

La métrologie analytique inorganique par spectrométrie de masse ICP/MS ; Seconde phase de développement

Christelle STUMPF et Guillaume LABARRAQUE
BNM-LNE*

Résumé

Depuis quelques années, le BNM-LNE a développé et validé au niveau international un protocole métrologique de la dilution isotopique par ICP/MS appliquée à l'analyse d'éléments traces. Compte tenu d'un équipement devenu obsolète, une seconde phase de développement a été lancée avec l'acquisition de deux nouveaux ICP/MS, quadripolaire et à secteur magnétique. Après une caractérisation de leurs performances, la participation à des campagnes d'inter comparaisons en mettant en œuvre la dilution isotopique nous a permis de constater que ces nouveaux équipements positionnaient désormais le BNM-LNE comme un des acteurs principaux de la métrologie chimique inorganique internationale.

Abstract

For several years, a metrological protocol for isotope dilution applied to trace analysis has been developed at BNM-LNE and validated at international level. Our equipment becoming less competitive, two new generation instruments have been purchased, one quadrupole and one sector field ICP/MS. Once characterised, their use to perform isotope dilution during intercomparisons have highlighted the fact that BNM-LNE has become a major actor for inorganic chemical metrology at international level.

* BNM-LNE, LNE, 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France, guillaume.labarraque@lne.fr.

1. Introduction

Le BNM-LNE est, dans le cadre du Groupement d'Intérêt Public BNM, le Laboratoire National de Métrologie en charge de la métrologie chimique et de l'unité de quantité de matière, la mole [1]. Ses activités de laboratoire dans le domaine de la métrologie analytique élémentaire ont comme objectifs la recherche et le développement de moyens et méthodes de référence de niveau primaire, leur conservation, l'étude de leur qualité métrologique, et assurer leur transfert vers les utilisateurs en complémentarité avec les actions du COFRAC.

Suite aux recommandations du Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) du CIPM faites aux Laboratoires Nationaux de Métrologie, le BNM-LNE a développé et mis en œuvre la dilution isotopique par ICP/MS comme méthode de référence primaire pour l'analyse d'éléments en faibles teneurs [2], [3].

Le BNM-LNE s'est équipé au début des années 1990 d'un premier ICP/MS à filtre quadripolaire, le Finnigan Mat Sola. Les progrès technologiques effectués par les sociétés d'instrumentations, tant dans le domaine de la sensibilité, de la stabilité des mesures que de la résolu-

tion en masse, ont conduit notre laboratoire à lancer une deuxième phase de développement de l'ICP/MS. Suite aux avis de différents spécialistes réunis lors d'un groupe de travail organisé par le BNM, nous nous sommes équipés en 2001 d'un nouveau spectromètre quadripolaire PQ Excell muni d'une cellule de collisions (CCT), et également d'un spectromètre à double focalisation, électrostatique et magnétique, Axiom, simple collecteur, tous deux commercialisés par la société Thermo-Optek (Electron).

Une rénovation profonde de nos laboratoires a été nécessaire en vue d'installer ces nouveaux appareils avec notamment l'aménagement de salles propres. Elles se composent de deux sas d'accès, d'une salle de traitement de l'échantillon (ISO 8), d'une salle de pesées (ISO 8) et d'une salle de préparation pour l'ICP/MS (ISO 7).

2. Caractérisation des nouveaux ICP/MS

2.1. Descriptif des appareils

Un ICP/MS résulte du couplage d'une source d'ionisation par plasma à couplage inductif (ICP) et d'un spectromètre de masse. La source ICP est identique sur les deux appareils.

L'échantillon liquide est prélevé à l'aide d'une pompe péristaltique, puis pulvérisé en fines gouttelettes par un nébuliseur pneumatique concentrique. Une chambre de nébulisation à impact, refroidie par effet Peltier (environ 5 °C), permet d'effectuer un tri des gouttelettes les plus fines. Celles-ci sont véhiculées par un courant d'argon vers une torche dont l'extrémité supérieure est placée au milieu d'une bobine d'induction parcourue par un courant haute fréquence. Un générateur HF de 27 MHz permet de générer la puissance nécessaire, $P \approx 1\,300\text{ W}$, pour créer un plasma d'argon dont la température avoisine les 10 000 K. Cette température est suffisante pour casser les molécules et ioniser les atomes.

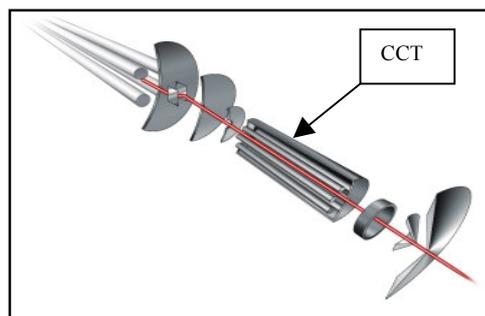
Cette source profite des dernières innovations technologiques avec notamment une torche à plasma équipée d'un « écran » qui permet de travailler en « plasma froid », $P \approx 600\text{ W}$, en vue de réduire certaines interférences dues aux espèces poly atomiques contenant de l'argon.

Les deux ICP/MS se différencient donc par le type de spectromètre utilisé.

2.1.1. PQ Excell

Une interface à deux cônes, *sampler* et *skimmer*, et un système de vide permettent de pomper les ions produits par la source ICP. Une optique ionique,

composée d'une série de lentilles à différents potentiels, focalise le faisceau d'ions vers le spectromètre de type quadripolaire. Celui-ci est composé de quatre barreaux diamétralement appariés auxquels est appliquée une tension continue DC et une tension RF d'amplitude respective, U et V . En fonction des valeurs du couple (U , V), un seul rapport m/z , masse de l'ion sur sa charge, présentera une trajectoire stable dans le spectromètre et atteindra sa sortie. Ceux-ci seront focalisés sur un détecteur à dynodes discrètes permettant soit le comptage d'impulsions, soit la mesure analogique pour les faibles ou fortes intensités.



Autre particularité de ce spectromètre, sa cellule de collision (CCT). Elle est située entre l'optique ionique et le filtre quadripolaire. Elle est destinée à casser les ions moléculaires du type ArO^+ , Ar_2^+ , etc. qui se forment au niveau de l'interface source – spectromètre et qui interfèrent sur certains éléments comme le $^{56}\text{Fe}^+$, $^{75}\text{As}^+$, $^{80}\text{Se}^+$, etc. La CCT est constituée d'un petit hexapôle, travaillant uniquement en transmission, situé après la lentille d'extraction des ions émis par la source ICP, dans lequel on injecte un gaz ou un mélange de gaz, He, H_2 , NH_3 , O_2 , etc. La diminution du taux d'ions moléculaires est obtenue par fragmentation et/ou par réactions [4].

