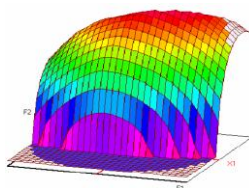


Année Universitaire : 2014-2015



Master Sciences et Techniques CAC Agiq

**Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion
industrielle de la qualité**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

**Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques**

**Validation d'une méthode d'analyse des traces
métalliques par ICP-MS**

Benjelloun El Ghali

Encadré par:

Mr. Abdelmalek Bousetta

Centre de recherche Réminex

Mr. Taoufiq Saffaj

FST Fès

Soutenu Le 22 Juin 2015 devant le jury composé de:

Pr. T. SAFFAJ

Pr. E.H. ALILOU

Pr. A. KANDRI RODI

Stage effectué à : Centre de recherche Réminex (Marrakech)

SOMMAIRE

Liste de tableaux et figures	4
Abréviation et symboles.....	4
INTRODUCTION	6
Présentation Société.....	7
1. Le Groupe ONA et la SNI	7
2. Le groupe MANAGEM et ses filiales.....	7
3. Le centre de recherche REMINEX.....	8
I. PARTIE THEORIQUE	10
I. Généralités	11
1. Historique	11
2. De métaux lourds à trace métallique.....	11
3. Les éléments de traces métalliques.....	11
4. Localisation.....	12
5. Utilisations.....	13
6. Impacts	14
7. Réglementation sur les éléments de traces métalliques.....	15
II. Analyse des traces métalliques dans les eaux	17
1. Introduction.....	17
2. Difficultés d'analyse.....	17
A. Spectrométrie de masse à couplage inductif	18
1. Introduction	18
2. Principe appareil	18
3. Appareillage	18
A. Système d'introduction.....	19
B. Générateur d'ions.....	19
C. Interface et optique ionique.....	19
D. Filtre de masse	20
4. Réactifs	20
5. Préparation.....	21
a. Des échantillons.....	21
b. De la solution d'étalonnage multiélément.....	22
c. Du blanc d'étalonnage.....	22
6. Eau de régale.....	23
B. Interférences en ICP-MS	23
1. Introduction	23
2. Interférences non spectroscopiques.....	23
A. Types.....	24
B. Solutions aux interférences	24
3. Interférences spectroscopiques.....	25

A. Types.....	25
B. Solutions aux interférences.....	25
C. La cellule collision-réaction.....	26
1.Principe	26
2.Mode d'utilisation	26
3. Conditions pour résolution des interférences.....	26
4. Géométrie de la cellule.....	27
5. Mécanisme collisionnel ou réactionnel.....	27
6. Différents types de réactions.....	28
III. Statistique et Validation	29
A. Statistique.....	29
B. Validation.....	29
1.Introduction.....	29
2.Paramètres de validation.....	30
2.1 Linéarité.....	30
2.2 Exactitude.....	31
2.3 Limite de détection.....	32
2.4 Limite de quantification.....	32
2.5 Spécificité.....	32
2.5 Robustesse	32
Norme NF T90-210.....	33
II. PARTIE PRATIQUE.....	34
1.Introduction.....	35
2.Matériel et méthodes.....	35
3.Traces métalliques étudiées en mode standard.....	35
I. Optimisation des traces métalliques.....	35
1.Etude Fe et As.....	35
Démarche.....	35
Réactifs.....	36
Réactions.....	36
Optimisation des paramètres.....	36
Résultats.....	37
Discussion.....	37
Conclusion.....	37
II. Validation des méthodes.....	38
I. Etude fonction Etalonnage.....	38
1. Gamme d'étalonnage.....	38
2. Préparation des étalons.....	38
3. Analyse des étalons.....	39
4. Résultats initiale.....	39
5. Résultats.....	39

