



IUT Robert Schuman – Département chimie
72, route du Rhin
67400 ILLKIRCH-GRAFFENSTADEN

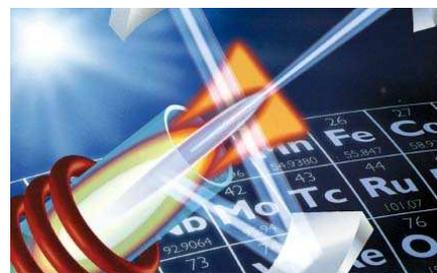
Eurofins Analyse pour l'Environnement France
5, rue d'Otterswiller
67700 SAVERNE

FUGER Denis

Mise en application de processus analytique complexe

Analyse de métaux par ICP-AES

11 avril 2011 – 17 juin 2011



[New Mexico State University]

Maitre de stage : Mme Sophie GAILLARD
Examineur principal : Mme Marie-Paule BASSEZ, Professeur

Année scolaire : 2010/2011

Abstract

Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) is a very widespread analytical technique in current laboratories. It is often used for measuring the concentration of metals in solids, liquids or gaseous samples. The aims of this training period are to develop knowledge about this useful technique and to put in practice an analysis like this one. For this purpose, this report explains on the one hand the principle of ICP-AES, and on the other hand the practical side. The latter one focuses on experiment parameters which need to be considered in order to obtain a suitable analysis and analytical standards which have to be followed to confirm a result.

This training period allowed me to learn more details on the theory of the emission spectrometry, in particular the ICP-AES and to discover the practical side of this technique. Furthermore, it was the opportunity for me to develop skills in handling and to experience a working environment.

Keywords : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, metals, solid, liquid and gaseous samples

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord M. VENTURA, responsable du laboratoire, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je voudrais remercier également Mme GAILLARD, pour m'avoir accepté au sein de son équipe, pour m'avoir encadré tout au long de mon stage et pour avoir pris le temps de lire mon rapport de stage.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe pour leur gentillesse, leurs conseils et leur disponibilité.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers Madame Marie-Paule BASSEZ, professeur de Chimie-Physique à l'université de Strasbourg, IUT Robert Schuman, pour m'avoir donné des informations concernant la rédaction de ce rapport, pour avoir examiné le rapport écrit et la soutenance orale et pour bien vouloir présenter ce rapport sur le site pédagogique et scientifique qu'elle a elle-même créé au sein de l'université (<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/>).

Abréviations

CCD : Charged Coupled Device
Dispositif à Couplage de Charges

CID : Charge Injection Device
Dispositif à Injection de Charges

CQI : Contrôle de Qualité Interne

DTC : Détecteur à Transfert de Charge

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy/Spectrometer
Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie/Spectromètre d'émission atomique
Spectrométrie d'Emission Atomique par Torche à Plasma

LD : Limite de Détection

LQ : Limite de Quantification

RSD : Relative Standard Deviation
Coefficient de variation

SBR : Signal to Background Ratio
Rapport Signal sur Bruit de fond

Les termes précédés d'un astérisque sont expliqués dans le glossaire qui se trouve à la page 26.

Les références sont indiquées dans le rapport par le nom de l'auteur entre crochets. La référence complète est classée par ordre alphabétique dans la partie « références bibliographiques » à la page 24.

Table des figures

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 1 : ORGANIGRAMME DES DEUX SITES DE EUROFINIS A SAVERNE | 4 |
| FIGURE 2 : PHOTOGRAPHIE D'UN PLASMA* D'ARGON [NEW MEXICO STATE UNIVERSITY] | 5 |
| FIGURE 3 : SCHEMA DE L'APPAREILLAGE D'UN SPECTROMETRE ICP-AES [CORNEILLAT] | 6 |
| FIGURE 4 : PHOTOGRAPHIE REPRESENTANT LE SYSTEME D'INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON [DEBEAUVAIS].. | 6 |
| FIGURE 5 : PHOTOGRAPHIE D'UNE POMPE PERISTALTIQUE A DEUX VOIES [MANUEL VARIAN]..... | 7 |
| FIGURE 6 : SCHEMA D'UN NEBULISEUR CONCENTRIQUE [MANUEL VARIAN] | 7 |
| FIGURE 7 : PHOTOGRAPHIE D'UNE CHAMBRE CYCLONIQUE [HORIBA JOBIN YVON] | 8 |
| FIGURE 8 : PHOTOGRAPHIE D'UNE CHAMBRE A ROTATION VERTICALE [HORIBA JOBIN YVON] | 8 |
| FIGURE 9 : SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTS PROCESSUS LORS DE L'ATOMISATION ET L'EXCITATION..... | 8 |
| FIGURE 10 : PHOTOGRAPHIE D'UN PLASMA* CREE DANS UNE TORCHE [DEBEAUVAIS] | 9 |
| FIGURE 11 : PHOTOGRAPHIE DU SYSTEME D'ATOMISATION ET D'EXCITATION [DEBEAUVAIS] | 9 |
| FIGURE 12 : SCHEMA REPRESENTANT LE CHEMIN EMPRUNTE PAR LES DIFFERENTS CONSTITUANTS DU PLASMA* DANS LA TORCHE [MANUEL VARIAN]..... | 9 |
| FIGURE 13 : SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTES PHASES DE LA FORMATION D'UN PLASMA* AU SEIN DE LA TORCHE (SCHEMA D'ORIGINE [RICHARD])..... | 10 |
| FIGURE 14 : SCHEMA REPRESENTANT LA VISEE LATERALE ET LA VISEE AXIALE EN ICP-AES [LOSNO]..... | 11 |
| FIGURE 15 : SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME OPTIQUE PAR DISPERSION CROISEE [DEBEAUVAIS]..... | 11 |
| FIGURE 16 : SCHEMA D'UN RESEAU EN DEUX DIMENSIONS [DESBOEUFS]..... | 11 |
| FIGURE 17 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN DETECTEUR A TUBE PHOTOMULTIPLICATEUR [CORNEILLAT] | 12 |
| FIGURE 18 : PHOTOGRAPHIE D'UN TUBE PHOTOMULTIPLICATEUR [DESBOEUFS]..... | 12 |
| FIGURE 19 : PHOTOGRAPHIE D'UNE PLAQUE CCD [DESBOEUFS]..... | 13 |
| FIGURE 20 : SPECTRE DE RAIES D'EMISSION D'UNE SOLUTION DE PLOMB A 100 MG.L ⁻¹ [DESBOEUFS] | 13 |
| FIGURE 21 : PIC DE L'ARSENIC A LA LONGUEUR D'ONDE DE 188,980 NM..... | 13 |
| FIGURE 22 : PHOTOGRAPHIE D'UN APPAREIL ICP-AES VISTA PRO DE LA SOCIETE VARIAN | 14 |
| FIGURE 23 : PIC PRESENTANT UNE INTERFERENCE SPECTRALE | 17 |
| FIGURE 24 : EXEMPLE DE COURBE D'ETALONNAGE POUR LE CR POUR LA RAIE A 267,716 NM POUR LES ECHANTILLONS ACIDIFIES A L'EAU REGALE | 18 |
| FIGURE 25 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'EXCITATION ET DE L'EMISSION [MANUEL VARIAN]..... | 28 |
| FIGURE 26 : TABLEAU DES CONCENTRATIONS EN DIFFERENTS ELEMENTS DANS LES STANDARDS D'ECHANTILLONS ACIDIFIES A L'EAU REGALE | 31 |
| FIGURE 27 : TABLEAU DES CONCENTRATIONS EN DIFFERENTS ELEMENTS DANS LES STANDARDS D'ECHANTILLONS ACIDIFIES A L'ACIDE NITRIQUE | 32 |
| FIGURE 28 : TABLEAU DES CONCENTRATIONS EN DIFFERENTS ELEMENTS DANS LES STANDARDS D'ECHANTILLONS ACIDIFIES A L'ACIDE FLUORHYDRIQUE | 33 |
| FIGURE 29 : TABLEAU INDIQUANT LES RAIES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS ACIDIFIES A L'EAU REGALE, AINSI QUE LES LIMITES DE QUANTIFICATION ET LA CONCENTRATION EN ETALON MAXIMAL POUR CHAQUE RAIE... | 34 |
| FIGURE 30 : TABLEAU INDIQUANT LES RAIES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS ACIDIFIES A L'ACIDE NITRIQUE, AINSI QUE LES LIMITES DE QUANTIFICATION ET LA CONCENTRATION EN ETALON MAXIMAL POUR CHAQUE RAIE... | 35 |
| FIGURE 31 : TABLEAU INDIQUANT LES RAIES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS ACIDIFIES A L'ACIDE FLUORHYDRIQUE, AINSI QUE LES LIMITES DE QUANTIFICATION ET LA CONCENTRATION EN ETALON MAXIMAL POUR CHAQUE RAIE | 36 |

Sommaire

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. | INTRODUCTION..... | 1 |
| 2. | PRESENTATION DE L'ENTREPRISE..... | 2 |
| 2.1. | HISTORIQUE | 2 |
| 2.2. | PRESENTATION DU DEPARTEMENT ENVIRONNEMENT D'EUROFINS ANALYSE POUR L'ENVIRONNEMENT | 3 |
| 3. | DESCRIPTIF DES TRAVAUX | 5 |
| 3.1. | PRINCIPE DE L'ICP-AES | 5 |
| 3.1.1. | <i>La source</i> | 5 |
| 3.1.2. | <i>Composition d'un spectromètre ICP-AES</i> | 5 |
| 3.1.2.1. | Le système d'introduction de l'échantillon | 6 |
| 3.1.2.2. | Le système d'atomisation et d'excitation | 8 |
| 3.1.2.3. | Le système optique..... | 11 |
| 3.1.2.4. | Le système de détection..... | 12 |
| 3.1.3. | <i>Spectre d'émission atomique</i> | 13 |
| 3.2. | PRESENTATION DE L'ICP-AES UTILISE | 13 |
| 3.3. | MISE EN PRATIQUE D'UNE ANALYSE EN ICP-AES..... | 15 |
| 3.3.1. | <i>Vérification du bon fonctionnement de l'ICP-AES</i> | 15 |
| 3.3.2. | <i>Préparation d'une séquence d'échantillons</i> | 15 |
| 3.3.2.1. | Préparation d'une séquence d'échantillons acidifiés à l'eau régale | 15 |
| 3.3.2.2. | Préparation d'une séquence d'échantillons acidifiés à l'acide nitrique..... | 16 |
| 3.3.2.3. | Préparation d'une séquence d'échantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique | 16 |
| 3.3.3. | <i>Mesure des séries analytiques</i> | 16 |
| 3.3.4. | <i>Mesure du signal en ICP-AES</i> | 16 |
| 3.3.4.1. | Le problème des interférences | 16 |
| 3.3.4.2. | Choix des raies d'analyses..... | 17 |
| 3.3.4.3. | Mesure de la concentration..... | 17 |
| 3.3.5. | <i>Acceptation d'un résultat</i> | 19 |
| 3.3.6. | <i>Expression des résultats des solides et des filtres</i> | 19 |
| 3.3.6.1. | Expression des résultats des solides..... | 19 |
| 3.3.6.2. | L'expression des résultats des filtres | 20 |
| 3.3.7. | <i>Exemples de résultats</i> | 20 |
| 3.3.7.1. | Exemple d'un sol..... | 20 |
| 3.3.7.2. | Exemple d'un échantillon gazeux préparé par filtre | 21 |
| 3.3.8. | <i>Entretien et maintenance de l'ICP-AES</i> | 21 |
| 4. | CONCLUSION | 22 |
| 5. | BILAN PERSONNEL | 23 |
| 6. | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 24 |
| 7. | GLOSSAIRE | 26 |
| 8. | ANNEXES..... | 27 |

1. Introduction

J'ai effectué un stage de dix semaines du 11 avril 2011 au 17 juin 2011 dans le laboratoire Eurofins Analyse pour l'environnement situé à Saverne. Ce stage s'inscrit dans la formation de DUT chimie que j'entreprends actuellement.