L'hélium agit essentiellement par collisions avec les espèces moléculaires :

Exemple de dissociation : $\text{ArX}^+ + \text{He} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{X} + \text{He}$
(X pouvant être un atome Ar, O, Cl, ...)

L'hydrogène induit des réactions de types :

Transfert de charge : $\text{ArX}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArX} + \text{H}_2^+$

Transfert de proton : $\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_3^+$

Transfert d'atome d'hydrogène : $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$

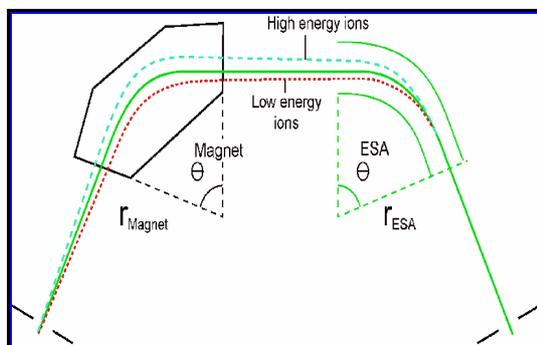
L'oxygène permet de translater la masse de l'ion d'un élément, m/z , en son oxyde dont la nouvelle m/z est libre d'interférences :

Transfert d'atome d'oxygène : $\text{M}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}^+ + \text{O}$

Le gaz réactif est donc choisi de manière à agir soit sur l'ion moléculaire interférant, soit sur l'ion de l'élément à déterminer.

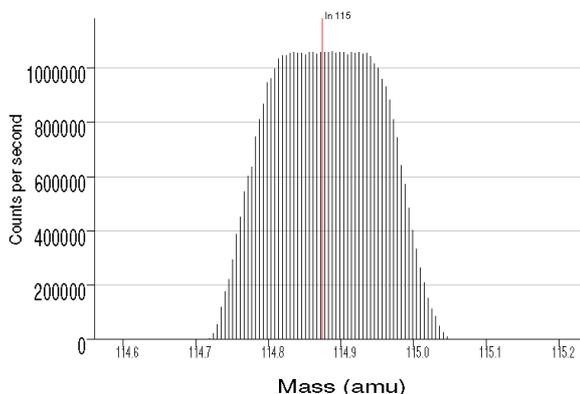
2.1.2. Axiom

Une interface, portée à un potentiel d'accélération de 5 kV, composée de deux cônes, *sampler* et *skimmer*, et d'un système de vide permettent de pomper les ions produits par la source ICP. Une optique ionique, composée d'une série de lentilles à différents potentiels, focalise le faisceau d'ions vers le spectromètre.



Un premier analyseur électrostatique effectue un filtre en énergie du faisceau d'ions ; ainsi seuls les ions d'une même énergie, à l'intérieur d'une bande passante d'énergie cinétique, sont transmis puis dirigés vers un second analyseur magnétique qui réalise une séparation en fonction du rapport masse/charge, m/z . Les ions ainsi filtrés sont ensuite collectés soit sur un multiplicateur d'électrons, type *channeltron*, soit sur une cage de Faraday pour les fortes intensités. Ce type de spectromètre se caractérise par sa très grande sensibilité. D'autre part, les largeurs des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre étant réglables, la résolution de l'appareil, $R = m/\Delta m$ (creux à 10 % de la hauteur du pic), est variable de 300 à 15 000 [5].

En basse résolution, la distribution des ions d'un élément donné autour de sa masse centrale n'a pas l'allure d'un pic gaussien mais plutôt trapézoïdale, ce qui est très favorable à l'analyse isotopique :



Contrairement à un spectromètre quadripolaire qui travaille en fonction des tensions U et V appliquées aux barreaux, le secteur magnétique Axiom présente plusieurs modes d'acquisitions :

- Mode *normal* : variation du champ magnétique B de l'aimant, pour l'analyse multi élémentaire en intégrant les surfaces des pics ;
- Mode *electrostatic scan* : pour lequel le champ magnétique B est réglé pour une position en masse, et un fin balayage en masse, $\pm 10\%$ de la masse centrale, est effectué en fonction des tensions appliquées au *flight tube* situé à la sortie de l'aimant. Ce mode est principalement utilisé pour les mesures isotopiques en travaillant sur les sommets de pics ;
- Un troisième mode, *Q scan*, est une combinaison des deux premiers. Il est destiné à un balayage rapide du spectre de masse.

2.2. Performances

Des tests en conditions normales d'utilisation ont été effectués et comparés à ceux effectués sur l'ancien système Finnigan Mat Sola lors de sa réception, Tableau 1.

Le gain de **sensibilité** peut se chiffrer par un facteur 3 pour le quadripôle, excepté pour les éléments légers, et un facteur 100 pour le magnétique en basse résolution ($R = 300$), ce qui en fait un outil extrêmement performant pour l'analyse d'ultra traces. Cette très grande sensibilité nécessite en revanche des conditions d'environnement de grande propreté et des qualités de réactifs, eau déionisée et acides, de haute pureté.

Les **répétabilité** et **reproductibilité** dans le temps des mesures obtenues avec les nouveaux systèmes sont considérablement améliorées surtout si l'on tient compte de la teneur des éléments 100 fois plus faible que celle utilisée lors des tests effectués sur le Sola.