II. Etude exactitude de la limite de quantification	43
1. Démarche initiale.....	44
2. Procédure expérimentale.....	44
3. Réactifs.....	44
4. Analyse des étalons	44
5. Conclusion de l'étude.....	46
III. Etude des Rendements	46
1. Démarche.....	46
2. Réactifs.....	46
3. Préparation.....	46
4. Analyse.....	46
5. Calcul des paramètres.....	46
7. Résultats.....	47
8. Commentaire.....	47
9. Conclusion de l'étude.....	47
CONCLUSION.....	48
ANNEXES.....	49

Liste des tableaux et figures :

- **Tableau 1 : Filiales de MANAGEM.**
- **Tableau 2 : Concentration des ETM dans différents compartiments.**
- **Tableau 3 : Effet des ETM.**
- **Tableau 4 : Arrête rejets sur les sols.**
- **Tableau 5 : Arrête ETM dans les eaux potables selon OMS.**
- **Tableau 6 : Types de métaux et préparation.**
- **Tableau 7 : Propriétés des différents multipoles.**
- **Tableau 8 : Interférences en ICP-MS et gaz de résolution.**
- **Tableau 9 : Protocoles de validation.**
- **Tableau 10 : Masses des ETM étudiées.**
- **Tableau 11 : Conditions d'optimisation de l'appareil en mode STD**
- **Tableau 12 : Conditions d'optimisation de l'appareil en mode CCT.**
- **Tableau 13 : Débit de gaz ajouté.**
- **Tableau 14 : Intensités du Fe en mode STD et CCT.**
- **Tableau 15 : Intensités du As en mode STD et CCT.**
- **Tableau 16 : gamme d'étalonnage**
- **Tableau 17 : Paramètres de linéarité des ETM**
- **Tableau 18 : Valeurs de Cochran des ETM**
- **Tableau 19 : Intensités des ETM**
- **Tableau 20 : Grandeurs des ETM**
- **Tableau 21 : Biais des ETM**
- **Tableau 22 : Test d'adéquation**
- **Tableau 23 : Valeurs calculés de Fischer**
- **Tableau 24 : Valeurs de Fischer après test Dixon**
- **Tableau 25 : Valeurs de Fischer après transformation mathématique**
- **Tableau 26 : Valeurs de LQ des ETM**
- **Tableau 27 : Valeurs de la moyenne et écart-type des ETM**
- **Tableau 28 : Valeurs de vérification des inégalités**
- **Tableau 29 : Valeurs des rendements des ETM à 10 ppb**
- **Tableau 30 : Valeurs des rendements des ETM à 40 ppb**
- **Figure 1 : Laboratoires du centre de recherche.**
- **Figure 2 : Appareil ICP-MS.**
- **Figure 3 : Plasma.**
- **Figure 4 : Source ICP, interface et optique.**
- **Figure 5 : Filtre de masse.**
- **Figure 6 : Courbe des ajouts dosés.**
- **Figure 7 : Interférences spectroscopiques.**
- **Figure 8 : ICP-MS quadripolaire avec cellule collision-réaction.**
- **Figure 9 : Droite de Fe sans et avec gaz Hélium.**

Abréviations et symboles

- **ETM : Elément de trace métallique.**
- **STD : Standard.**
- **CCT : Chambre de Collision.**
- **LQ : Limite de Quantification.**
- **LD : Limite de détection.**
- **ICP-MS : Inductively coupled plasma mass spectrometry**
- **S_0 : Ecart type de mesure.**
- **S_r : Ecart type résiduel.**
- **e_i : Résidus**
- **F_{obs} : Critère de Fischer calculé**
- **F_{crit} : Critère de Fischer critique**
- **S^2_R : Variance de reproductibilité.**
- **S^2_r : Variance de répétabilité.**
- **n : nombre de niveaux**
- **k : répétitions par niveaux**
- **t_{cal} : Critère de student calculé**
- **t_{crit} : Critère de student critique.**
- **X_{blanc} : moyenne des blancs**
- **S_{blanc} : écart-type des blancs**
- **a_0 : ordonnée a l'origine**
- **a_1 : pente**
- **Y : moyenne générale**
- **s_{IQ} : écart-type de fidélité intermédiaire.**
- **R : Rendement moyen**