J'ai été intégré dans l'équipe « métaux » au sein du service micropolluants inorganiques (MPI). Mon sujet de stage consiste à la mise en pratique d'un processus analytique complexe très utilisé dans les laboratoires d'analyses environnement : l'analyse de métaux par spectrométrie d'émission atomique par plasma* à couplage inductif (ICP-AES).

L'ICP-AES est une technique basée sur le couplage d'une torche à plasma* et d'un spectromètre d'émission atomique. C'est une technique d'analyse qui est de plus en plus répandue dans les laboratoires d'analyses. Elle tend à remplacer les spectromètres d'absorption atomique. Elle est utilisée pour la détermination de la composition chimique élémentaire d'un élément.

Les métaux sont présents de façon naturelle dans les sols, eaux et gaz. Par exemple, les origines des métaux dans les sols sont en majeure partie l'altération de la roche mère du sous-sol, mais aussi le stockage de déchets industriels et urbains, les pratiques agricoles et les pollutions dues à des retombées atmosphériques. [JEANNOT, LEMIERE, CHIRON]

Les objectifs de ce stage sont d'une part d'acquérir des connaissances fondamentales sur le principe d'une analyse en ICP-AES, et d'autre part d'étudier la mise en pratique dans l'industrie d'une telle technique.

En premier lieu, je débiterai ce rapport par la présentation de l'entreprise. En second lieu, le descriptif des travaux qui suit sera divisé en trois parties. D'abord, une première partie dans laquelle je définirai le principe de l'ICP-AES. Ensuite, dans la seconde partie, je présenterai les caractéristiques du spectromètre utilisé. Enfin, j'aborderai la mise en œuvre pour réaliser une analyse dans de bonnes conditions et les conditions analytiques à respecter pour s'assurer de la fiabilité d'un résultat. En troisième lieu, la conclusion de la mise en œuvre d'une analyse par ICP-AES sera abordée avant de terminer ce rapport sur mon bilan personnel de ce stage.

2. Présentation de l'entreprise

Eurofins est une société spécialisée dans l'agroalimentaire, la pharmacie et l'environnement. Elle fut créée à Nantes en 1987 par Gilles Martin en rachetant à l'université de Nantes les droits de propriété de la technologie SNIF-NMR, une méthode d'analyse brevetée permettant de vérifier l'origine et la pureté de nombreux aliments et boissons, dans les cas où les méthodes d'analyses traditionnelles ne réussissent pas à détecter les contrefaçons sophistiquées.

Le Groupe compte actuellement 150 laboratoires dans le monde, emploie 9.000 personnes et propose 40.000 méthodes analytiques à ses clients. Eurofins Scientific est le leader mondial dans son domaine. L'achat du groupe Lancaster aux Etats-Unis en 2011 renforce considérablement sa position de n°1 mondial. [EUROFINS]

2.1. Historique

En 1989, Pierre MULLER crée le LEM (Laboratoire d'Etude des Matériaux) au Parc d'Innovation à Illkirch. Ce laboratoire est spécialisé dans l'analyse de l'amiante, de la silice, du plomb, des poussières, des pierres, des granulats, du ciment et du béton mais aussi des métaux et des polymères.

En 1997, LEM Matériaux s'installe à Saverne et se diversifie notamment par l'application de ses protocoles d'analyses à l'environnement. Pierre MULLER crée également l'IFRA (Institut Français de Recherche Analytique) Agroalimentaire à Illkirch spécialisé dans l'analyse de produits agroalimentaires et pharmaceutiques et regroupant trois départements : microbiologie, biologie moléculaire et physico-chimie.

En 1999 est créée le LEM Environnement à Saverne, spécialiste de l'analyse des eaux naturelles et résiduaires, des sols et des déchets, des boues, de la qualité de l'air (métaux, pesticides, indices globaux de pollution, dioxines et furanes).

Le groupe LEM est créé en 2000 et comprend les sociétés LEM Matériaux, IFRA et LEM Environnement. Il intègre la société parisienne INDERA spécialisée dans l'analyse des eaux, des boues et des sols.

En 2002, LEM entre dans le groupe GINGER, un groupe d'ingénierie intervenant dans la construction, l'environnement et les nouvelles technologies.

Le groupe LEM devient LEM Laboratoires en 2004.

En juillet 2005, les laboratoires LEM sont rachetés par Eurofins Scientific.

En mai 2006 a lieu une réorganisation juridique et opérationnelle par unité d'affaire adaptée aux différents secteurs d'activité du marché de l'analyse. De ce fait, les activités analytiques des matériaux, fibres et poussières et monuments historiques sont regroupées sous une nouvelle entité juridique appelée Eurofins LEM S.A.S. Les prestations analytiques de l'environnement sont placées sous l'appellation Eurofins Analyse pour l'environnement.

En juillet 2006, Eurofins Analyse pour l'environnement déménage dans de nouveaux locaux à Saverne.

2.2. Présentation du département environnement d'Eurofins Analyse pour l'environnement

Le département Environnement se consacre sur l'analyse des solides (sols, sédiments), des eaux (naturelles, résiduaire) et de l'air (ambiant, à l'émission, lieux de travail). Il compte une centaine de personnes, dont environ 80 techniciens. Le laboratoire est accrédité par le Coffrac.

Il est divisé en dix services :

- Silice
- Métaux
- Volatils
- Extractibles
- Analyses Immédiates (AI)
- Indice de pollution (IP)
- Chromatographie en phase gaz / détecteur à ionisation de flamme (GC/FID)
- Prépa Eau - Extraction
- Minéralisation*
- Prépa Sol

L'organigramme des deux sites de Saverne est visible dans la figure 1.

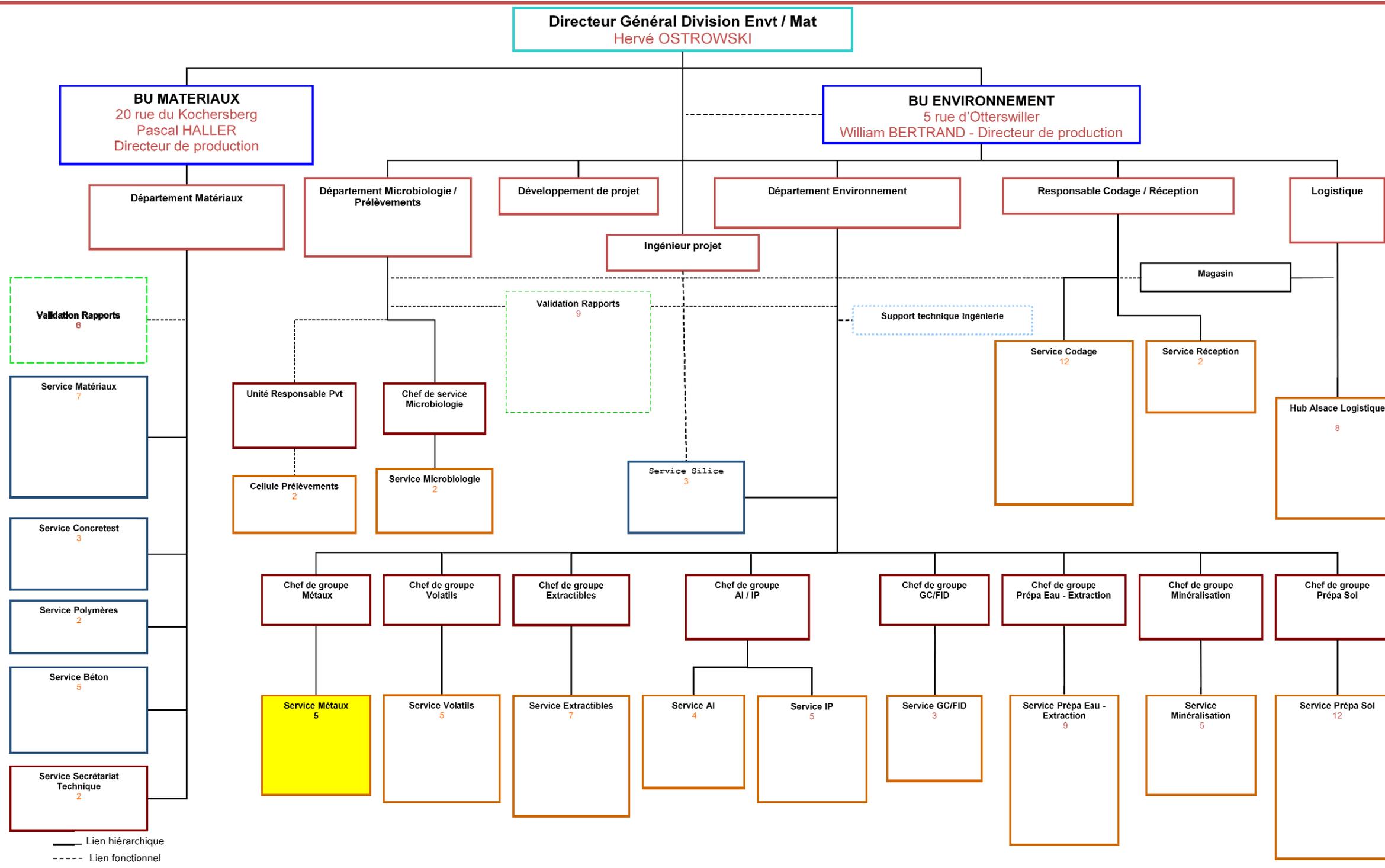


Figure 1 : Organigramme des deux sites de Eurofins à Saverne

Le nombre inscrit dans les cases correspond au nombre de personnes travaillant dans le service. La case en jaune correspond au service dans lequel j'ai été intégré.
AI : Analyses Immédiates GC/FID : Chromatographie en phase gaz / détecteur à ionisation de flamme

3. Descriptif des travaux

L'analyse de métaux par ICP-AES repose sur la spectrométrie d'émission atomique. Il est nécessaire de connaître le principe de l'émission atomique pour comprendre le fonctionnement d'un ICP-AES. Le principe de l'émission atomique est expliqué dans l'annexe I à la page 28.

3.1. Principe de l'ICP-AES

3.1.1. La source

La source utilisée en ICP-AES est un plasma* généré par couplage inductif. Un plasma* est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé. Il est constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). La génération du plasma* est expliquée dans le paragraphe 3.1.2.2.. Le plasma* le plus utilisé est le plasma* d'argon car l'argon ne se recombine pas avec les espèces chimiques d'une façon stable et possède un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions. De plus, il s'agit d'un gaz rare, il est ainsi difficile à ioniser et peut atteindre une température de plasma* très élevée (de l'ordre de 10 000 K). En outre, l'argon possède l'avantage d'être un des gaz les plus présents sur Terre. L'hélium pourrait être utilisé, mais possède l'inconvénient d'être cher.

Un plasma* d'argon (voir figure 2) est ainsi constitué d'atomes d'argon, d'ions argon Ar^+ et d'électrons. L'inconvénient de l'argon est que celui-ci a une mauvaise conductibilité thermique, il est donc nécessaire d'avoir une bonne optimisation des paramètres pour permettre d'avoir des conditions très proches entre les mesures des différents échantillons, en particulier au niveau de la température. [DESBOEUF]



Figure 2 : Photographie d'un plasma* d'argon [New Mexico State University]

3.1.2. Composition d'un spectromètre ICP-AES

Un spectromètre ICP peut être divisé en quatre parties :

- le système d'introduction de l'échantillon ;
- le système d'atomisation et d'excitation ;
- le système optique ;
- le système de détection.

L'ensemble de la composition d'un spectromètre ICP-AES est visible sur la figure 3.

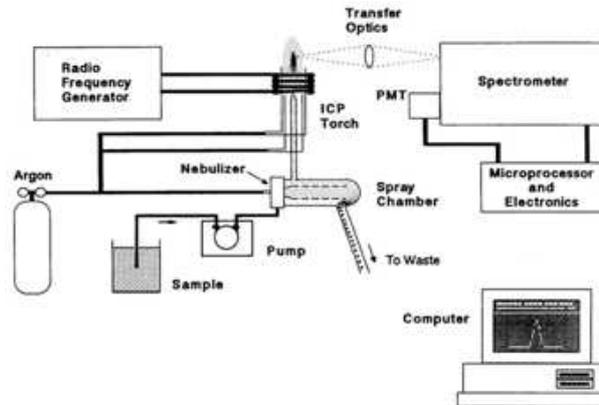


Figure 3 : Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES (ici en visée radiale) [CORNEILLAT]

3.1.2.1. Le système d'introduction de l'échantillon

Une étape de préparation de l'échantillon est nécessaire en amont d'une analyse en ICP-AES. Cette étape est décrite dans l'annexe II à la page 29.