Tableau 1

ICP/MS	Sola	PQExcell	Axiom
Sensibilité	$2 \cdot 10^7$ ions/ppm	$3 \cdot 10^7$ à $6 \cdot 10^7$ ions/ppm	$80 \cdot 10^7$ à $140 \cdot 10^7$ ions/ppm ($R = 300$)
Stabilité à long terme (Be-Mg-Co-In-Pb)	$\sigma_r \leq 2 \%$ (100 $\mu\text{g/l}$)	$\sigma_r \leq 1 \%$ (1 $\mu\text{g/l}$)	$0,5 \% \leq \sigma_r \leq 3 \%$ (0,5 $\mu\text{g/l}$)
Répétabilité de mesure isotopique $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$0,3 \% \leq \sigma_r \leq 0,5 \%$	$0,1 \% \leq \sigma_r \leq 0,3 \%$	$0,05 \% \leq \sigma_r \leq 0,1 \%$
Justesse des mesures isotopiques Biais en masse	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} \approx 2 \%$ $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd} \approx 1 \%$ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 1 \%$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} \approx 10 \%$ $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd} \approx 2 \%$ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 1,5 \%$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} \approx 10 \%$ $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd} \approx 0,6 \%$ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 2 \%$

La stabilité des mesures de **rapports isotopiques** est très supérieure sur l'ICP/MS magnétique, $0,05 \% \leq \sigma_r \leq 0,1 \%$. La forme trapézoïdale des pics favorise les balayages en masse du champ électrostatique et donc l'acquisition des mesures. Cette caractéristique sera un atout important dans l'application de notre protocole métrologique de la dilution isotopique. La normalisation des rapports isotopiques pour corriger le biais en masse du spectromètre devrait par conséquent se faire d'une manière beaucoup plus fiable et reproductible dans le temps, ce qui, de surcroît, diminuera la fréquence de mesure du matériau de référence certifié en isotopie.

La stabilité des mesures de l'ICP/MS quadripolaire est également excellente avec une très bonne reproductibilité dans le temps contrairement à notre ancien système.

La **justesse des mesures isotopiques** est sensiblement la même quel que soit le système utilisé à l'exception des mesures effectuées sur les éléments légers, tels que le bore, pour lequel un biais important est constaté sur les nouveaux appareils. Ce phénomène n'est pas une surprise puisqu'il avait été mentionné lors des essais effectués chez les fournisseurs. Il provient de la transmission des ions qui fait apparaître une montée exponentielle de la sensibilité sur le début du spectre de masse et notamment sur le bore.

Autre particularité, le mode de comptage des ions sur les nouveaux ICP/MS permet de travailler sur une large gamme de concentrations, avec un passage automatique, contrairement au Sola, du mode de comptage d'impulsions au mode analogique pour le système de détection du PQ Excell (*discrete dynode electron multiplier*) et un basculement du faisceau d'ions du multiplicateur d'électrons sur la cage de Faraday pour l'Axiom. La **linéarité** a été vérifiée au voisinage de ce point critique, $4 \cdot 10^6$ coups/s pour l'Excell et $2 \cdot 10^6$ coups/s pour l'Axiom et nous avons pu confirmer le bon fonctionnement de ces différents systèmes.

2.3. Comparaison, « plasma froid » - CCT – haute résolution

Ces trois configurations permettent de diminuer ou de supprimer certaines interférences isobariques et polyatomiques principalement sur des éléments comme $^{39}\text{K}^+$, $^{40}\text{Ca}^+$, $^{51}\text{V}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{75}\text{As}^+$, $^{78}\text{Se}^+$, $^{80}\text{Se}^+$... qui sont impossibles à déterminer en conditions normales d'utilisation de l'ICP/MS.

L'objectif de cette comparaison a été de définir la configuration la mieux adaptée à un problème d'interférence donné.

Cependant, elles impliquent des conditions relativement extrêmes pour les différents paramètres ICP et ceux de l'optique ionique. C'est pourquoi, ont été re-déterminés, pour chacune d'elles, les limites de détection, la répétabilité des mesures, la linéarité de la réponse de l'appareil, et le biais en masse du spectromètre utilisé en vue d'effectuer des mesures isotopiques. Aucun écart significatif n'a été mis en évidence.

Une synthèse des résultats est présentée ci-après.

2.3.1. Plasma froid / PQ Excell

Le but de travailler en plasma froid est de diminuer la formation d'ions contenant de l'argon, $^{40}\text{Ar}^+$, $^{56}\text{ArO}^+$, $^{80}\text{Ar-Ar}^+$...

Sa mise en œuvre nécessite un certain temps car la taille très réduite du plasma ($P \approx 600$ W), engendre un réglage minutieux de l'ensemble des paramètres. C'est en revanche la configuration la mieux adaptée à l'analyse des éléments légers tels que $^{39}\text{K}^+$ et $^{40}\text{Ca}^+$, Tableau 2. On peut rappeler que l'argon du plasma ICP, en condition normale d'utilisation ($P \approx 1\,300$ W), masque totalement ces deux éléments.

2.3.2. CCT/PQ Excell

Un mélange d'hélium et d'hydrogène dans la cellule de collision est plus efficace que l'hélium seul pour dis-

Tableau 2

Elément isotope	${}^7\text{Li}^+$	${}^{23}\text{Na}^+$	${}^{24}\text{Mg}^+$	${}^{39}\text{K}^+$	${}^{40}\text{Ca}^+$	${}^{56}\text{Fe}^+$
LD (3 σ) Plasma froid	$\approx 0,002 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,12 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,02 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,10 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,30 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,04 \mu\text{g/l}$
LD (3 σ) Cond. std	$\approx 0,010 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,10 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,07 \mu\text{g/l}$	N M *	N M *	N M *

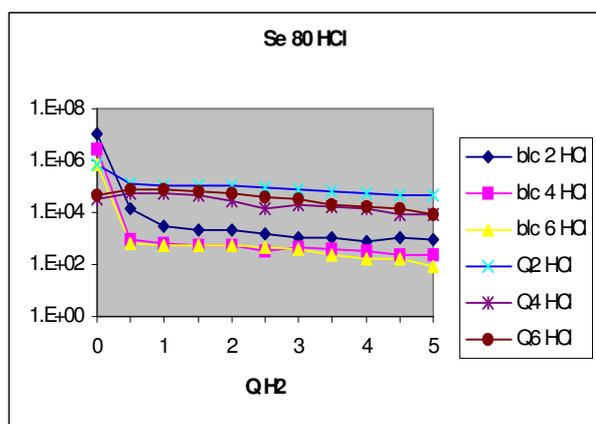
* N M : non mesurable

Tableau 3

Interférence	$\text{ClOH}^+ / {}^{52}\text{Cr}^+$	$\text{ArO}^+ / {}^{56}\text{Fe}^+$	$\text{ArCl}^+ / {}^{75}\text{As}^+$	$\text{ArAr}^+ / {}^{80}\text{Se}^+$
Mélange de gaz	6 ml/min He + 1 ml/min H_2	2 ml/min He + 1 ml/min H_2	6 ml/min He + 0,5 ml/min H_2	2 ml/min He + 1,5 ml/min H_2
LD (3 σ) CCT	$\approx 0,02 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,03 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,003 \mu\text{g/l}$	$\approx 0,01 \mu\text{g/l}$
LD (3 σ) Cond. std	$\approx 0,10 \mu\text{g/l}$ (en milieu HCl)	N M *	N M * (en milieu HCl)	N M *