Introduction

A l'échelle nationale, le secteur de l'analyse minière connaît une évolution importante avec le développement de l'industrie et l'exploration minière, pétrolière et des exigences environnementales. Les nouvelles normes sur la qualité des analyses et la demande croissante des clients ont contribué au développement des laboratoires et des méthodes d'analyse. Le centre Réminex ne fait pas l'exception, car la demande en débit sur le marché de la valorisation minière à augmenter ces dernières années. La satisfaction des clients est un des objectifs essentiels de Réminex qui utilise ses capacités dans l'implantation d'un système de travail basée sur le professionnalisme et la créativité.

La quantification et la caractérisation des traces métalliques dans les eaux constituent une étape incontournable pour la recherche de nouveaux gisements miniers. En effet cette stratégie de recherche doit suivre une série d'étapes qui respectent le système d'assurance qualité mise en place par Réminex. A cet égard, le choix d'une méthode analytique et la technique instrumentale est d'une importance vitale pour atteindre les meilleures performances.

C'est dans cette perspective que mon projet de fin d'étude s'inscrit. Ainsi, l'objectif de cette étude a été :

- Optimiser des éléments en mode chambre de collision.
- Valider une méthode d'analyse des éléments de traces métalliques dans les eaux par ICP-MS.

Le premier chapitre théorique sera consacré à la présentation de Réminex, une généralité sur les éléments de traces métalliques, l'analyse des éléments traces par ICP-MS, ainsi que des notions sur la statistique et la validation. .

Concernant la deuxième partie pratique, elle sera consacrée à l'étude de l'optimisation du Fe et de l'As, puis la validation des éléments de traces selon l'étude des critères suivants : La fonction d'étalonnage, l'exactitude de la limite de quantification et l'étude des rendements.

Présentation Société

1. Le groupe ONA et la SNI :

Le groupe ONA était constitué avant sa dissolution par un conglomérat d'entreprises qui développait ses activités dans différents domaines parmi les quelles on peut citer le domaine : des mines, de l'agro-alimentation, de la métallurgie, des services financiers, etc... En 2010, la SNI prend un poids élevée dans le marché minier quand l'ONA annonce sa dissolution et commence à développer une nouvelle stratégie pour augmenter le secteur d'activité et sa production industrielle.

2. Le groupe MANAGEM et ses filiales :

MANAGEM est un groupe marocain impliqué dans le secteur des mines et de l'hydrométallurgie. Il opère depuis des années dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation des métaux de base, des métaux précieux, du cobalt et d'autres minerais. Le groupe MANAGEM gère une dizaine de filiales au Maroc et a l'international.

Son activité comporte 2 métiers :

La mine : Dans ce secteur, MANAGEM exploite des éléments très variés comme le zinc, le cuivre, le plomb et des métaux précieux à savoir l'or et l'argent. Le développement minier de MANAGEM se poursuit à travers de plusieurs projets au Maroc et en Afrique.

L'hydrométallurgie : Dans ce domaine, le groupe est spécialisé dans le traitement des matières complexes, la production de cathode de cobalt et des spécialités chimiques a forte valeur ajoutée comme l'oxyde de zinc, le sulfate de cuivre, le sulfate de nickel et le trioxyde d'arsenic. Le groupe s'appuie sur les équipes du centre de recherche et de l'ingénierie pour poursuivre le développement dans ce métier.

Pour assurer les performances et le développement de ces deux métiers, MANAGEM s'appuie sur ses entreprises de services spécialisées dans l'exploration, la recherche et développement, l'ingénierie, les sondages et les travaux miniers. Le groupe MANAGEM opère à travers ces filiales réparties sur l'ensemble du territoire national.