Le système d'introduction de l'échantillon est constitué d'une pompe péristaltique, d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation (voir figure 4).

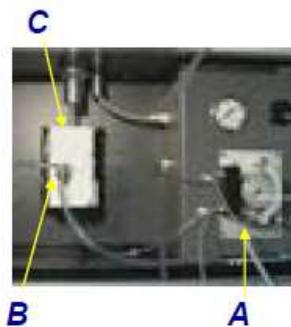


Figure 4 : Photographie représentant le système d'introduction de l'échantillon [DEBEAUVAIS]

A : pompe péristaltique B : nébuliseur C : chambre de nébulisation

Tout d'abord, un volume d'échantillon est prélevé à l'aide d'une sonde. Ce volume d'échantillon est ensuite entraîné vers une pompe péristaltique (voir figure 5) afin de permettre un entraînement de l'échantillon dans le système d'introduction à un débit constant. La caractéristique principale des pompes de ce type est l'affranchissement de la viscosité des solutions. Cette pompe peut utiliser deux ou trois voies. La première voie permet le transfert de l'échantillon. La deuxième voie sert à retirer l'excès de liquide dans la chambre de nébulisation. La troisième voie peut servir à insérer un étalon interne.

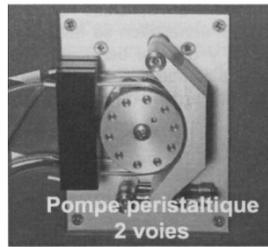


Figure 5 : Photographie d'une pompe péristaltique à deux voies [Manuel VARIAN]

Mais avant d'être excité, l'échantillon doit subir au préalable deux étapes : la génération d'un aérosol* et la sélection des gouttes formant l'aérosol*.

La génération d'un aérosol* consiste à mettre en suspension les particules liquides de l'échantillon dans le plasma* pour former un nuage de particules très fines. Cette étape est réalisée au sein d'un nébuliseur. Les nébuliseurs sont classés en deux catégories : les nébuliseurs pneumatiques (ex : Flux croisé, concentriques (voir figure 6), flux parallèles) et les nébuliseurs ultrasoniques. La différence entre ces deux grands types de nébuliseurs repose sur la création de l'aérosol*. En effet, l'aérosol* est formé à partir de l'interaction gaz-liquide en utilisant l'énergie du débit de gaz dans le cas d'un nébuliseur pneumatique, tandis qu'il est formé grâce à une surface vibrante par action d'ultra-sons pour les nébuliseurs ultrasoniques. Les nébuliseurs sont désignés en fonction des différents paramètres d'analyses. Prenons l'exemple de *AR30-07-FSS2* : ce nom signifie que le nébuliseur opère avec de l'argon (*AR*), que la pression nominale d'argon est de 30 psig (*30*), que le débit d'argon à la pression nominale est de 7 L.min⁻¹ (*07*), et que le modèle utilisé est un Seaspray (*FSS*) pour un débit de 2 mL.min⁻¹ (*2*). [DESBOEUFS] [Manuel VARIAN]

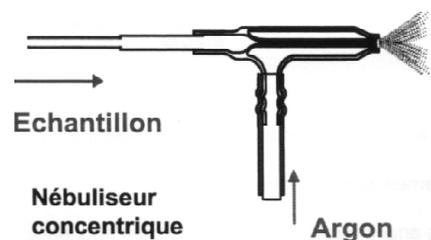


Figure 6 : Schéma d'un nébuliseur concentrique [Manuel VARIAN]

Par la suite, la sélection des gouttes formant l'aérosol* est réalisée dans la chambre de nébulisation. Le rôle de cette dernière est de condenser les grosses gouttes pour permettre un écoulement laminaire des gouttes les plus fines. La séparation des grosses gouttes des plus fines est effectuée par sédimentation (chute des plus grosses gouttes), par impact (le rayon de virage est plus grand pour les plus grosses gouttes) et par combinaison de ces deux phénomènes. Il existe deux types de chambre de nébulisation : la chambre cyclonique et la chambre à rotation verticale (voir figures 7 et 8). De part la forme de ces chambres, les fines gouttelettes et le gaz vecteur sont dirigés vers la torche par le haut de la chambre, tandis que les grosses gouttelettes sont dirigées vers le bas de la chambre et sont drainées sous forme liquide. Le liquide est retiré par l'intermédiaire d'un tube de drainage étanche qui met en œuvre la pression hydrostatique pour maintenir une surpression dans la chambre. Le liquide est drainé de façon constante pour éviter les variations de pression dans la chambre, qui entraînerait une variation du signal. L'intérêt de réaliser une homogénéité des tailles des gouttes est d'éviter une modification de la température du plasma*, ce qui fausserait les résultats. Seules les

gouttelettes de diamètre inférieur à 10 µm passent dans le plasma*. Ainsi, seulement 1 % de la solution aspirée passe dans le plasma*. [HORIBA JOBIN YVON] [DESBOEUF]



Figure 7 : Photographie d'une chambre cyclonique [HORIBA JOBIN YVON]



Figure 8 : Photographie d'une chambre à rotation verticale [HORIBA JOBIN YVON]

Le système d'introduction de l'échantillon est important à considérer car c'est cette partie qui peut être responsable de difficultés pour l'analyse telles que la source de fluctuations, la source de dérives et des interférences. En effet, la viscosité, la tension superficielle, la vitesse du gaz de nébulisation et le type de nébuliseur ont une influence sur l'efficacité de la nébulisation. [HORIBA JOBIN YVON]

3.1.2.2. Le système d'atomisation et d'excitation

Le système d'excitation représente tous les phénomènes se produisant dans le plasma*. Le nébulisat, obtenu après nébulisation de l'échantillon, subit différents processus (désolvatation, vaporisation, atomisation et éventuellement ionisation) avant l'excitation des atomes ou des ions de l'échantillon (voir figure 9).

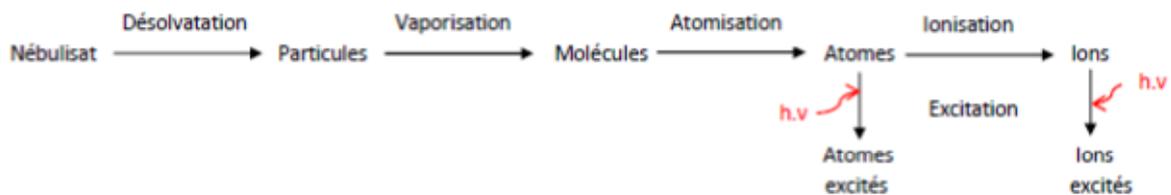


Figure 9 : Schéma représentant les différents processus lors de l'atomisation et l'excitation

Lors de la collision d'une particule et d'un atome pendant l'atomisation et l'ionisation, trois processus peuvent se produire :

- excitation : $Ar + M \rightarrow Ar + M^*$ ou $Ar^+ + M \rightarrow Ar^+ + M^*$;
- ionisation : $Ar + M \rightarrow Ar + M^{+*} + e^-$ ou $Ar^+ + M \rightarrow Ar^+ + M^{+*} + e^-$;
- transfert de charge : $Ar^+ + M \rightarrow Ar + M^+$.

L'excitation et l'ionisation se produit à haute vitesse de collision, de ce fait dans la partie la plus chaude du plasma*, tandis que le transfert de charge a lieu à faible vitesse, de ce fait dans la partie la moins chaude du plasma*.

Le système d'excitation est composé de trois tubes concentriques souvent appelé torche et d'une bobine d'induction (voir figures 10, 11 et 12).

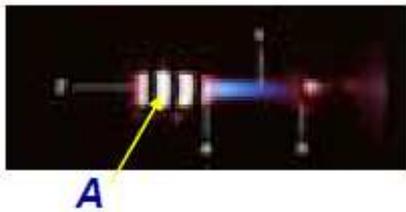


Figure 10 : Photographie d'un plasma* créé dans une torche [DEBEAUVAIS]

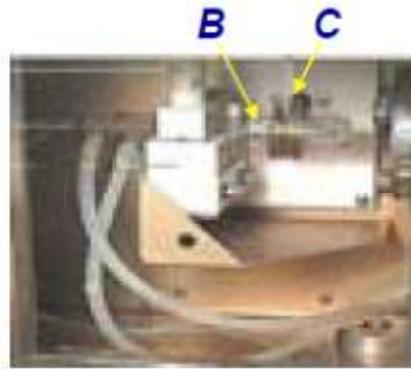


Figure 11 : Photographie du système d'atomisation et d'excitation [DEBEAUVAIS]

A : Plasma* B : Torche C : Bobine d'induction

Le tube central, appelé aussi tube de nébulisation et correspondant à l'injecteur, permet l'introduction de l'échantillon transporté par le flux de gaz avec un débit d'environ $0,5 \text{ L.min}^{-1}$. Le tube auxiliaire quant à lui permet d'accélérer le gaz servant à créer le plasma* et à le renouveler, qui a pour conséquence d'éviter les dépôts de sels dissous et d'augmenter la séparation entre le plasma* et la torche afin d'éviter que cette dernière ne fonde sous l'effet de la température du plasma*, ainsi que d'abaisser la température à l'extrémité du tube injecteur. Le débit peut aller de $0,75$ à $2,25 \text{ L.min}^{-1}$, il dépend du solvant utilisé et de la concentration en sels dissous. Entre le tube extérieur et le tube intermédiaire est introduit le gaz plasmagène qui crée le plasma* qui circule avec un débit allant de 12 à 25 L.min^{-1} . Le tube plasma* a pour rôle de confiner et isoler électriquement le plasma*. Ce tube permet d'entretenir le plasma* tout en refroidissant le tube extérieur. [Manuel VARIAN]

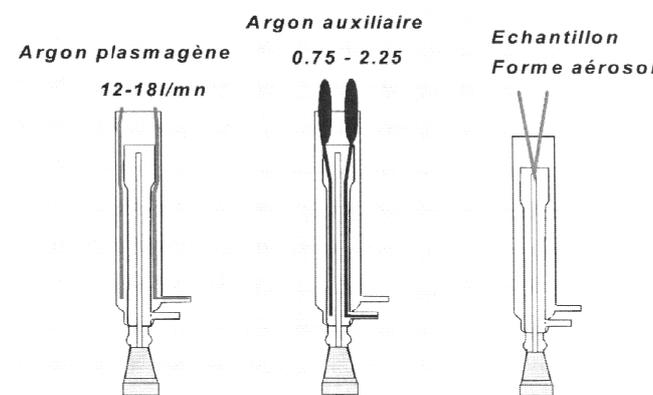


Figure 12 : Schéma représentant le chemin emprunté par les différents constituants du plasma* dans la torche [Manuel VARIAN]

L'ionisation du gaz est réalisée à partir d'une énergie sous forme d'un champ magnétique. Ce champ hautes fréquences, d'une puissance comprise entre $0,8$ et $1,5 \text{ kW}$, est produit à partir d'un inducteur (bobine). La puissance doit être parfaitement stable afin d'éviter toute dérive et le générateur doit être suffisamment souple pour s'accommoder aux différentes charges liées à la matrice*. Ce champ magnétique permet également de maintenir le plasma*. Ainsi, le chauffage est assuré par induction. Ce gaz ionisé transmet ensuite une partie de cette énergie à l'échantillon pour l'atomiser, l'exciter, et éventuellement l'ioniser et exciter les ions produits. [Manuel VARIAN]

Mais comment le plasma* est –il créé au sein de la torche ? Ce processus est résumé dans la figure 13.