* N M : non mesurable

socier les combinaisons polyatomiques avec l'argon. Le cas de l'interférence ${}^{80}\text{Ar-Ar}^+$ sur le ${}^{80}\text{Se}^+$ est donné en exemple sur la figure 1 qui représente la variation du bruit de fond et du signal net, échelle logarithmique, en fonction des mélanges hélium – hydrogène :

Fig. 1. - Séparation ${}^{80}\text{Se}^+/\text{Ar}_2^+$.

blc 2 HCl : intensité du fond en milieu chlorhydrique pour un débit d'hélium de 2 ml/min ;

Q2 HCl : signal net du ${}^{80}\text{Se}^+$, 10 $\mu\text{g/l}$, en milieu chlorhydrique pour un débit d'hélium de 2 ml/min.

L'interférence sur le sélénium est très importante, l'hélium seul ne permettant pas de la supprimer. L'hydrogène est très réactif sur l'ion moléculaire ${}^{80}\text{Ar-Ar}^+$.

Le mélange de gaz est relativement spécifique à l'interférence considérée afin d'optimiser les rapports signal / bruit de fond et donc les limites de détection de l'élément à analyser, Tableau 3.

2.3.3. Haute résolution / Axiom

Contrairement aux deux précédentes configurations qui ont un domaine d'application bien précis, la haute résolution, pour des $R \leq 12\,000$, est dans son principe applicable sur tout le domaine du spectre de masse. Sa mise en œuvre est simple mais elle est au détriment de la sensibilité.

Le taux de transmission des ions en fonction de la résolution de l'Axiom a été testé sur l'indium à 0,5 $\mu\text{g/l}$, Tableau 4.

Tableau 4

Résolution	Nombre d'ions/s	Transmission
400	$1 \cdot 10^6$	Signal de référence
3 000	220 000	22 %
6 000	100 000	10 %
10 000	54 000	5,4 %

La répétabilité obtenue sur la mesure avec une résolution de 6 000 est inférieure à 2 % relatif.

Deux exemples de séparation de pics dans le cas d'interférences isobariques sont présentés, figures 2a et 2b : analyses du chrome et du vanadium (10 µg/l) en présence d'une matrice HCl à 2 %. Une résolution moyenne de $R = 3\ 000$ est suffisante pour séparer le ^{52}Cr de l'ion moléculaire ClOH tandis que le dosage du ^{51}V , dans cette matrice, ne peut se faire qu'avec une $R = 10\ 000$ au lieu d'une résolution théorique de 3 000 compte tenu de l'importance du pic correspondant à l'ion ClO (résolution en abondance).

2.3.4. Synthèse de la comparaison

L'ICP/MS est une technique instrumentale qui permet d'analyser la plupart des éléments chimiques. Cependant, quelques interférences isobariques obèrent ses performances. La mise en œuvre des conditions de « plasma froid », de la cellule de collision CCT ou de la haute résolution élargit le domaine déjà vaste de cette technique.

Cette première étude nous a permis de tirer quelques réflexions d'ordre général concernant ces trois configurations :

- Facilité de mise en œuvre. Elles nécessitent toutes les trois des réglages appropriés des différents paramètres de la source ICP et de l'optique ionique. Nous avons constaté que cette opération est plus rapidement réalisée dans le cas de la haute résolution de l'Axiom. Rappelons que basse et haute résolutions peuvent être combinées dans un même programme analytique.

A titre indicatif, le tableau 5 regroupe les principaux paramètres de l'ICP/MS PQ Excell en conditions standards d'utilisation, de plasma froid et en mode CCT.

Tableau 5

Paramètre	Cond. Std.	Plasma froid	CCT
Débit d'argon plasma	14 l/min	14 l/min	14 l/min
Débit d'argon auxiliaire	0,48 l/min	0,48 l/min	0,75 l/min
Débit d'argon nébulisation	0,94 l/min	0,97 l/min	0,86 l/min
Puissance incidente	1 350 W	690 W	1 350 W
Extraction	- 467 V	- 215 V	- 330 V
Pole Bias	+ 2,1 V	+ 6,0 V	- 5,0 V
Focus	+ 15 V	+ 8,2 V	+ 9,5 V

- Domaine d'application – Le « plasma froid » et la cellule de collision sont efficaces pour résoudre les interférences dues à l'argon dans le domaine des

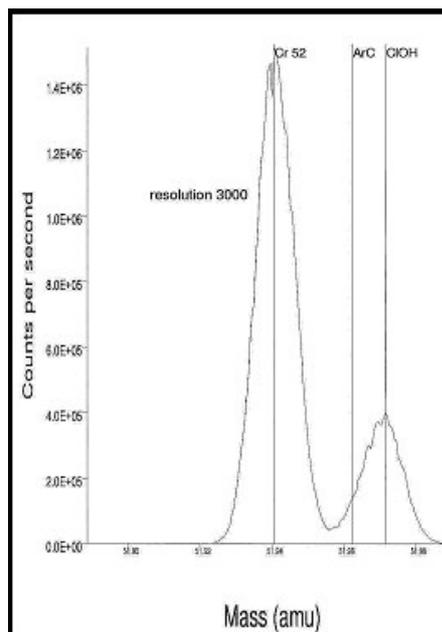


Fig. 2a. - Séparation $^{52}\text{Cr}^+/\text{ClOH}^+$.

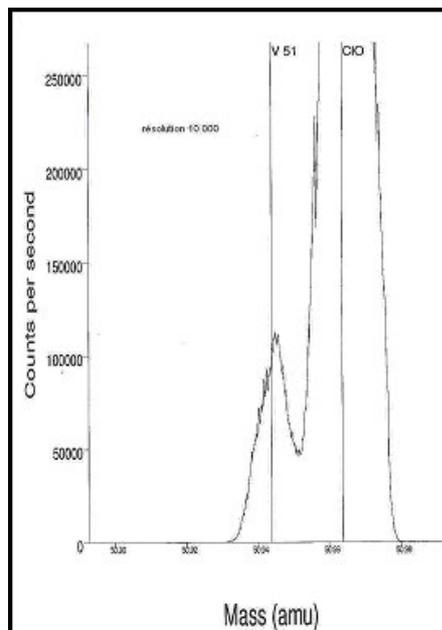


Fig. 2b. - Séparation $^{51}\text{V}^+/\text{ClO}^+$.

faibles et moyennes masses < 100 u, alors que la haute résolution, pour des $R \leq 12\ 000$, est, dans son principe, applicable sur tout le domaine du spectre de masse.

