



Table des matières

Préface	25
Liste des abréviations, sigles et acronymes	27
Chapitre 1 • Introduction	31
1 Principes fondamentaux de l'ICP-OES	33
1.1 Excitation et relaxation	33
1.2 Domaine de longueurs d'onde	34
1.3 Identification des raies	34
1.4 Définition d'un plasma	35
1.5 Gaz plasmagène (ou de refroidissement)	35
1.6 Mécanisme d'excitation dans un plasma du type ICP	35
2 Instrumentation	36
2.1 Genèse du plasma	36
2.2 Torche et mode d'observation	37
2.3 Systèmes d'introduction des échantillons	39
2.4 Spectromètres	39
2.4.1 Réseaux	39
2.4.2 Spectromètres	40
2.5 Détecteurs	40
2.5.1 Tubes photomultiplicateurs	41
2.5.2 Détection multicanal	41

3	Spectres observés	42
4	Mesures et interférences	43
4.1	Mesures	43
4.2	Description des interférences	43
4.2.1	Les interférences non-spectrales	43
4.2.2	Résolution des interférences non-spectrales	44
4.2.3	Les interférences spectrales	44
4.2.4	Résolution des interférences spectrales	45
5	Cahier des charges	46
6	Plan du livre	47
	Chapitre 2 • Définitions	49
1	Introduction	49
2	Matériau	50
2.1	Matrice et analyte	50
2.2	Vocabulaire associé aux concentrations des analytes	50
2.3	Échantillonnage	50
2.4	Échantillon	51
2.5	Prise d'essai	51
3	Processus de mesure	51
3.1	Mesurage	52
3.2	Mesurande & grandeur	52
3.3	Indication	52
3.4	Méthode & procédure	52
3.5	Résultat	53
3.6	Validation de la méthode de mesure	54
4	Procédure de mesure	54
4.1	Préparation des blancs	54
4.1.1	Blanc de matrice	54
4.1.2	Blanc de réactifs	55
4.1.3	Blanc instrumental	55
4.1.4	Blanc de méthode	55
4.2	Étalonnage	55
4.2.1	Définitions	55
4.2.2	Solution d'étalonnage	56
4.2.3	Solution de vérification	56
4.2.4	Dérive instrumentale	56
4.3	Mesurage	56
4.3.1	Signal (brut, net, stabilité)	56

4.3.2	Bruit	57
4.3.3	Correction de fond	57
4.3.4	Rapport signal sur bruit	58
4.3.5	Rapport signal sur fond	58
4.3.6	Répliques	58
4.3.7	Résolution spectrale et pouvoir de résolution	58
4.4	Résultat	58
4.4.1	Valeur d'une grandeur	58
4.4.2	Valeur vraie	59
4.4.3	Valeur de référence	59
5	Qualités analytiques	59
5.1	Erreurs	59
5.2	Exactitude	60
5.3	Justesse	61
5.4	Fidélité	61
5.5	Conditions de répétabilité	61
5.6	Répétabilité de mesure	61
5.7	Conditions de fidélité intermédiaire	61
5.8	Fidélité intermédiaire de mesure	62
5.9	Conditions de reproductibilité	62
5.10	Reproductibilité de mesure	62
5.11	Incertitude de mesure	62
5.12	Limite de détection	63
5.13	Limite de quantification	63
5.14	Linéarité	63
5.15	Robustesse	63
5.16	Sensibilité	64
5.17	Sélectivité	64
5.18	Traçabilité métrologique	64
Chapitre 3 • Gestion des échantillons au laboratoire		65
1	Introduction	65
2	Gestion administrative	65
2.1	De la réception des échantillons à l'émission des résultats	65
2.2	Exigences normatives	67
2.3	Exemple de procédure	67
3	Gestion physique	71
3.1	Choix du conditionnement	71
3.2	Précautions de stockage	71

3.2.1	Causes d'instabilité	72
3.2.2	Parades possibles	73
3.3	Exemple de procédure	73
Chapitre 4 • Préparation et traitement des échantillons avant analyse		83
1	Introduction	83
2	Contraintes et précautions à prendre	86
3	La transformation solide – liquide	87
3.1	Les réactifs	87
3.1.1	L'eau	87
3.1.2	Les acides	87
3.1.3	Les fondants	88
3.1.4	Les solvants organiques	88
3.2	L'attaque acide	89
3.2.1	Principe	89
3.2.2	Spécificités des acides et de leurs mélanges	90
3.2.3	Le matériel associé	93
3.2.4	Des étapes préliminaires possibles : la fusion alcaline, le frittage, la calcination	94
3.2.5	Exemples de préparation avec attaque acide	96
4	L'extraction liquide – liquide	100
5	La transformation liquide – gaz	101
Chapitre 5 • Qualification et suivi de l'appareillage		103
1	Principe général des tests de qualification	104
2	Qualification de l'installation	105
2.1	Temps de stabilisation	106
2.1.1	Procédure	106
2.1.2	Résultats	106
2.2	Stabilité à long terme	107
2.2.1	Procédure	107
2.2.2	Résultats	107
2.3	Transfert d'énergie	108
2.3.1	Procédure	109
2.3.2	Résultats	109
2.4	Sensibilité et répétabilité	110
2.4.1	Procédures	110
2.4.2	Résultats	110