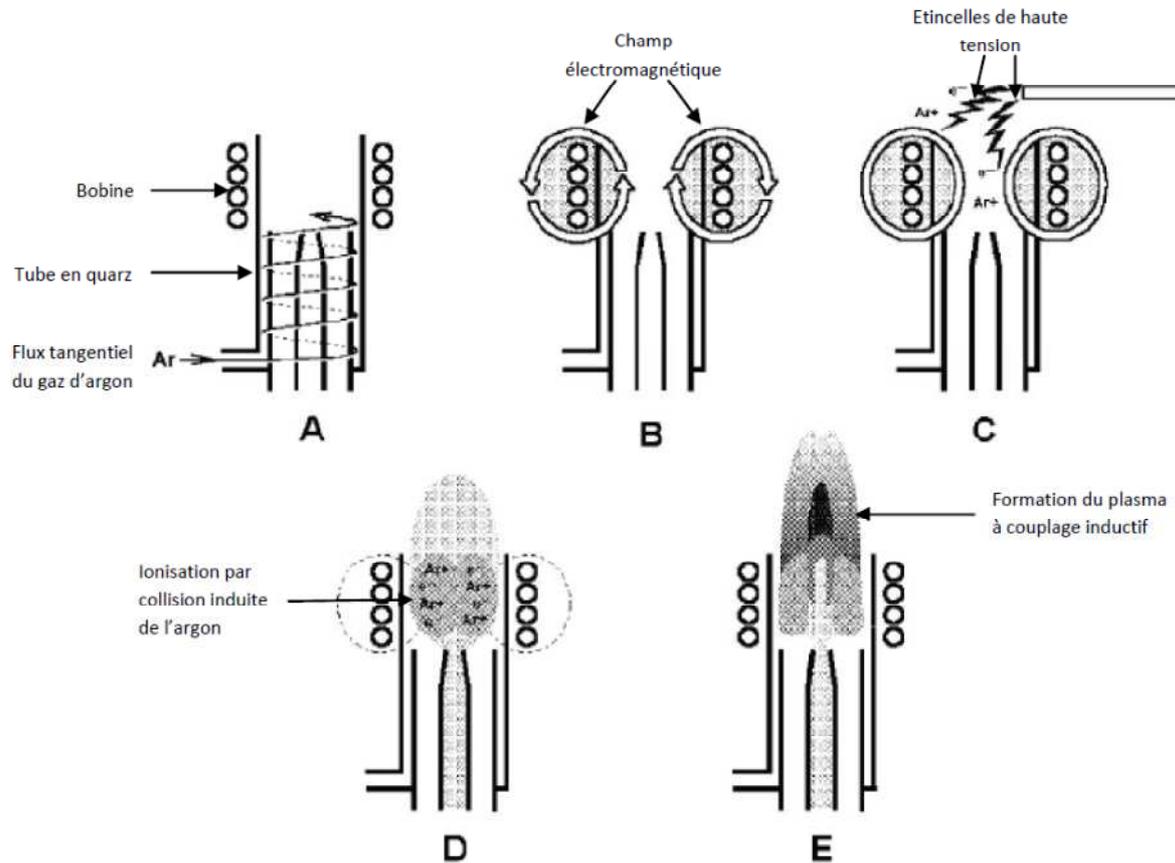


Figure 13 : Schéma représentant les différentes phases de la formation d'un plasma* au sein de la torche (schéma d'origine [RICHARD])

Un flux d'argon continu traverse les tubes en quartz en formant des tourbillons (voir schéma A sur la figure 13). La bobine d'induction entoure l'extrémité des tubes deux ou trois fois. Les lignes de force du champ magnétique créé par la bobine suivent l'axe de la bobine dans le tube et forment des ellipses à l'extérieur du tube (voir schéma B sur la figure 13). Une décharge électrique est créée un court instant, ce qui permet l'introduction d'électrons libres au sein du gaz (voir schéma C sur la figure 13). Les électrons accélérés par le champ magnétique entrent en collision avec des atomes d'argon et les ionisent (voir schéma D sur la figure 13). Lors de l'ionisation, un nouvel électron est libéré. Ce processus continu jusqu'à ce que l'équilibre entre l'ionisation de l'argon et la recombinaison des électrons avec des ions d'argon soit atteint : $Ar + e^- \rightleftharpoons Ar^+ + 2e^-$. Il en résulte la formation du plasma* sur le haut de la torche suite aux collisions de ces différentes espèces (voir schéma E sur la figure 13). Il est nécessaire d'attendre au moins 20 minutes après la formation du plasma* avant de réaliser la première mesure pour que le système soit stabilisé. [d'après RICHARD]

Il y a deux manières différentes d'observer les signaux émis par un plasma* : par visée radiale (ou latérale) ou par visée axiale (voir figure 14). La différence entre ces deux visées repose sur la position du système optique par rapport à l'axe du plasma*. On parle de visée radiale lorsque l'axe du plasma* et l'axe d'observation sont perpendiculaires et de visée axiale lorsque ceux-ci sont superposés. L'intérêt de ces configurations est de supprimer la zone de refroidissement du plasma*

pour limiter les recombinaisons et d'orienter les photons au maximum vers le spectrophotomètre. En visée axiale, la queue du plasma* est déplacée de l'axe d'observation par un flux d'air et par aspiration à l'aide d'une hotte d'extraction.

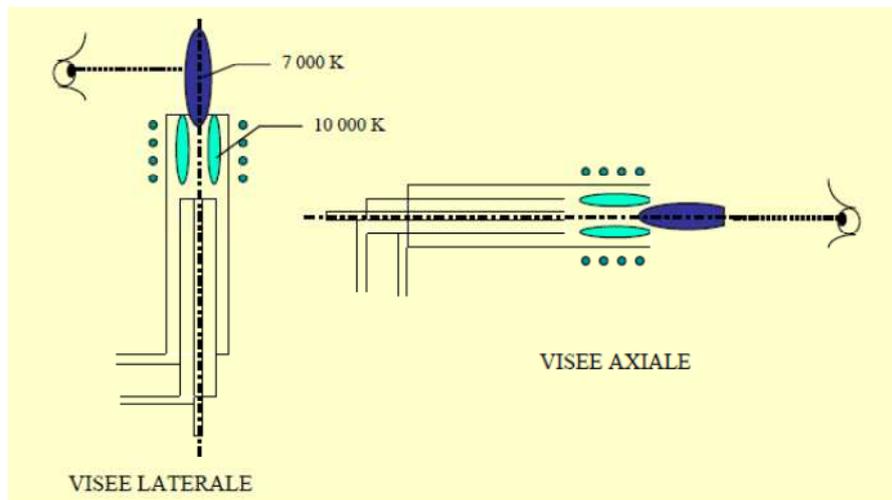


Figure 14 : Schéma représentant la visée latérale et la visée axiale en ICP-AES [LOSNO]

3.1.2.3. Le système optique

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

Le système de dispersion croisée est composé d'un réseau, d'un prisme en fluorure de calcium (CaF_2) et d'un miroir (voir figures 15 et 16). La combinaison du réseau et du prisme permet l'étalement du spectre en deux dimensions. L'image est par la suite focalisée par le miroir et renvoyée sur le détecteur.

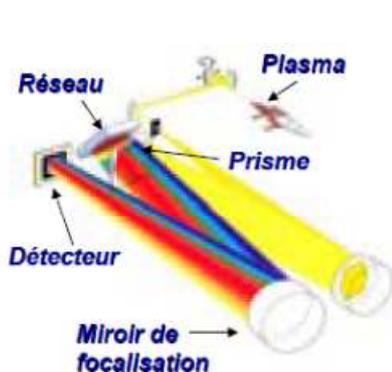


Figure 15 : Schéma de principe du système optique par dispersion croisée [DEBEAUVAIS]

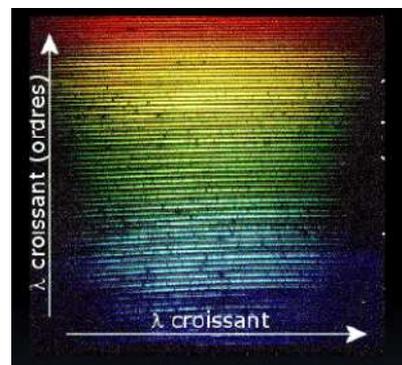


Figure 16 : Schéma d'un réseau en deux dimensions [DESBOEUF]

3.1.2.4. Le système de détection

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

Un tube photomultiplicateur (voir figures 17 et 18) est composé d'une photocathode, de dynodes et d'une anode. Les photons émis lors de l'émission frappent la photocathode. Des électrons sont créés suite au processus de l'effet photoélectrique. Ces électrons rencontrent des dynodes. Le nombre d'électrons est alors fortement augmenté, avant de rencontrer une anode. Il y a amplification du courant électrique. Ce détecteur nécessite l'association avec un monochromateur à réseau plan ou concave. Ce détecteur possède l'avantage d'atteindre un seuil de détection très bas et d'obtenir une très large gamme spectrale. Par contre, son coût peut devenir très important lorsque celui-ci présente plusieurs photomultiplicateurs. [d'après CORNEILLAT]

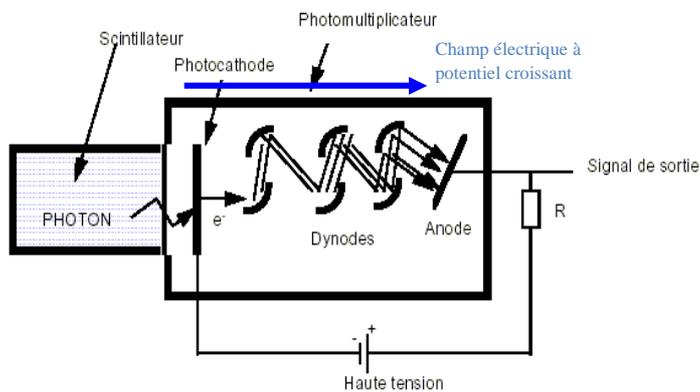


Figure 17 : Schéma de principe d'un détecteur à tube photomultiplicateur [CORNEILLAT]



Figure 18 : Photographie d'un tube photomultiplicateur [DESBOEUF]

Le détecteur à dispositif à transfert de charge (DTC) se compose d'une plaque en silicium dopé composée de pixels photosensibles. Ces pixels ont une taille comprise entre 10 et 30 μm et sont disposés en matrice ou en barrette. Elles permettent la conversion des photons incidents en électrons. Les premiers détecteurs DTC en ICP-AES sont apparus au début des années 1990. Les photons émis lors de l'émission d'un élément interagissent avec des atomes de silicium afin de créer des paires électron-trou (départ d'un électron de valence de l'atome de silicium) selon l'effet photoélectrique. Une tension électrique est appliquée aux bornes de chaque pixel, ce qui entraîne un déplacement des charges électriques vers une zone de stockage où elles sont enregistrées pendant une certaine durée, qui correspond au temps d'intégration. Chaque zone de stockage est ensuite dirigée vers un registre de lecture. On distingue deux types de DTC : les CID et les CCD (voir figure 19). La différence entre ces deux détecteurs repose sur la réalisation de la lecture. En CID, la lecture est réalisée individuellement pour chaque pixel, alors que la lecture en CCD est réalisée en fin d'acquisition pour l'ensemble des pixels. L'intensité du signal est mesurée en coups par seconde. Les DTC sont associés avec un système optique à dispersion croisée. Ils présentent l'avantage de pouvoir réaliser une analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments avec un faible bruit de lecture. [CORNEILLAT, BIENVENU]

Les DTC reposent sur une détection multi-canal, c'est-à-dire analyse de plusieurs raies, contrairement au détecteur mono-canal (photomultiplicateur) qui repose sur une seule raie. L'avantage du multi-canal est ainsi d'éviter la déduction d'une concentration à partir d'une raie qui présenterait une interférence.