- Mesures isotopiques – Ce point est important puisqu'il représente la majeure partie de nos activités. Leurs qualités dépendent essentiellement de la justesse et de la stabilité. Dans leurs domaines décrits ci-dessus, la CCT voire le « plasma froid » apparaissent fournir de meilleurs résultats que la haute résolution compte tenu de la difficulté d'intégrer les pics très fins que cette dernière engendre.

Les exemples d'interférences traitées dans cette première étude nous ont amenés à dresser un tableau récapitulatif dans lequel figurent l'élément/isotope à analyser, le type d'interférence, la ou les méthodes permettant de la résoudre et la configuration préférentiellement choisie (en **gras**), Tableau 6. Cette liste n'est pas exhaustive et demande à être complétée.

Les abréviations suivantes ont été utilisées :

PF – Plasma froid (PQ Excell)

CCT – Cellule de collisions (PQ Excell)

HR – Haute résolution (Axiom)

Tableau 6

Elément/Isotope	Interférent	Configuration
⁷ Li	fond/pollution	PF – CCT
²³ Na	fond/pollution	PF – CCT
²⁴ Mg	C ₂	PF – CCT
³¹ P	NOH	HR
³⁹ K	ArH - NaO	PF
⁴⁰ Ca	Ar	PF
⁵¹ V	ClO	HR
⁵² Cr	ArC - ClOH	HR – CCT
⁵⁶ Fe	ArO	HR – CCT - PF
⁷⁵ As	ArCl	CCT – HR
⁷⁸ Se	Ar ₂ - ArCa	CCT – HR
⁸⁰ Se	Ar ₂	CCT – (HR)

3. Mise en œuvre de la dilution isotopique

La validation de notre protocole métrologique de la dilution isotopique sur l'ICP/MS, PQ Excell, par rapport à l'ancien système Finnigan Mat Sola a été effectuée sur un échantillon de riz ayant servi à la campagne CCQM P29, tableau 7.

Tableau 7

Elément	CCQM P29 (*)	ICP/MS Sola	ICP/MS PQExcell
Cadmium (n mol/g) k = 2	14,22 ± 0,18	14,00 ± 0,46	14,33 ± 0,22

(*) : Moyennes arithmétiques et incertitudes obtenues à partir des écarts types des moyennes des laboratoires.

La très bonne répétabilité dans les mesures de rapports isotopiques sur le PQ Excell permet de diminuer,

par un facteur ≈ 2 , l'incertitude élargie sur le cadmium. La valeur moyenne est légèrement supérieure à celle obtenue avec le Sola tout en restant dans son intervalle de confiance. Ceci est essentiellement dû à la normalisation des rapports isotopiques mesurés. On peut rappeler que cette étape est nécessaire pour prendre en compte le biais en masse du spectromètre déterminé à partir des mesures effectuées sur un matériau de référence certifié en isotopie. Ce matériau de référence est analysé régulièrement de manière à encadrer le plus finement possible les mesures faites sur les solutions de mélange, *spike* – échantillon. L'excellente reproductibilité dans le temps du PQ Excell permet de rendre beaucoup plus fiable et exacte cette étape de normalisation.

La même démarche de validation de la dilution isotopique sur l'Axiom par rapport au PQ Excell a été entreprise lors de la certification d'un matériau de référence d'eau souterraine, projet METREAU [7].

Les nouveaux ICP/MS ont été engagés lors de différentes campagnes organisées par l'IRMM – BCR (certification de l'étain dans trois sédiments, CRM 277R – 280 R – 320 R), le CCQM (P13 et P39) dans le cadre du projet METREAU, réseau RITEAU, (MRC d'eau souterraine et valeurs de référence en cadmium et plomb dans une eau minérale) :

3.1. Certification IRMM-BCR

Une des missions fondamentales du laboratoire national de métrologie chimique, BNM-LNE, est le transfert de cette métrologie vers les utilisateurs. Une des façons de l'effectuer est de participer aux campagnes de certification de matériaux de référence qui seront ultérieurement utilisés par les laboratoires de terrain.

Les principes de base de l'IRMM/BCR pour la certification sont la multiplicité des méthodes d'analyses et le savoir-faire des laboratoires participants en regard du matériau à certifier.

Le recours, en complément, aux méthodes de référence primaire est néanmoins de plus en plus fréquent. La dilution isotopique par ICP/MS est donc mise en œuvre dans le cas d'analyse d'éléments en faibles teneurs pour confirmer ou non les valeurs obtenues par l'ensemble des laboratoires. Cette tâche est normalement confiée à l'IRMM. Cependant dans le cas d'éléments réputés difficiles, un second résultat par DI-ICP/MS est requis. C'est dans ce cadre que l'expérience du BNM-LNE ou d'un autre LNM, est sollicitée.

Des nouveaux lots de trois sédiments, estuaire – lac – rivière, BCR-277R, -280R, -320R, ont été certifiés. Le BNM-LNE a participé à la certification de l'étain,

identifié par la référence (07 ICPMS ID) sur les figures 3a, 3b et 3c.

Le nombre de laboratoires ayant fourni des résultats est faible. L'ICP/MS apparaît être la seule technique instrumentale capable de mesurer des teneurs aussi faibles en étain. On observe pour les trois sédiments une très bonne cohérence entre les deux laboratoires ayant mis en œuvre la dilution isotopique, références 06 et 07 ICP MS ID. Les résultats obtenus après étalonnage externe de l'ICP/MS par les autres laboratoires apparaissent plus dispersés et moins reproductibles d'un sédiment à l'autre. Ils contribuent beaucoup aux incertitudes relativement fortes, $\approx 10\%$, sur les valeurs certifiées de l'étain (les incertitudes associées aux valeurs de chaque laboratoire reportées sur ces graphiques correspondent aux écarts types de reproductibilité ($N = 6$), celles du BNM-LNE sont particulièrement faibles).