Filiales du groupe MANAGEM		
Abréviation	Service	Fonction
SMI	Métaux précieux	Production de lingots de métal d'une pureté de 99,5%
AGM		Extraction du Cu
CMG	Métaux de base	Exploitation des gisements et production du Zn, Pb et Cu
CTT	Métaux base+Hydrométallurgie	Recherche + Exploitation + Traitement de Co
SAMINE	Métaux de base	Production de fluorine
REMINEX	Service industriel+commercialisation	Recherche + Exploration + Ingénierie
TECHSUB		Sondages + travaux souterrains
MANDA-TRADE		Commercialisation des produits
LAMIKAL	Métaux	Production du Co et Cu en Congo
SAMAFO	Exploitation minière	Exploration + développement + exploration au Soudan
GOLDEN GABON	Métaux précieux	Exploitation + développement gisement Au au Gabon

Tableau 1 : Filiales de MANAGEM

3. Le Centre de Recherche REMINEX

Créé en 1985 le centre de Recherche REMINEX regroupe les activités recherche développement assistance industrielle et analyse et caractérisation. Le centre est situé près de la mine de Hajar à 35 km de Marrakech. REMINEX est impliqué dans plusieurs projets et missions nationaux et au niveau de l'Afrique. Il doit ces réalisations à la compétence, à l'expérience, à la créativité, et au professionnalisme de ces ingénieurs et techniciens, ainsi qu'à la diversité et à la qualité de son large réseau d'experts et de partenaires nationaux et internationaux.

Le centre de recherche développe ses compétences en 3 activités :

- La recherche
- Les analyses
- L'appui

3.1. Activité recherche :

Cette activité est orienté vers la mise au point des nouveaux procédés et la valorisation des différents minerais a valeur ajoutée. Elle est constituée des laboratoires suivants

- Laboratoire d'hydrométallurgie.
- Laboratoire de bio-hydrométallurgie.
- Laboratoire de minéralurgie.
- Laboratoire électrochimie.
- Pilote hydrométallurgie.

3.2. Activité analyse & caractérisation :

Le département d'analyse a pour mission :

- Réaliser les analyses chimiques (REMINEX et R&D)
- Développer des nouvelles méthodes d'analyses
- Présenter des services.
- Assister a d'autres laboratoires.

3.3. Activité appuie :

L'activité principale de ce département est d'améliorer la communication et les relations entre les différentes usines de MANAGEM.

