différentes charges en sel étalonnage avec eau ultra pur



Interférences d'atomisations

- Causes : Formation de composés moléculaires, variation état oxydation
 - Effet : rendement d'atomisation différent en fonction de l'espèce chimique
 - Exemple :
 - Soufre : différence entre S^{2-} et SO_4^{2-}
 - Iode : différence entre I et I⁻ et IO_3^- (utilisation de TMAH)
- 100 ppb de l'élément ne donne pas la même intensité en fonction de sa forme