3.2. CCQM P13

Cette nouvelle campagne CCQM a été pilotée par le LGC. Elle a eu pour objectifs d'établir les capacités des Laboratoires Nationaux de Métrologie (LNM) à déterminer les teneurs d'éléments nutritionnels essentiels, calcium, cuivre et toxique, cadmium, dans une matrice alimentaire reconstituée synthétiquement. L'intérêt de travailler sur des matrices synthétiques liquides est d'une part d'avoir des valeurs de références gravimétriques pour les éléments à analyser et d'autre part d'exclure de l'incertitude finale celles relevant d'une mise en solution de l'échantillon et de son homogénéité.

Les résultats obtenus pour les dosages du cuivre et cadmium sont représentés sur les graphiques des figures 4a et 4b.

Les résultats obtenus par le BNM-LNE avec ses nouveaux ICP/MS sont excellents tant au niveau de la justesse que de l'incertitude. Ils sont désormais tout à fait comparables à ceux des autres LNM ayant également mis en œuvre la dilution isotopique. Ceux obtenus par des méthodes plus traditionnelles, AAS ou voltamétrie, présentent des biais importants très probablement en raison d'effets de matrices mal contrôlés.

Tableau 8

Elément	Titre gravimétrique ($k = 2$)	Valeur BNM-LNE ($k = 2$)	Ecart relatif
Cu ($\mu\text{g/g}$)	0,447 17 \pm 0,000 62	0,449 0 \pm 0,007 4 (PQ Excell)	+ 0,45 %
Cd (ng/g)	5,122 2 \pm 0,001 7	5,104 \pm 0,043 (Axiom)	- 0,36 %

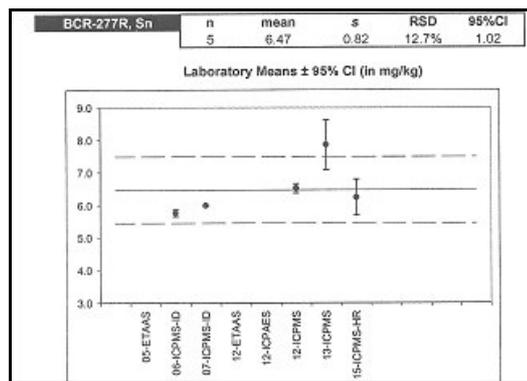


Fig. 3a. – Sn/BCR 277R.

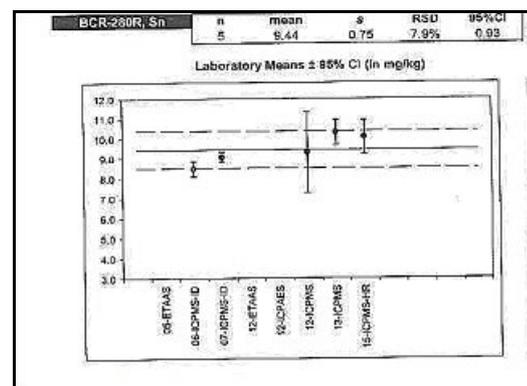


Fig. 3b. – Sn/BCR 280R.

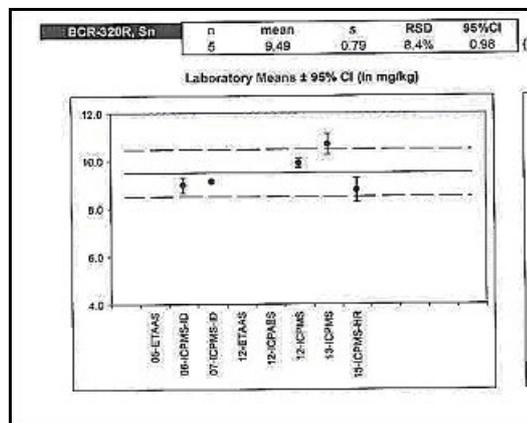


Fig. 3c. – Sn/BCR 320R.

Les écarts relatifs par rapport aux titres gravimétriques ne sont que de quelques pour mille, Tableau 8. Ceux des méthodes traditionnelles apparaissent d'un autre ordre de grandeur, $\approx 10\%$, ce qui confirme les qualités métrologiques de la dilution isotopique par ICP/MS.

3.3. CCQM P39

Cette campagne a consisté à déterminer des éléments

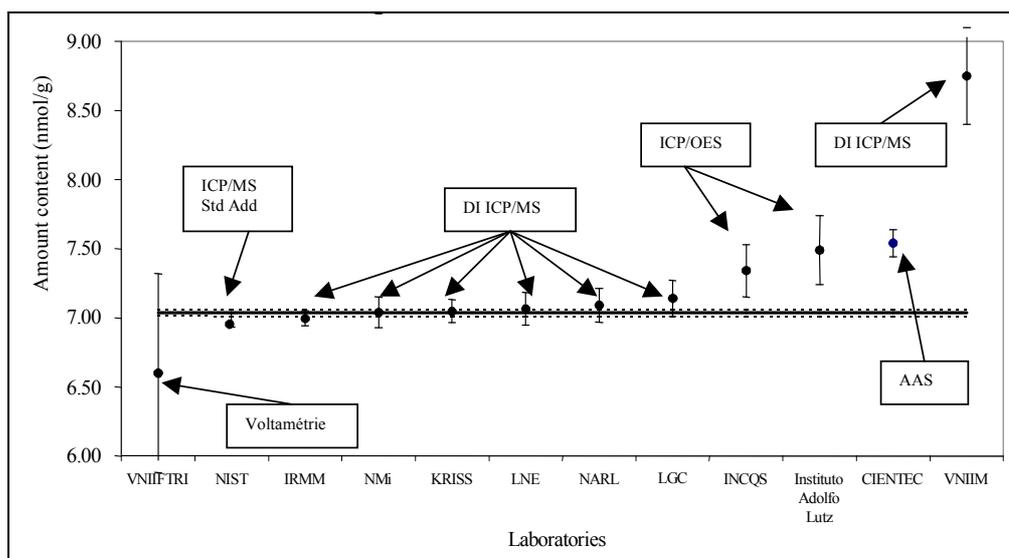


Fig. 4a. - Analyse du cuivre.