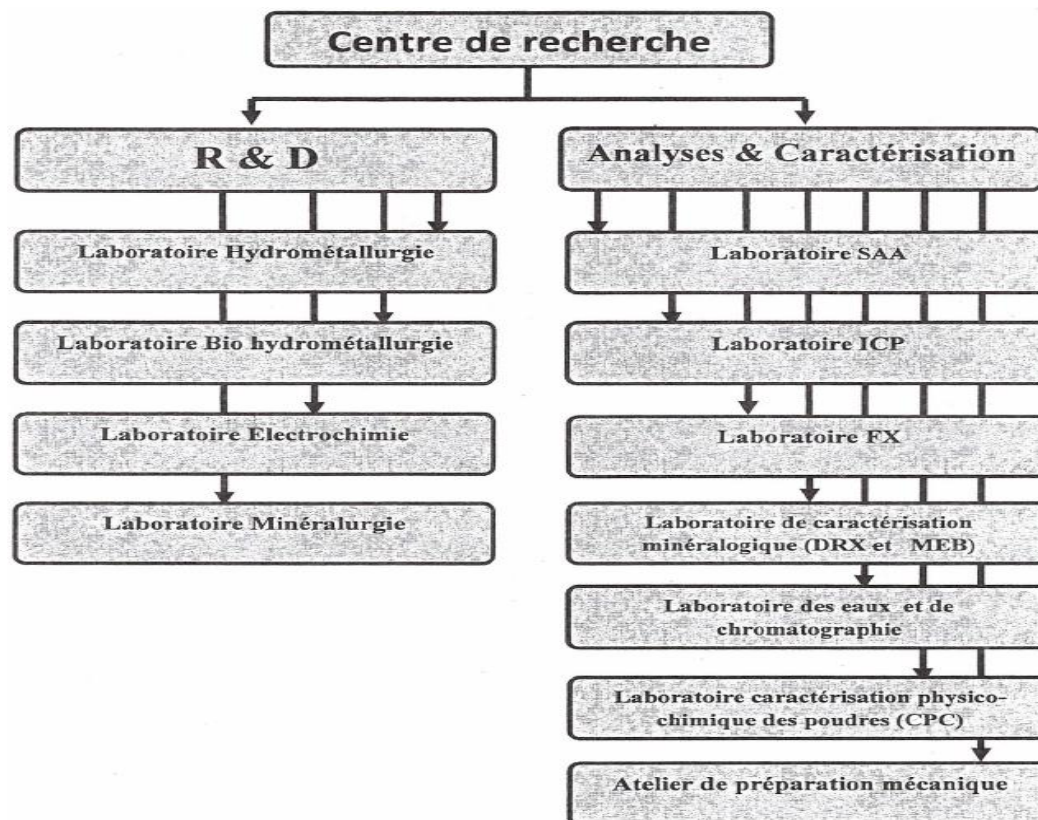


Figure 1 : laboratoires du centre de recherche

Partie Théorique

I. Généralités

1. Historique

Les métaux ont été depuis des décennies, les éléments majeurs à être extraits, étudiés et analysés pour différentes applications de la vie quotidienne. Ce sont des éléments essentiels qui ont eu un énorme poids dans le progrès de l'agriculture, de la guerre, du transport, de l'art et même de la cuisine. Au fur et à mesure que des nouveaux métaux apparaissaient, la métallurgie connaissait un développement illimité de ses capacités et se transformait vers une entité plus industrialisée. La plupart des métaux avaient des avantages pour l'être humain et on ignorait le côté polluant de certains d'entre eux. Ce n'est qu'au début du XX^{ème} siècle que l'être humain a commencé à s'intéresser aux métaux polluants et leurs effets sur l'environnement et la santé. Une étude plus complète des métaux a soulevé que les éléments métalliques les plus polluants étaient « Les métaux lourds ».

2. De « Métaux lourds » à « Traces métalliques »

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement en quantité très faible. La classification en métaux lourds n'est pas toujours certaine car on trouve des métaux qui ne sont pas particulièrement « lourds ». Tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux. En plus ces éléments se trouvent sous forme de trace et répartis dans toute la croûte terrestre. C'est pour ces raisons que la notion de « **métaux lourds** » a commencé à être substituée par celle de « **élément trace métallique** ».

3. Les éléments de traces métalliques

Les éléments traces métalliques sont des éléments naturellement présents dans les sols à une concentration inférieure à 1g/Kg. Ce sont des métaux ou métalloïdes essentiels et en même temps toxiques et dangereux.

Ces éléments peuvent se retrouver :

- ✓ Dans l'air
- ✓ Dans les eaux
- ✓ Dans les sols et les sédiments
- ✓ Dans les organismes animaux et végétaux

Les éléments traces métalliques peuvent être classés en 3 catégories :

- ✓ **Les indispensables a la vie** : F, Cu, Zn, Se, Co, I, Mn, Mo,
- ✓ **Non connues mais utiles** : Cr, B, Ni, Si
- ✓ **Les toxiques** : As, Al, Cd, Hg, Pb

4. Localisation

A. Dans les Roches et Minerais

La plupart des éléments en traces sont distingués selon leur dépendance ou non a des minerais.

I. Eléments en traces exprimés minéralogiquement :

Ce sont des éléments en traces qui se trouvent en combinaison avec d'autres éléments, un minerais de très petite taille, inclus dans un minéral plus grand. Ces microinclusions dont la taille est inférieure à 50 micromètres, sont étudiées régulièrement afin de bien les exploiter et connaître leurs propriétés physico-chimiques. Comme sorte d'exemple on peut citer le cas du tellure qui apparaît comme microinclusion de tellures (Pb, Ag, Au, Ni). Le germanium qui apparaît sous forme de microinclusions de sulfures complexes dans les sulfures.