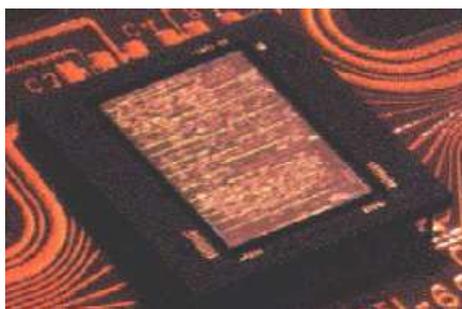


Figure 19 : Photographie d'une plaque CCD [DESBOEUFs]

3.1.3. Spectre d'émission atomique

Selon la quantité d'énergie fournie par le plasma* (plasma d'argon : 15,6 eV) et selon l'énergie d'ionisation de l'élément, des transitions atomiques et éventuellement des transitions ioniques, si l'énergie d'ionisation n'est pas trop élevée, peuvent être observées sur le spectre de raies d'émission de l'échantillon (voir figures 20 et 21). Ce dernier est spécifique à chaque élément et dépend de la température de la source. Suivant l'espèce qui est excitée, les raies sont appelées raie I lorsque l'émission provient d'un atome, raie II lorsque l'émission provient d'un ion une fois ionisé et raie III lorsque l'émission provient d'un ion deux fois ionisé. Les raies III sont peu observées en ICP-AES. [MOUTTE, DESBOEUFs]

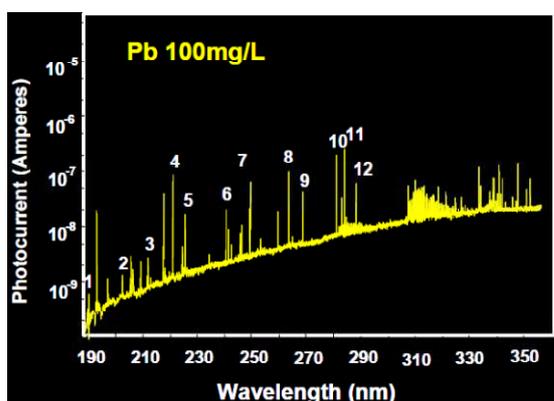


Figure 20 : Spectre de raies d'émission d'une solution de plomb à 100 mg.L⁻¹ [DESBOEUFs]

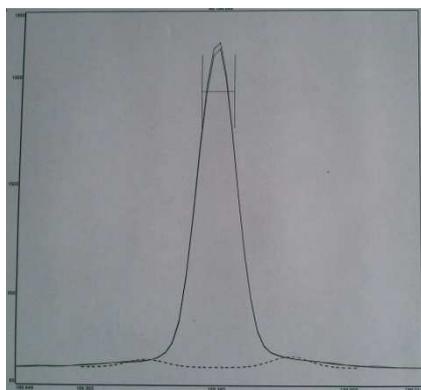


Figure 21 : Pic de l'arsenic à la longueur d'onde de 188,980 nm

3.2. Présentation de l'ICP-AES utilisé

Le laboratoire dispose de deux appareils ICP-AES Vista Pro du fournisseur Varian (à présent Agilent Technologies) (voir figure 22), de deux spectromètres ICP à détection par spectrométrie de masse (ICP-MS) et de deux spectromètres de fluorescence atomique (SFA). La capacité d'analyse en ICP-AES est de 400 échantillons par jour. Le délai d'analyse moyen est de 5 jours.



Figure 22 : Photographie d'un appareil ICP-AES Vista Pro de la société Varian

Les métaux recherchés sont au nombre de 34 : l'Argent (Ag), l'Aluminium (Al), l'Arsenic (As), le Bore (B), le Baryum (Ba), le Béryllium (Be), le Bismuth (Bi), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), le Cobalt (Co), le Chrome (Cr), le Cuivre (Cu), le Fer (Fe), le Potassium (K), le Lithium (Li), le Magnésium (Mg), le Manganèse (Mn), le Molybdène (Mo), le Sodium (Na), le Nickel (Ni), le Phosphore (P), le Plomb (Pb), le Soufre (S), l'Antimoine (Sb), le Sélénium (Se), le Silicium (Si), l'Etain (Sn), le Strontium (Sr), le Titane (Ti), le Thallium (Tl), le Vanadium (V), le Tungstène (W), le Zinc (Zn) et le Zirconium (Zr). Le mercure (Hg) n'est pas analysé en ICP-AES, mais par spectrométrie de fluorescence atomique car cette dernière est plus sensible pour le mercure qu'en ICP-AES. Les concentrations calculées en ICP-AES sont de l'ordre du mg.L^{-1} pour l'ICP-AES tandis qu'elle est de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ICP-MS. Les limites de quantification en ICP-AES sont de 0,005 à 2 mg.L^{-1} pour les eaux, de 1 à 50 mg.kg^{-1} pour les solides et de 0,25 à $50 \mu\text{g}/\text{filtre}$ ou de 0,005 à 1 mg.L^{-1} pour l'air.

L'ICP-AES Vista Pro utilisé est composé d'une pompe péristaltique à deux voies, d'un nébuliseur concentrique de type K low flow et d'une chambre cyclonique en verre. La torche utilisée est une torche monobloc coudée. L'injecteur est en quartz-borosilicaté pour les échantillons acidifiés à l'eau régale ou à l'acide nitrique et en alumine pour les échantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique. La torche est en position horizontale avec visée axiale. Le système optique est un système à dispersion croisée. Le polychromateur est constitué d'un réseau échelle à 95 traits/mm et d'un prisme en fluorure de calcium pour permettre une dispersion croisée du faisceau lumineux. Le détecteur est un dispositif à transfert de charges de type CCD. Il contient environ 70 000 pixels répartis suivant une série de segments parallèles et inclinés, correspondant aux différents ordres de diffraction. Ce détecteur permet de couvrir un domaine spectral compris entre 167 et 785 nm, ce qui donne accès à la presque totalité des raies d'émission utilisées en spectrométrie atomique.

Les conditions opératoires dans des conditions habituelles sont les suivantes :

- débit du gaz auxiliaire : $1,5 \text{ L.min}^{-1}$
- temps de lecture global de tous les éléments : 5 s
- pression à l'intérieur du nébuliseur : 180-220 kPa
- débit du nébulisat dans le nébuliseur : $0,6\text{-}0,8 \text{ L.min}^{-1}$
- puissance du générateur hautes fréquences : 1,2-1,3 kW
- débit du plasma* : $15,0 \text{ L.min}^{-1}$
- Volume d'échantillon prélevé : 4 mL

Les échantillons sont placés sous le passeur dans des tubes polypropylènes. Chaque échantillon est lu trois fois. La valeur moyenne est ensuite prise. La durée d'analyse d'un échantillon est d'environ trois minutes. La solution de rinçage est une solution d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique à 5 %, sauf pour les échantillons acidifiés à l'eau régale pour lesquels la solution de rinçage est une solution d'acide fluorhydrique à 5 %.

Le logiciel utilisé pour le traitement des données est ICP Expert.

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

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

Il est nécessaire de vérifier le bon fonctionnement du spectromètre avant de réaliser une mesure. Deux tests sont effectués quotidiennement afin de vérifier l'état de l'appareil et d'éviter tout dysfonctionnement. Ces tests s'effectuent avec deux solutions distinctes. La première solution est la solution Vista Cal. Elle est composée des éléments Al, As, K, Ba, Cd, Cr, Co, Pb, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Sr et Zn à une concentration de 50 mg.L⁻¹ et de K à la concentration de 500 mg. L⁻¹. Le rôle de cette première solution est de contrôler l'alignement de la torche. Un mauvais alignement peut engendrer des dégradations dans les performances analytiques et causer des dommages aux tubes. La seconde solution est la solution de Vista Diag. Elle est composée des éléments Ba, Zn et Mg à la concentration de 1 mg.L⁻¹. Cette seconde solution permet un test plus complet que la première solution. En effet, ce second test nous avertit du moindre dysfonctionnement sur les problèmes de puissance de l'appareil, de nébulisation, de résolution, problème sur le générateur et/ou la bobine, lentille/miroir, sur le système de nébulisation, les limites de détection et sur la stabilité des signaux.

3.3.2. Préparation d'une séquence d'échantillons

Chaque séquence d'échantillons commence par un blanc d'analyse*. Ce dernier permettra de retirer le bruit de fond correspondant à l'acide utilisé pour acidifier les échantillons des signaux mesurés pour les échantillons, lors de la mesure en ICP-AES. Excepté pour les eaux peu chargées et les échantillons gazeux préparés par barbotage, un blanc de réactifs* suit le blanc d'analyse*. Il correspond à un essai réalisé par série d'échantillons dans les mêmes conditions que les échantillons de la série mais avec comme prise d'essai de l'eau déminéralisée. Il permet de vérifier que la solution d'acide utilisée n'est pas polluée. Il n'y a pas de blanc de réactifs* pour les eaux peu chargées et les échantillons gazeux préparés par barbotage car ils ne subissent pas de minéralisation*.

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

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

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

Cette séquence concerne les échantillons liquides, les solides préparés par lixiviation et les gaz préparés par barbotage. Le blanc d'analyse* est une solution d'acide nitrique. Une solution ICP IV suit le blanc de réactifs* pour les eaux chargées. Elle est composée de différents métaux (Al, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb Sr, Tl et Zn), tous ayant une concentration de 0.5 mg. L⁻¹. Elle permettra de vérifier que la minéralisation* a été correcte.

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

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

3.3.3. Mesure des séries analytiques

Chaque série analytique débute par des solutions étalons. Ces dernières sont des solutions dont la concentration en chaque élément est connue. Une certaine proportionnalité doit être respectée pour le passage d'un étalon à un autre entre chaque élément (voir annexe III à la page 31). Ces gammes d'étalonnage sont définies pour chaque élément entre leur limite de quantification et leur étalon maximal (voir annexe IV à la page 34). Elles sont préparées à partir de solutions multi ou mono élémentaires certifiées et se conservent une semaine. L'étalonnage réalisé est de type externe.

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

Les conditions d'analyses doivent être identiques pour les étalons, les CQI et les échantillons.

3.3.4. Mesure du signal en ICP-AES

3.3.4.1. Le problème des interférences

Le problème que l'on peut rencontrer en ICP-AES est le problème des interférences. Elles peuvent être de nature physico-chimique ou de nature spectrale (voir figure 23). On distingue deux types d'interférences : les interférences de transport et l'effet de matrice. Les interférences de transport reposent sur la différence de viscosité des échantillons par rapport aux étalons, elles entraînent une différence de rendement de nébulisation. Les effets de matrice reposent sur une différence de réponses lors d'un ajout d'un élément. Plus un échantillon est composé d'éléments, plus le risque d'effet de matrice est important. Les interférences de nature physico-chimique peuvent être évitées par la maîtrise de l'étalonnage. Les interférences de nature spectrale correspondent à une superposition de signaux. Le choix des raies d'analyses est donc important. [DESBOEUFs]