2.5	Limite de détection	111
2.5.1	Procédure	111
2.5.2	Résultats	112
3	Résolution	112
4	Temps de dépollution	113
5	Qualification opérationnelle	114
5.1	Tests de premier niveau	114
5.1.1	Performances de l'appareil	114
5.1.2	Propreté de l'appareil	115
5.2	Tests de deuxième niveau	115
5.2.1	Conditions énergétiques du plasma	116
5.2.2	Efficacité et répétabilité de la nébulisation	116
5.2.3	Résolution	117
5.2.4	Propreté de l'optique	117
5.2.5	Performances	117
5.3	Tests de troisième niveau	119
6	Qualification de performances	120
7	Conclusion	121
Chapitre 6 • Réglages instrumentaux et stratégie d'étalonnage		123
1	Les paramètres opératoires	123
1.1	Paramètres instrumentaux	124
1.1.1	Systèmes d'introduction	124
1.1.2	Les conditions de plasma	139
1.2	Paramètres d'acquisition et d'exploitation des signaux	145
1.2.1	Temps d'intégration	145
1.2.2	Nombre de répliques	148
1.2.3	Mode d'intégration (surface/hauteur) et nombre de points	151
1.2.4	Exploitation du signal (intensité brute/nette, correction de fond)	157
1.2.5	Sélection des raies et problématiques associées	158
2	Les paramètres liés à la prise en compte des effets de matrice	160
2.1	Notion de robustesse	161
2.2	Changement de la répartition spatiale de l'analyte	162
2.3	Robustesse et effet dépressif dans la zone d'observation	164
2.4	Tests pour vérifier un effet dépressif identique pour tous les analytes	164
2.5	Étalonnage interne	166
2.6	Conclusion	167

3	Les paramètres associés à l'étalonnage	167
3.1	Rappels théoriques	168
3.1.1	Principe de l'étalonnage	168
3.1.2	Régression linéaire	168
3.1.3	Vérification de la linéarité	171
3.1.4	Observation des résidus	177
3.1.5	Incertitude sur la concentration	178
3.1.6	Pondération	187
3.1.7	Autres types de régression	192
3.1.8	Réétalonnage	199
3.2	Applications	201
3.2.1	Comparaison des mesures indépendantes et dépendantes	201
3.2.2	Influence de la pondération	202
3.2.3	Influence du nombre d'étalons	209
3.2.4	Phénomènes de courbure	211
3.2.5	Optimisation	218
3.3	Conclusion	220
	Chapitre 7 • Exploitation des résultats	223
1	Évaluation de la justesse, de la fidélité et des incertitudes	223
1.1	Évaluation de la justesse	223
1.1.1	À partir de matériaux de référence	224
1.1.2	Sans matériau de référence	226
1.2	Évaluation de la fidélité	227
1.3	Évaluation de la reproductibilité	227
1.4	Évaluation des incertitudes	228
1.4.1	Introduction	228
1.4.2	Rappel des notions de base : estimation des incertitudes élargies	228
1.4.3	Incertitude liée à un pipetage	230
1.4.4	Incertitude liée à un ajustement de volume	232
1.4.5	Incertitude liée à une pesée	234
1.4.6	Application à une mesure en ICP-OES	235
1.4.7	Conclusion	237
2	Détermination des limites de détection et de quantification	237
2.1	Limite de détection	237
2.1.1	Signal	237
2.1.2	Bruit	239

2.1.3	Courbe de Gauss	239
2.1.4	Signal et concentration minimale, méthode « $3s_B$ »	241
2.2	Détermination de la limite de quantification	243
2.2.1	Limite de détermination dite « $10s_B$ »	243
2.2.2	Limite de quantification fondée sur l'estimation de l'écart-type relatif du signal net	244
2.2.3	Limite de quantification fondée sur l'exactitude	246
2.2.4	Limite de quantification résultant de la procédure d'étalonnage	248
2.2.5	Démarche pour la détermination de la limite de quantification	250
2.3	Conclusion	254
3	Établissement du profil d'exactitude	255
3.1	Justesse	255
3.2	Fidélité	256
3.3	Profil d'exactitude	256
3.4	Évaluation de l'exactitude	257
3.4.1	Composants de la fidélité intermédiaire	257
3.4.2	Calcul des variances	257
3.4.3	Facteur d'élargissement k_s	260
3.4.4	Incertitude sur le biais	261
3.4.5	Application aux limites de tolérance	262
3.4.6	Limites d'acceptabilité	263
3.4.7	Essais interlaboratoires	264
3.4.8	Détermination pratique du profil d'exactitude	265
3.5	Exemples de résultats intralaboratoires	266
3.5.1	Comportements typiques	266
3.5.2	Influence de la pondération de la droite d'étalonnage	266
3.5.3	Variabilité en fonction des laboratoires	268
3.5.4	Comparaison des limites de quantification	270
3.6	Conclusions	271
Chapitre 8 • Dossier de validation		273
1	Définition d'un dossier de validation	273
2	Exemple	275
3	Matériel	275
3.1	Appareillage	275
3.2	Réactifs et produits	276
3.2.1	Eau ultrapure	276

3.2.2	Solutions étalons	276
3.2.3	Solution de vérification d'étalonnage	276
3.3	Conditions opératoires	277
4	Programme de validation	278
4.1	Plan d'étalonnage et plan de validation	278
4.2	Critères statistiques	279
5	Résultats	280
5.1	Sodium	280
5.1.1	Étude antérieure : détermination de la <i>LQ</i> par la norme XP T90-210 [93]	280
5.1.2	Construction du profil d'exactitude	280
5.2	Nickel	283
5.2.1	Étude antérieure : détermination de la <i>LQ</i>	283
5.2.2	Construction du profil d'exactitude	283
5.3	Autres éléments	285
6	Conclusion	288
Chapitre 9 • Conclusion		291
Bibliographie		293
Les coordinateurs		304
Les contributeurs		305