II. Eléments en traces non exprimés minéralogiquement :

Ces éléments en traces sont indépendants les uns des autres, mais ils peuvent être combinés quand leur rayons ioniques ne dépasse pas 15% en formant des ions diadochiques (Théorie de V.M. Goldschmidt). Selon la localisation de l'élément dans le minéral on peut citer trois types de structures :

Camouflage : L'élément en trace remplace un élément majeur de même valence ($Ga^{3+}-Al^{3+}$, $Ge^{4+}-Si^{4+}$, par exemple).

Capture : L'élément en trace possède une valence supérieure a celle de l'élément majeur ($Sc^{3+}-Mg^{2+}$, $Pb^{2+}-K^{+}$, par exemple).

Admission : L'élément majeure possède une valence supérieure a celle de l'élément en trace ($Mg^{2+}-Li^{+}$, $OH^{-}-F^{-}$, $Al^{3+}-Be^{2+}$, par exemple).

B. Dans les sols

L'étude de la composition chimique des différents composants de la terre (noyau, manteau, croûte continentale et océanique) a permis de montrer que ces enveloppes contiennent des ETM en proportion variable et dont l'origine est naturelle. Les ETM qui se trouvent dans les sols provient :

- Des roches mères altérées (fond pédogéochimique naturel).
- Cumul des apports anthropiques.
- Cycles d'acquisition des teneurs en ETM.

	Croute océanique	Croute continentale
Cd (mg/Kg)	0,13	0,098
Co (mg/Kg)	47	29
Cr (mg/Kg)	270	185
Cu (mg/Kg)	86	75
Ni (mg/Kg)	135	105
Pb (mg/Kg)	0,8	8
Zn (mg/Kg)	85	80

Tableau 2 : Concentration des ETM dans différents compartiments

C. Dans les eaux

L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation... Les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification la chaîne alimentaire.

D. Dans l'air

Les émissions atmosphériques sont les responsables de l'accumulation des métaux lourds et des ETM dans l'air. Ces éléments se trouvent la plupart des fois sous forme de gaz, mais ils peuvent aussi se trouver en suspension dans l'air sous forme de poussières. La présence des ETM et métaux lourds dans l'atmosphère est une indication de contamination aérienne qui doit être contrôlé par différents organismes environnementales. Cette poussière est localisée surtout dans les atmosphères où il y a une forte activité industrielle.

5. Utilisations :

Les éléments de traces métalliques ont plusieurs utilisations : biologique, chimique, industriel, minière, etc... On peut citer comme sorte d'exemple :

- **L'argent (Ag) :** utilisé pour la bijouterie et l'argenterie. Pour les monnaies et médailles. Plusieurs utilisations industrielles.
- **Le chrome (Cr) :** C'est un pigment rouge utilisé dans le chromage des pièces métalliques.

- **Le cuivre (Cu)** : C'est un élément utilisé dans le domaine de l'électronique.
- **Le fer (Fe)** : Utilisé au niveau industriel pour fabrication des aciers.
- **Le mercure (Hg)** : Plusieurs utilités, par exemple pour la fabrication des piles électriques.
- **Le plomb (Pb)** : Il est utilisé pour la fabrication des batteries accumulateurs.
- **Le titane (Ti)** : C'est un élément inerte qui est utilisé pour la construction des réacteurs.

6. Impacts :

Les effets nocifs des éléments de traces métalliques est actuellement un sujet qui touche plusieurs compartiments de notre société. Ces effets ont une incidence majeure dans le domaine environnementale, sanitaire, toxicologique et surtout dans la pollution des sols, des eaux et de l'atmosphère.