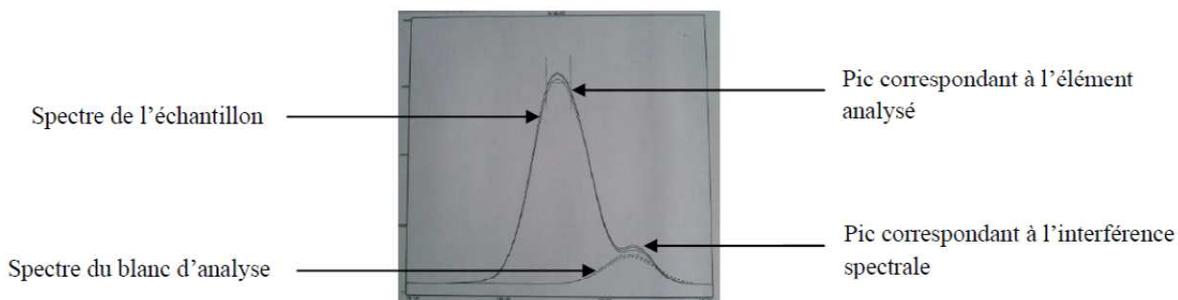


Figure 23 : Pic présentant une interférence spectrale

3.3.4.2. Choix des raies d'analyses

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

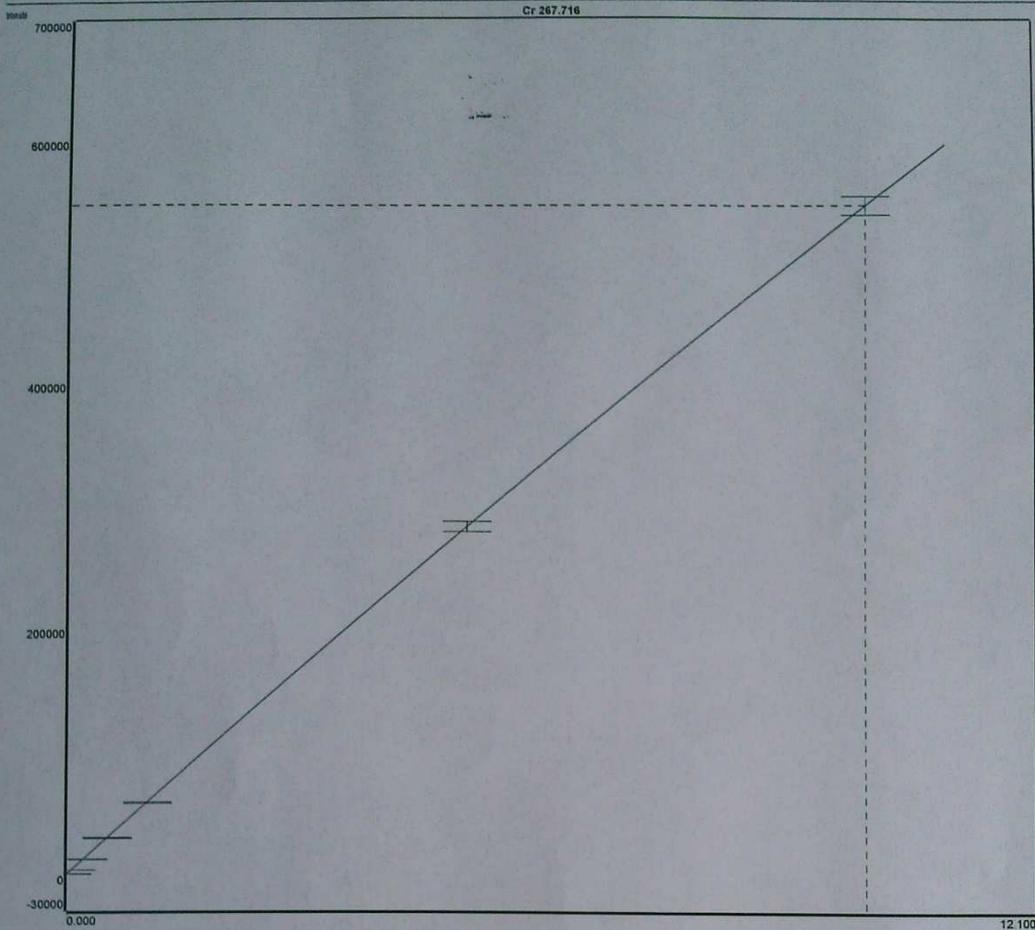
On conserve en général deux longueurs d'onde. On définit une longueur d'onde primaire et une longueur d'onde secondaire, chacune avec une plage de concentration tolérée. Si la concentration de l'échantillon est supérieure à l'étalon maximal pour les deux longueurs d'onde, l'échantillon est repassé après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

3.3.4.3. Mesure de la concentration

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

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

La linéarité $I = K.C$ doit être observée pour les solutions étalons (voir figure 24). Une droite d'étalonnage est validée lorsque le facteur de corrélation est au moins égale à 0,95. Si l'on obtient un facteur inférieur à 0,95, on peut supprimer une valeur pour obtenir la condition voulue.



Cr 267.716 Etalonnage (mg/L) on juin 6 2011, 09:33:11 pm

| Nom | Signaux | Int. (c/s) | Conc. Etal. | Conc Calc. | Erreur | %Erreur |
|------------|---------|------------|-------------|------------|--------|---------|
| Blank | --- | 124.2 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000 | |
| Standard 3 | --- | 3065.6 | 0.050000 | 0.050233 | 0.000 | 0.465 |
| Standard 4 | --- | 11996.6 | 0.200000 | 0.202971 | 0.003 | 1.486 |
| Standard 5 | --- | 29072.0 | 0.500000 | 0.495906 | -0.004 | -0.819 |
| Standard 6 | --- | 57580.9 | 1.000000 | 0.987692 | -0.012 | -1.231 |
| Standard 7 | --- | 283081.4 | 5.000000 | 5.00527 | 0.005 | 0.105 |
| Standard 8 | --- | 544978.2 | 10.0000 | 9.99881 | -0.001 | -0.012 |

Coefficient de Corrélation 0.999999

Figure 24 : Exemple de courbe d'étalonnage pour le Cr pour la raie à 267,716 nm pour les échantillons acidifiés à l'eau régale

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

En ICP, la mesure du signal est calculée de deux types : le signal net et le rapport signal sur fond (SBR). Le signal net est utilisé pour la quantification, en particulier pour l'établissement des droites

d'étalonnage par exemple. Le rapport signal sur fond est utilisé pour la détermination des limites de détection. Elle est définie de la manière suivante :

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

3.3.5. Acceptation d'un résultat

Une fois la lecture des échantillons faite, on vérifie les résultats. Tout d'abord, il faut vérifier que la minéralisation* est correcte avec les solutions « Record* » pour les solides et la solution ICP IV pour les eaux chargées. On observe pour cela que la concentration mesurée correspond à la concentration de ces solutions. Les valeurs sont enregistrées dans des cartes de contrôle informatiques.

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

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

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

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

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

3.3.6. Expression des résultats des solides et des filtres

3.3.6.1. Expression des résultats des solides

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

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

Et l'expression en matière sèche (MS) :

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

3.3.6.2. L'expression des résultats des filtres

L'expression des résultats pour les filtres est :

$$C = (C_e - C_b) \cdot F \cdot V \cdot N \quad [3]$$

avec C la concentration finale en mg/filtre, C_e la concentration initiale de l'échantillon en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_b la concentration du blanc de réactifs* associé en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, F le facteur de dilution, V le volume final de minéralisation* en L et N le nombre proportionnel de filtre utilisé (N = 1 pour un filtre minéralisé, N = 2 pour la moitié d'un filtre minéralisé).

3.3.7. Exemples de résultats

3.3.7.1. Exemple d'un sol

Prenons l'exemple de l'échantillon 11e015891-042 dont le client souhaite connaître la teneur de son sol en As, Cd, Cr, Ni, Pb et Zn. La matière sèche obtenue en Prépa Sol est de 95,8 %. La masse de prise d'essai est de 0,530 g et le volume de minéralisation* est de 50,00 mL. Les résultats obtenus par ICP-AES sont indiqués dans le tableau 1.

| | As | Cd | Cr | Ni | Pb | Zn |
|-------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0,05464 | 0,12832 | 0,41333 | 0,77387 | 1,30402 | 4,37418 |

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

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

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

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

| | As | Cd | Cr | Ni | Pb | Zn |
|------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Concentration en produit brut ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 5,15 | 12,11 | 38,99 | 73,01 | 123,02 | 412,66 |

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

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

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

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

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

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

3.3.7.2. Exemple d'un échantillon gazeux préparé par filtre

Prenons l'exemple de l'échantillon 11e016057-002 dont le client souhaite connaître la concentration en arsenic présente dans l'air dans son entreprise. La concentration en arsenic obtenu par ICP-AES est de 0,03386 mg.L⁻¹, la concentration du blanc réactifs étant de 0,02227 mg.L⁻¹. Le facteur de dilution est de 1, le volume final de minéralisation* est de 50,00 mL et le nombre de filtre utilisé est de 1. D'après la formule [3] du paragraphe 3.3.6.2., on a :

$$C(\text{As}) = (C_e(\text{As}) - C_b) \cdot F \cdot V \cdot N = (0,03386 - 0,02227) \cdot 1 \cdot 50,00 \cdot 1 = 0,58 \mu\text{g}/\text{filtre}$$

3.3.8. Entretien et maintenance de l'ICP-AES

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

4. Conclusion

En conclusion, la spectrométrie d'émission atomique à source plasma* est une technique analytique précise pour la détermination de la concentration en métaux (excepté pour le mercure) dans les solides, liquides et gaz. La gamme d'analyse de concentrations des métaux est de l'ordre du mg.L^{-1} avec l'appareil utilisé.

Il est nécessaire de tenir compte des paramètres d'analyses en ICP-AES pour obtenir des résultats fiables. Ainsi, le choix du nébuliseur et de la chambre cyclonique est important et doivent être choisis en fonction de l'analyse que l'on souhaite réaliser car ils ont une conséquence sur la qualité de la nébulisation. La fiabilité de la mesure est vérifiée à partir de critères analytiques. Un premier paramètre à vérifier est la répétitivité de la mesure à partir du RSD qui ne doit pas être supérieur à 10 %. Pour améliorer la répétitivité, il faut limiter les variations du signal en conservant une température du plasma* et une quantité d'échantillon constante. Le second paramètre est la sensibilité. Cette dernière peut être améliorée en augmentant le rapport signal sur bruit de fond pour une concentration donnée. L'analyse du signal par visée radiale ou axiale a une influence sur la sensibilité. L'observation du signal en visée axiale permet une augmentation du temps d'intégration et un comptage du nombre de photons émis plus important. De plus, la variation du signal due à l'effet de matrice doit être diminuée le plus possible. Il s'agit donc de limiter l'arrivée de la matrice* dans le plasma* tout en amenant assez d'éléments à analyser en imposant une forte puissance du champ haute fréquence, en diluant l'échantillon ou en modifiant le temps durant lequel l'échantillon se trouve dans le plasma*. Ceci peut aussi être réalisé en utilisant un nébuliseur à faible rendement, tout en jouant avec le flux de nébulisation pour qu'assez d'échantillons parviennent au plasma* et d'avoir ainsi une assez bonne sensibilité (plus d'échantillon est introduit dans le plasma*, plus de photons sont émis). Ces différents exemples montrent bien la complexité de la mise en œuvre d'une analyse par ICP-AES et la maîtrise des nombreux paramètres d'analyses nécessaires pour obtenir une analyse convenable.

L'analyse par ICP-AES présente l'avantage de posséder une source efficace d'excitation avec une large gamme de températures élevées, de pouvoir réaliser une analyse multi-élémentaire de la grande majorité du tableau périodique avec des limites de détection plus basses qu'en spectrométrie d'absorption atomique, ce qui représente un grand gain de temps, et elle peut être réalisée pour des échantillons solides, liquides et gazeux. Néanmoins, elle possède l'inconvénient de présenter de nombreuses interférences (physico-chimiques, spectrales), de ne donner aucune information sur les rapports isotopiques et sur le nombre d'oxydation des éléments présents dans l'échantillon, ainsi que des limites de détection insuffisantes pour certaines raies. [CORNEILLAT]

5. Bilan personnel

J'ai trouvé mon stage très intéressant et bénéfique car j'ai travaillé dans un environnement professionnel et j'ai pu acquérir des connaissances supplémentaires. En effet, ce stage m'a permis de découvrir plus en détail une technique d'analyse analytique qui est aujourd'hui très utilisée dans les laboratoires d'analyses au niveau théorique, mais aussi l'aspect pratique d'une telle analyse.

J'ai également pu vivre le quotidien d'un technicien de laboratoire. J'ai pu valoriser mon côté productif en raison de la récurrence quotidienne des manipulations. De plus, l'intégration dans une équipe m'a permis de développer mon esprit d'équipe. J'ai pu me rendre compte que je souhaite poursuivre mes études afin d'acquérir de nouvelles connaissances en chimie.