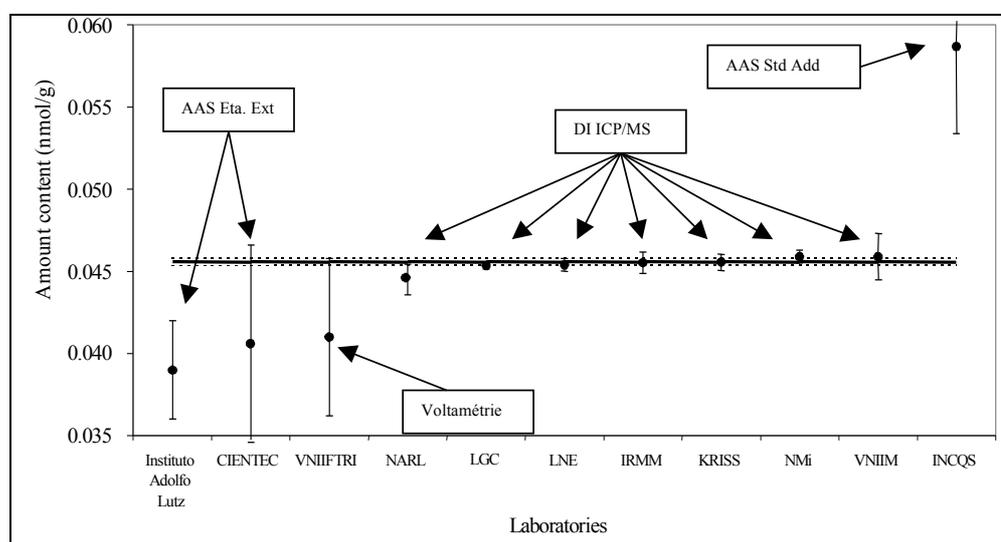


Fig. 4b. - Analyse du cadmium.

toxiques, plomb – arsenic – sélénium – mercure, dont les teneurs avoisinaient les seuils de réglementation européens, quelques mg/kg, dans une matrice alimentaire de tissus de thon (l'arsenic étant un élément mono isotopique, sa détermination a été effectuée par une méthode alternative à la dilution isotopique : l'étalonnage par identique [6]). La participation du BNM-LNE à cette campagne a eu pour objectifs de fortifier ses compétences dans ce domaine et de mettre en œuvre la dilution isotopique pour l'analyse d'éléments n'ayant pas encore été étudiés à ce jour, le mercure et le sélénium, car nécessitant pour le premier une grande sensibilité, apportée par l'Axiom, et pour le second la technologie de la cellule de collision, PQ Excell/CCT.

En conséquence, une validation interne de notre protocole métrologique appliqué à ces deux éléments a été

menée en parallèle à cette campagne sur un MRC de tissus de moules, CRM 278R, ayant une matrice proche de celle du thon.

L'ensemble des résultats de la campagne CCQM P39 est regroupé dans le tableau 9.

Tableau 9

Elément	Moyenne CCQM P39 $\mu\text{mol/kg}$ ($k = 2$)	Valeur BNM-LNE $\mu\text{mol/kg}$ ($k = 2$)
Hg	$21,11 \pm 0,28$	$21,64 \pm 0,81$ (Axiom)
Pb	$2,35 \pm 0,25$	$2,34 \pm 0,14$ (Axiom)
Se	$80,98 \pm 7,45$	$79,91 \pm 2,71$ (PQExcell/CCT)

Les valeurs du BNM-LNE obtenues par dilution isotopique sont en très bon accord avec les moyennes des laboratoires, figures 5a, 5b et 5c.

Les résultats obtenus par le BNM-LNE lors de cette nouvelle campagne CCQM P39 sont très satisfaisants. Ils nous ont permis de valider la mise en œuvre de la dilution isotopique appliquée à l'analyse du sélénium avec la technique par CCT et à celle du mercure, élément particulièrement difficile à doser. Cette campagne nous a donc fourni l'occasion d'élargir notre portée d'accréditation COFRAC et d'étoffer un peu plus nos possibilités en matière de mesures et d'étalonnages (CMC).

3.4. Projet METREAU

Ce projet, mené en partenariat avec le BRGM, Merck Eurolab et le Laboratoire départemental de Périgueux, a eu pour principal objectif de définir une structure métrologique fiable permettant d'améliorer la qualité des déterminations effectuées par les laboratoires d'analyses d'eau en évaluant les incertitudes sur l'ensemble de la chaîne de mesure, depuis le prélèvement de l'échantillon jusqu'à son analyse finale.

Ce projet pilote a porté sur l'analyse du cadmium et du plomb dans une eau souterraine et comprenait les différentes étapes suivantes :

- Évaluation des incertitudes liées aux méthodes d'analyse :
 - préparation et certification de matériaux de référence et solutions étalons afin de diminuer les incertitudes liées à l'étalonnage des instruments de mesure ;
 - participation à un essai d'aptitude du BIPEA portant sur l'analyse du plomb et du cadmium dans une eau de consommation, comparaison des valeurs obtenues par le LNE et celles obtenues par l'ensemble des laboratoires.
- Évaluation des incertitudes liées aux prélèvements :
 - évaluation des incertitudes liées à la méthode de prélèvement en minimisant au mieux la variabilité dans l'espace et dans le temps ;
 - évaluation des incertitudes relevant de la représentativité de l'échantillon en faisant varier les prélèvements dans l'espace et le temps.
- Évaluation de la contribution de chaque source d'incertitudes sur l'incertitude totale d'une détermination.

Le BNM-LNE a eu la tâche, entre autres, de mener à bien la première étape concernant les incertitudes liées aux méthodes d'analyse.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 10.

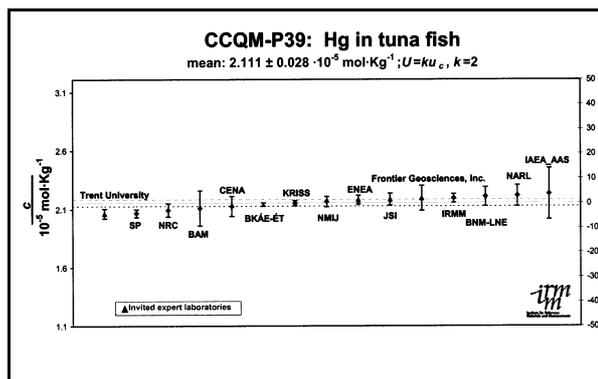


Fig. 5a. – Analyse du mercure.