6. Références bibliographiques

Philippe BIENVENU, Nadège ARNAL, *Application des détecteurs à transfert de charges en ICP-AES : Une photographie panoramique du spectre d'émission atomique*, Spectra Analyse n°240, Novembre 2004, pp 14 – 20
<http://master-cac.u-bourgogne.fr/telecharger/Article1.pdf>

Marion CORNEILLAT, *Instrumentation en ICP-AES*, UFR Sciences et Techniques, Université de Bourgogne, novembre 2007
<http://master-cac.u-bourgogne.fr/telecharger/expose5.ppt>

Laurence DEBEAUVAIS, *Analyses des éléments traces par ICP-AES et ICP-MS*, Université des Sciences et Technologies de Lille, ELICO UMR CNRS 8013, Equipe de Chimie Analytique et Marine, octobre 2010
http://geosystemes.univ-lille1.fr/personnel/debeauvais/poster_icp.pdf

Karine DESBOEUF, *Technologie plasma et applications en chimie analytique : ICP-AES et ICP-MS*, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris Diderot, UMR CNRS 7583
<http://didel.script.univ-paris-diderot.fr/claroline/document/document.php?cmd=exDownload&file=&cidReset=true&cidReq=M1SGECAPLASMA>

EUROFINS
<http://www.eurofins.fr>

HORIBA JOBIN YVON, *Les nébuliseurs en ICP*, septembre 2007
www.jobinyvon.fr/Downloads/french_user_club/nebu_2006_10_club.ppt

Manuel d'utilisation du logiciel ICP Expert

R. JEANNOT, B. LEMIERE, S. CHIRON, *Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués*, février 2010, Rap. BRGM, R 50128, 110 p., 44 fig., 3 ann.
<http://www.brgm.fr/result/telechargement/telechargement.jsp?id=RSP-BRGM/RP-50128-FR>

R. LOSNO, *Mise en œuvre d'un spectromètre d'émission plasma en simultané vrai, Emission atomique de plasma : Réflexions sur la meilleure utilisation d'un détecteur solide (SCCD ou Segmented Charge Coupled Device): l'analyse massivement simultanée*, LISA, Universités Paris7 Paris 12, UMR CNRS
<http://losno.lisa.univ-paris-diderot.fr/services/EECA/EECA2009.ppt>

J. MOUTTE, *Notes sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma*, Ecole des Mines de Saint-Etienne
<http://www.emse.fr/~moutte/ecole/chromato/IcpAesIntroduction.pdf>

New Mexico State University, College of Arts and Sciences, Department of Chemistry and Biochemistry, *Inductively Coupled Plasma*
<http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/ICP.html>

M. RICHARD, *Analyse de la composition élémentaire de Pecten maximus par HR-ICP-MS Element 2 : développements méthodologiques et interprétations écologiques*, Université de Brest, septembre 2009
http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/46/56/26/PDF/RICHARD_M-2009.pdf

Manuel VARIAN, *Guide d'utilisation du logiciel ICP VISTA PRO*, novembre 2001, version 3.0

7. Glossaire

Aérosol : Mélange de gaz, gouttelettes et de particules.

Blanc d'analyse (ou blanc d'étalonnage) : Echantillon ne comportant que la solution d'acide utilisée lors de l'acidification de l'échantillon. Il permettra de retirer le bruit de fond correspondant à l'acide du signal correspondant aux échantillons.

Blanc de réactifs (ou essai à blanc) : Essai avec comme prise d'essai de l'eau déminéralisée effectué dans les mêmes conditions que les échantillons de la série. Il permet de vérifier que la solution d'acide utilisée pour la minéralisation* n'est pas polluée.

Matrice : Milieu dans lequel un échantillon se trouve. Prenons l'exemple de la matrice acide nitrique. Cela signifie que l'échantillon est acidifié par une solution d'acide nitrique.

Minéralisation : Dissolution des minéraux sous haute température en présence d'acide dans le but de détruire la matière organique par oxydation.

Plasma : Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. C'est un gaz neutre, ici de l'argon, composé d'atomes de ce gaz et d'autant de cations de ce gaz que d'électrons. Il possède une température très élevée (entre 8000 et 10 000 K).

Record : Echantillon test pour les solides qui provient d'un sol de composition connue. Il est effectué dans les mêmes conditions que les échantillons. Il permet de vérifier la minéralisation* des échantillons.

8. Annexes

Annexe I : Principe de l'émission atomique28

Annexe II : Préparation des échantillons avant analyse.....29

Annexe III : Préparation des solutions étalons.....31

Annexe IV : Limite de quantification et concentration de l'étalon maximal pour chaque raie.....34

Annexe I : Principe de l'émission atomique

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

$$\Delta E = E - E_0 = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

avec ν la fréquence du rayonnement lumineux, h la constante de Planck ($h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de la lumière ($c \approx 2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) et λ la longueur d'onde du rayonnement lumineux.

[MOUTTE]

Le phénomène d'excitation et d'émission est résumé dans la figure 28.

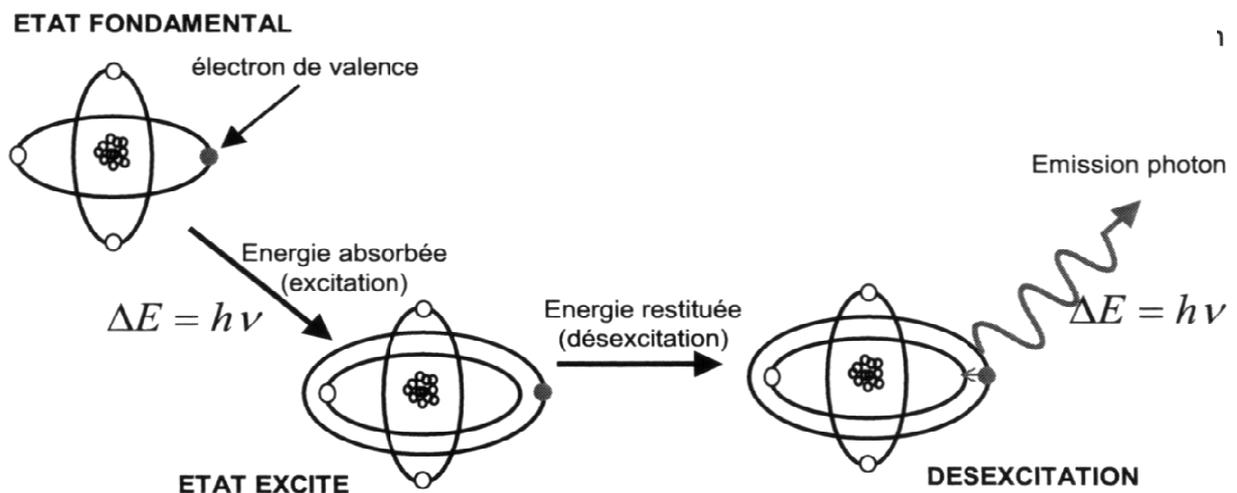


Figure 25 : Schéma de principe de l'excitation et de l'émission [Manuel VARIAN]

Annexe II : Préparation des échantillons avant analyse

Il est possible d'analyser en ICP-AES des échantillons solides (boues, sols, sédiments), liquides (eaux) ou gazeux (air). Mais celui-ci doit en général être sous forme liquide, excepté pour certains appareils récents où l'échantillon peut être sous forme de poudre. Il est donc nécessaire pour les solides et les gaz d'extraire les éléments du sol ou de l'air en les solubilisant dans un solvant. Pour les échantillons issus du sol ou de l'air, ainsi que les eaux classées en eaux chargées (eaux polluées), une étape de minéralisation*, qui consiste à la destruction de la matière organique, est aussi utile afin de rendre la matrice* (c'est-à-dire tous les composés présents dans l'échantillon) plus simple, et ainsi d'éviter l'effet de matrice*. Ce dernier sera abordé plus loin dans le rapport.

Voyons la préparation des échantillons solides, liquides et gazeux.

Préparation des échantillons solides

La solubilisation des éléments issus d'un sol peut être réalisée de deux manières différentes : par préparation du sol puis par traitement à l'eau régale ou par lixiviation puis par traitement à l'acide nitrique. La préparation du sol repose sur le séchage, le broyage et le tamisage du sol, tandis que la lixiviation consiste à mettre en contact l'échantillon solide avec une solution aqueuse afin de déterminer la portion des éléments accessible au ruissellement de l'eau de pluie.

L'acide utilisé pour la minéralisation* des solides issus de la préparation du sol est une solution d'eau régale. Cette dernière est constituée de trois volumes d'acide chlorhydrique (solution d'acide chlorhydrique à 37 %) et d'un volume d'acide nitrique (solution d'acide nitrique à 65 %). L'eau régale, encore appelée eau royale, peut dissoudre tous les métaux. La norme d'application de la minéralisation* des solides est NF EN ISO 15587-1 « Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau. Partie 1 : Digestion à l'eau régale ». Le protocole opératoire suivi est le suivant. D'abord, 0,5 grammes de l'échantillon solide sec est pesé environ exactement et introduit dans un tube de digestion « Digitube ». Ensuite, 6 mL d'une solution d'acide chlorhydrique et 2 mL d'acide nitrique sont ajoutés dans le tube. Puis, l'échantillon est chauffé à 95 °C pendant 75 minutes dans le minéralisateur bloc chauffant. Le minéralisat obtenu est refroidi à température ambiante et par la suite jaugé à 50 mL à l'eau déminéralisée et centrifugé à 2 000 tours/minute pendant trois minutes. Les échantillons issus de la lixiviation sont quant à eux acidifiés par une solution d'acide nitrique.

Préparation des échantillons liquides

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

Les eaux peu chargées ne subissent pas de minéralisation* car elles présentent peu de matière organique. Elles sont seulement acidifiées avec une solution d'acide nitrique. Pour ce qui concerne les eaux chargées, la norme d'application de la minéralisation* est NF EN ISO 15587-2 « Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau. Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique ». Le protocole

opérateur de la minéralisation* des eaux chargées est le suivant. D'abord, 40 mL d'échantillon est prélevé et inséré dans un digitube, auquel sont ajoutés 10 mL d'acide nitrique à 65 %. Puis, l'échantillon est chauffé à 103 °C pendant 180 minutes dans le minéralisateur bloc chauffant. Le minéralisat obtenu est refroidi à température ambiante, jaugé à 50 mL à l'eau déminéralisée et homogénéisé.

Préparation des échantillons gazeux

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

Annexe III : Préparation des solutions étalons

Solutions étalons pour les échantillons acidifiés à l'eau régale

La concentration des différents métaux dans chaque standard est indiquée dans la figure 29.

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

Les concentrations sont exprimées en mg.L⁻¹.

Figure 26 : Tableau des concentrations en différents éléments dans les standards d'échantillons acidifiés à l'eau régale

Solutions étalons pour les échantillons acidifiés à l'acide nitrique

Les standards ont une concentration suivant la figure 30.

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

Les concentrations sont exprimées en mg.L⁻¹.

Figure 27 : Tableau des concentrations en différents éléments dans les standards d'échantillons acidifiés à l'acide nitrique

Solutions étalons pour les échantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique

Les standards ont une concentration suivant la figure 31.

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

Figure 28 : Tableau des concentrations en différents éléments dans les standards d'échantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique

Annexe IV : Limite de quantification et concentration de l'étalon maximal pour chaque raie

Echantillons acidifiés à l'eau régale

La limite de quantification et la concentration de l'étalon maximal pour chaque raie utilisée pour les échantillons acidifiés en eau régale est définie dans la figure 32.

| Elément | Raie (nm) | LQ (mg.L ⁻¹) | Etalon maximal (mg.L ⁻¹) | Elément | Raie (nm) | LQ (mg.L ⁻¹) | Etalon maximal (mg.L ⁻¹) |
|---------|-----------|--------------------------|--------------------------------------|---------|-----------|--------------------------|--------------------------------------|
| Ag | 328,068 | 0,050 | 10,000 | Mn | 260,568 | 0,010 | 10,000 |
| Ag | 338,289 | 0,050 | 10,000 | Mo | 202,032 | 0,010 | 10,000 |
| Al | 167,019 | 0,050 | 10,000 | Mo | 203,846 | 0,010 | 10,000 |
| Al | 237,312 | 0,050 | 10,000 | Na | 588,995 | 0,200 | 10,000 |
| As | 188,980 | 0,010 | 10,000 | Na | 589,592 | 0,200 | 10,000 |
| As | 193,696 | 0,010 | 10,000 | Ni | 221,648 | 0,010 | 10,000 |
| As | 197,198 | 0,010 | 10,000 | Ni | 231,604 | 0,010 | 10,000 |
| B | 182,577 | 0,050 | 10,000 | P | 177,434 | 0,010 | 10,000 |
| B | 249,678 | 0,050 | 10,000 | P | 178,222 | 0,010 | 10,000 |
| Ba | 455,403 | 0,010 | 10,000 | Pb | 220,353 | 0,050 | 10,000 |
| Ba | 493,408 | 0,010 | 10,000 | S | 181,972 | 0,200 | 10,000 |
| Be | 234,861 | 0,010 | 10,000 | S | 182,562 | 0,200 | 10,000 |
| Be | 313,107 | 0,010 | 10,000 | Sb | 206,834 | 0,010 | 10,000 |
| Bi | 190,171 | 0,050 | 10,000 | Sb | 217,582 | 0,010 | 10,000 |
| Bi | 223,061 | 0,050 | 10,000 | Se | 196,026 | 0,050 | 10,000 |
| Ca | 210,324 | 0,500 | 10,000 | Si | 251,611 | 0,050 | 10,000 |
| Ca | 315,887 | 0,500 | 10,000 | Si | 288,158 | 0,050 | 10,000 |
| Cd | 214,439 | 0,004 | 10,000 | Sn | 189,927 | 0,050 | 10,000 |
| Cd | 228,802 | 0,004 | 10,000 | Sr | 421,552 | 0,050 | 10,000 |
| Co | 237,863 | 0,010 | 10,000 | Sr | 460,733 | 0,050 | 10,000 |
| Co | 238,892 | 0,010 | 10,000 | Ti | 334,941 | 0,050 | 10,000 |
| Cr | 205,560 | 0,050 | 10,000 | Ti | 337,280 | 0,050 | 10,000 |
| Cr | 267,716 | 0,050 | 10,000 | Tl | 190,794 | 0,010 | 10,000 |
| Cu | 324,754 | 0,050 | 10,000 | Tl | 276,789 | 0,010 | 10,000 |
| Cu | 327,395 | 0,050 | 10,000 | Tl | 351,923 | 0,010 | 10,000 |
| Fe | 238,204 | 0,050 | 10,000 | V | 292,401 | 0,010 | 10,000 |
| Fe | 259,940 | 0,050 | 10,000 | V | 311,837 | 0,010 | 10,000 |
| K | 766,491 | 0,200 | 10,000 | W | 220,449 | 0,050 | 10,000 |
| K | 769,897 | 0,200 | 10,000 | W | 224,876 | 0,050 | 10,000 |
| Li | 610,365 | 0,200 | 10,000 | Zn | 202,548 | 0,050 | 10,000 |
| Mg | 280,270 | 0,050 | 10,000 | Zn | 206,200 | 0,050 | 10,000 |
| Mg | 285,213 | 0,050 | 10,000 | Zr | 343,823 | 0,010 | 10,000 |
| Mn | 257,610 | 0,010 | 10,000 | Zr | 349,619 | 0,010 | 10,000 |

Figure 29 : Tableau indiquant les raies d'analyse des échantillons acidifiés à l'eau régale, ainsi que les limites de quantification et la concentration en étalon maximal pour chaque raie

Echantillons acidifiés à l'acide nitrique

La limite de quantification et la concentration de l'étalon maximal pour chaque raie utilisée pour les solutions acidifiées à l'acide nitrique est définie dans la figure 33.

| Elément | Raie (nm) | LQ (mg.L ⁻¹) | Etalon maximal (mg.L ⁻¹) | Elément | Raie (nm) | LQ (mg.L ⁻¹) | Etalon maximal (mg.L ⁻¹) |
|---------|-----------|--------------------------|--------------------------------------|---------|-----------|--------------------------|--------------------------------------|
| Ag | 328,068 | 0,010 | 1,000 | Mn | 259,372 | 0,005 | 1,000 |
| Ag | 338,289 | 0,010 | 1,000 | Mn | 294,921 | 0,005 | 1,000 |
| Al | 167,019 | 0,020 | 1,000 | Mo | 202,032 | 0,005 | 1,000 |
| Al | 308,215 | 0,200 | 50,000 | Mo | 203,846 | 0,005 | 1,000 |
| Al | 396,152 | 0,005 | 1,000 | Na | 330,237 | 0,500 | 50,000 |
| As | 188,980 | 0,005 | 1,000 | Na | 588,995 | 0,050 | 50,000 |
| As | 193,696 | 0,005 | 1,000 | Na | 589,592 | 0,010 | 50,000 |
| As | 197,198 | 0,005 | 1,000 | Ni | 221,648 | 0,005 | 1,000 |
| B | 182,577 | 0,050 | 1,000 | Ni | 231,604 | 0,005 | 1,000 |
| B | 249,678 | 0,050 | 1,000 | P | 177,434 | 0,005 | 1,000 |
| Ba | 230,424 | 0,005 | 1,000 | P | 178,222 | 0,050 | 50,000 |
| Ba | 455,403 | 0,005 | 1,000 | Pb | 220,353 | 0,005 | 1,000 |
| Be | 234,861 | 0,002 | 1,000 | S | 181,972 | 0,010 | 1,000 |
| Be | 313,107 | 0,002 | 1,000 | S | 182,562 | 0,010 | 1,000 |
| Bi | 190,171 | 0,050 | 1,000 | Sb | 206,834 | 0,010 | 1,000 |
| Bi | 306,771 | 0,050 | 1,000 | Sb | 231,146 | 0,010 | 1,000 |
| Ca | 315,887 | 0,905 | 201,000 | Se | 196,026 | 0,010 | 1,000 |
| Ca | 373,690 | 0,905 | 201,000 | Se | 203,985 | 0,010 | 1,000 |
| Cd | 214,439 | 0,002 | 1,000 | Si | 250,690 | 0,010 | 50,000 |
| Cd | 226,502 | 0,002 | 1,000 | Si | 288,158 | 0,010 | 50,000 |
| Co | 237,863 | 0,002 | 1,000 | Sn | 189,927 | 0,010 | 1,000 |
| Co | 238,892 | 0,002 | 1,000 | Sr | 216,596 | 0,005 | 1,000 |
| Cr | 205,560 | 0,005 | 1,000 | Sr | 460,733 | 0,005 | 1,000 |
| Cr | 267,716 | 0,005 | 1,000 | Ti | 334,941 | 0,005 | 1,000 |
| Cu | 224,700 | 0,005 | 1,000 | Ti | 336,122 | 0,005 | 1,000 |
| Cu | 324,754 | 0,005 | 1,000 | Tl | 276,789 | 0,010 | 1,000 |
| Fe | 234,350 | 0,050 | 50,000 | Tl | 351,923 | 0,050 | 1,000 |
| Fe | 238,204 | 0,010 | 1,000 | V | 292,401 | 0,005 | 1,000 |
| K | 766,491 | 0,100 | 5,000 | V | 311,837 | 0,005 | 1,000 |
| K | 769,897 | 0,200 | 50,000 | W | 207,912 | 0,050 | 1,000 |
| Li | 610,365 | 0,050 | 1,000 | W | 220,449 | 0,050 | 1,000 |
| Li | 670,783 | 0,005 | 1,000 | Zn | 202,548 | 0,010 | 1,000 |
| Mg | 279,553 | 0,010 | 5,000 | Zn | 334,502 | 0,050 | 50,000 |
| Mg | 285,213 | 0,010 | 50,000 | Zr | 343,823 | 0,010 | 1,000 |
| Mg | 383,829 | 1,000 | 50,000 | Zr | 349,619 | 0,010 | 1,000 |

Figure 30 : Tableau indiquant les raies d'analyse des échantillons acidifiés à l'acide nitrique, ainsi que les limites de quantification et la concentration en étalon maximal pour chaque raie

Echantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique

La limite de quantification et la concentration de l'étalon maximal pour chaque raie utilisée pour les solutions acidifiées à l'acide fluorhydrique est définie dans la figure 34.

| Elément | Raie (nm) | LQ (mg.L ⁻¹) | Etalon maximal (mg.L ⁻¹) | Elément | Raie (nm) | LQ (mg.L ⁻¹) | Etalon maximal (mg.L ⁻¹) |
|---------|-----------|--------------------------|--------------------------------------|---------|-----------|--------------------------|--------------------------------------|
| Ag | 328,068 | 0,050 | 1,000 | Mg | 285,213 | 0,050 | 10,000 |
| Ag | 338,289 | 0,050 | 1,000 | Mn | 259,372 | 0,010 | 1,000 |
| Al | 167,019 | 0,050 | 1,000 | Mn | 294,921 | 0,010 | 1,000 |
| Al | 308,215 | 0,200 | 50,000 | Mo | 202,032 | 0,050 | 1,000 |
| As | 188,980 | 0,050 | 1,000 | Mo | 203,846 | 0,050 | 1,000 |
| As | 193,696 | 0,050 | 1,000 | Na | 588,995 | 0,100 | 10,000 |
| As | 197,198 | 0,050 | 1,000 | Na | 589,592 | 0,100 | 50,000 |
| As | 228,812 | 0,050 | 1,000 | Ni | 221,648 | 0,005 | 1,000 |
| As | 200,334 | 0,050 | 1,000 | Ni | 231,604 | 0,005 | 1,000 |
| B | 182,577 | 0,010 | 1,000 | P | 177,434 | 0,010 | 1,000 |
| B | 249,678 | 0,010 | 1,000 | P | 178,222 | 0,010 | 50,000 |
| Ba | 230,424 | 0,005 | 1,000 | Pb | 217,000 | 0,010 | 1,000 |
| Ba | 455,403 | 0,005 | 1,000 | Pb | 220,353 | 0,010 | 1,000 |
| Be | 234,861 | 0,005 | 1,000 | S | 181,972 | 0,100 | 50,000 |
| Be | 313,107 | 0,005 | 1,000 | S | 182,562 | 0,100 | 50,000 |
| Bi | 190,171 | 0,005 | 1,000 | Sb | 206,834 | 0,005 | 1,000 |
| Bi | 306,771 | 0,005 | 1,000 | Sb | 231,146 | 0,005 | 1,000 |
| Ca | 315,887 | 1,050 | 201,000 | Se | 196,026 | 0,010 | 1,000 |
| Ca | 373,690 | 1,050 | 201,000 | Se | 203,985 | 0,010 | 1,000 |
| Cd | 214,439 | 0,005 | 1,000 | Si | 250,690 | 0,100 | 50,000 |
| Cd | 226,502 | 0,005 | 1,000 | Si | 288,158 | 0,100 | 50,000 |
| Co | 228,615 | 0,005 | 1,000 | Sn | 189,927 | 0,005 | 1,000 |
| Co | 230,786 | 0,005 | 1,000 | Sr | 216,596 | 0,005 | 1,000 |
| Co | 237,863 | 0,005 | 1,000 | Sr | 460,733 | 0,005 | 1,000 |
| Co | 238,892 | 0,005 | 1,000 | Ti | 334,941 | 0,010 | 1,000 |
| Cr | 205,560 | 0,005 | 1,000 | Ti | 336,122 | 0,010 | 1,000 |
| Cr | 267,716 | 0,005 | 1,000 | Tl | 276,789 | 0,010 | 1,000 |
| Cu | 224,700 | 0,005 | 1,000 | Tl | 351,923 | 0,010 | 1,000 |
| Cu | 324,754 | 0,005 | 1,000 | V | 292,401 | 0,010 | 1,000 |
| Fe | 234,350 | 0,050 | 50,000 | V | 311,837 | 0,010 | 1,000 |
| Fe | 238,204 | 0,050 | 1,000 | W | 207,912 | 0,050 | 1,000 |
| K | 766,491 | 0,100 | 10,000 | W | 220,449 | 0,050 | 1,000 |
| K | 769,897 | 0,200 | 50,000 | Zn | 202,548 | 0,050 | 1,000 |
| Li | 610,365 | 0,100 | 1,000 | Zn | 334,502 | 0,050 | 50,000 |
| Li | 670,783 | 0,100 | 1,000 | Zr | 343,823 | 0,005 | 1,000 |
| Mg | 279,553 | 0,050 | 10,000 | Zr | 349,619 | 0,005 | 1,000 |

Figure 31 : Tableau indiquant les raies d'analyse des échantillons acidifiés à l'acide fluorhydrique, ainsi que les limites de quantification et la concentration en étalon maximal pour chaque raie