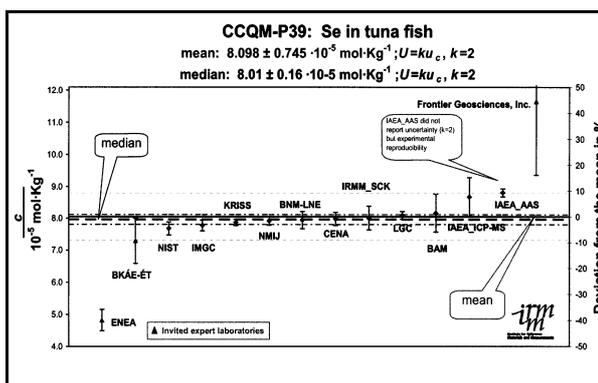


Fig. 5b. – Analyse du sélénium.

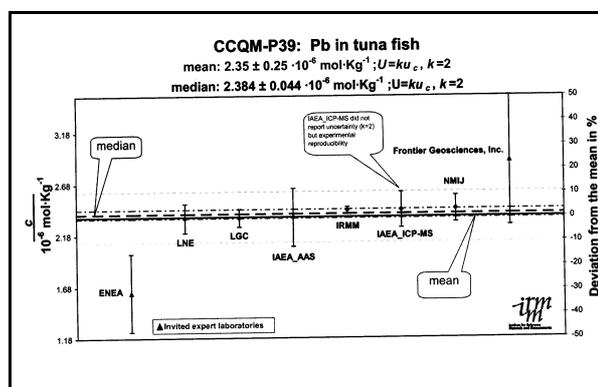


Fig. 5c. – Analyse du plomb.

Une bonne cohérence est en général observée entre les valeurs obtenues par DI-ICP/MS et les moyennes statistiques des résultats de l'ensemble des laboratoires (AA/four – ICP/OES – ICP/MS). Néanmoins la valeur moyenne du plomb dans le MRC d'eau souterraine apparaît faible en raison probablement d'une charge ionique importante pour cet échantillon (effet de matrice).

4. Conclusions

L'expérience acquise ces dix dernières années avec l'ICP/MS Quadripolaire Sola nous a permis de rapidement mettre en service le nouveau système Quadripolaire PQ Excell et de pouvoir exploiter ses capacités.

Tableau 10

Elément	Eau BIPEA		MRC eau souterraine	
	Valeur de référence DI-ICP/MS	Moyenne des laboratoires (*)	Valeur certifiée (**) DI-ICP/MS	Moyenne des laboratoires (*)
<u>Cadmium (µg/l)</u>	5,517 ± 0,075	5,38 ± 1,40	4,62 ± 0,36	4,60 ± 1,10
<u>Plomb (µg/l)</u>	21,54 ± 0,48	21,05 ± 4,88	19,76 ± 1,04	18,38 ± 4,76

(*) : Moyenne établie après avoir testé l'homogénéité des moyennes et des variances - incertitude calculée à partir de S_{aptitude}

(**) : Incertitude sur la valeur certifiée établie à partir de l'incertitude type : $u_{\text{MRC}}^2 = u_{\text{car}}^2 + u_{\text{hom}}^2 + u_{\text{stab}}^2$

De concept totalement différent et beaucoup plus complexe, l'ICP/MS à double secteur magnétique et électrostatique, Axiom, a nécessité une période de prise en main un peu plus longue. Aujourd'hui la qualité des résultats obtenus est conforme aux spécifications de l'appareil.

L'amélioration apportée par rapport à l'ancien système Sola se situe au niveau de la sensibilité et de la stabilité des mesures.

Des innovations technologiques, « Plasma froid », « Cellule de collision » et « Haute résolution », permettent d'élargir le domaine d'application à des éléments traditionnellement interférés par le plasma d'argon d'un ICP/MS. Un travail doit être poursuivi en CCT de manière à étudier l'efficacité de différents gaz réactifs dans la cellule comme N_2O , O_2 , NH_3 .

La mise en œuvre de notre protocole métrologique de la dilution isotopique lors de différentes campagnes d'inter comparaisons a montré la qualité et la fiabilité des résultats obtenus par le BNM-LNE avec ces nouveaux appareils. Les dernières campagnes CCQM P13 et P39 ont clairement mis en évidence l'amélioration de nos résultats, tant au niveau de la justesse que des incertitudes, vis à vis des autres Laboratoires Nationaux de Métrologie, tels que IRMM, NIST, LGC ...

Le projet METREAU, réalisé dans le cadre du réseau RITEAU, a confirmé la possibilité d'établir des valeurs de référence pour des campagnes d'essais d'aptitudes et de développer des matériaux de référence certifiés par une unique méthode de référence primaire.

Une étude est en cours de manière à évaluer la possibilité d'appliquer la dilution isotopique à l'analyse multi élémentaire tout en gardant son caractère métrologique. Si les conclusions s'avèrent positives, cette approche devrait concourir à favoriser la participation

du BNM-LNE aux campagnes nationales d'essais inter-laboratoires par l'établissement de valeurs de référence et à assurer ainsi la traçabilité des analyses effectuées par les laboratoires de terrain. Des contacts sont aujourd'hui en cours avec différents organisateurs notamment le BIPEA et AGLAE.

Enfin, durant l'année 2003, l'activité « Dilution Isotopique par ICP/MS » a été mise sous assurance qualité, auditée en novembre 2003 puis accréditée par le COFRAC depuis le 15 janvier 2004 pour l'analyse des métaux lourds dans des matrices environnementales et alimentaires, n° 2-54 annexe technique n° 9.

Références

- [1] MARSCHAL A., « La Mole : de la définition à l'utilisateur », *Bulletin du BNM*, n° 39, janvier 1980.
- [2] DE BIÈVRE P., « IDMS as a primary method of analysis », *Analytical proceedings of the SAC 92*, **30**, - 1993.
- [3] STUMPF C. et LABARRAQUE G., « La dilution isotopique par ICP/MS : une méthode de référence pour l'analyse d'éléments traces », *Spectra Analyse*, **32**, novembre 2003.
- [4] IGLESIAS M., GILON N., POUSSEL E., et MERMET J.M., « Evaluation of an ICP collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non interfered elements using the same gas conditions », *J. Anal. At. Spectrom*, **17**, 2002, 1240-1247.
- [5] GIESSMANN U. et GREB U. « High resolution ICP/MS: a new concept for elemental mass spectrometry », *Fres. J. Anal. Chem.*, **350**, 1994, 186-196.
- [6] LABARRAQUE G., MARSCHAL A. et SIGALA M., « La métrologie analytique par spectrométrie de masse ICP/MS », *Bulletin du BNM*, n° 115, 1999.
- [7] CHARLET P. et ROY S., « Compte rendu de projet METREAU », *document LNE*, janvier 2003.