A. **Impact environnementale-sanitaire** :

Les éléments de traces métalliques qui posent un problème pour l'environnement et la santé, sont surtout les nanoparticules ou bien des éléments associés à des aérosols de petite taille. Ces nanoparticules sont évacuées de l'atmosphère par dépôts humide pour se retrouver par la suite dans les sols, les sédiments et les eaux interstitielles puis dans les organismes et les écosystèmes, auxquels ils peuvent poser problèmes. Le rejet de certains ETM a été interdit a cause de leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé.

B. **Impact toxicologique** :

L'impact toxicologique des ETM dépend de leur forme chimique, de leur concentration et de leur contexte environnemental. La directive Européenne sur l'eau a identifié quelques éléments comme étant des '**Substances dangereuses prioritaires**' parmi ceux on trouve le **Cd, Pb et Hg**. Ces substances sont soumises à un objectif de rejet zéro dans les eaux souterraines. Par ailleurs une autre proposition de la Directive Européenne a définie 9 éléments traces à risque pour la santé humaine. Ces éléments sont **Cd, Pb, Hg, As, Ni, Cr, Cu, Zn et Se**.

ELEMENT TRACE METALLIQUE	EFFET
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur la foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI)
Cu	toxique envers les végétaux
Hg	toxique chronique et aigué
Ni	Allergie de peau, maladie respiratoires, cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentiel a faibles doses, Toxique a doses élevées
Zn	Ecotoxique pour les végétaux a des forts teneurs

Tableau 3 : Effet des ETM

C. Impact sur les sols et les végétaux :

- Pour les sols :

La contamination des sols résulte principalement de l'activité humaine qui est en quelque sorte la responsable du développement des micropolluants nocifs pour ces milieux. Il y en a plusieurs voies de contamination des sols comme **les retombées atmosphériques** ou **les pratiques agricoles**.

- Pour les végétaux :

Les ETM peuvent être bio-accumulés dans les tissus des plantes et induire aux perturbations aux niveaux de leurs métabolisme. L'effet toxique des éléments varie selon le type de métal présent, sa concentration dans la plante et le temps d'exposition. Les ETM présents dans les sols : Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , peuvent réagir avec d'autres éléments comme Ca^{2+} , K^{+} et Mg^{2+} qui sont des nutriments essentiels pour les plantes et éviter l'absorption de ces éléments par les plantes.

7. Réglementation sur les ETM

La toxicité des ETM a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette liste de réglementation varie selon les milieux considérés : 'émissions atmosphériques', 'rejets dans l'eau', 'mise en décharge', etc... Par exemple :

- **Pour les sols :**

Elément	Arrête du 8/01/98 France
Cr	150 mg/Kg
Cu	100 mg/Kg
Ni	50 mg/Kg
Zn	300 mg/Kg
Cd	2 mg/Kg
Pb	100 mg/Kg
Hg	1 mg/Kg

Tableau 4 : Arrête rejets sur les sols

- **Pour les eaux potables**

Paramètres chimiques	Norme Marocaine (ppb)	Norme Française (ppb)
Ag	10	10
Al	200	200
As	10	10
B	300	300
Ba	700	700
Be		0,2
Bi		100
Cd	3	3
Co		100
Cr	50	50
Cu	2000	2000
Fe	300	300
Li		30
Mo		70
Mn		500
Ni	20	20
Pb	25	25
Sb		5
Se	10	10
Sn		100
V		100
Zn	3000	3000

Tableau 5 : Arrête ETM dans les eaux potables selon l'OMS

II. Analyse des traces métalliques dans les eaux :

1. Introduction :

Le dosage des ETM peut être effectué par différentes techniques analytiques. La technique d'analyse utilisée pour doser les traces qui se trouvent dans les eaux, doit permettre une bonne quantification des éléments. Néanmoins pour l'analyse des traces on trouve des difficultés du principalement aux dimensions très faibles des éléments à doser. On utilisant des méthodes spectrométriques on peut aboutir à des seuils de détection de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} g/l. L'ICP-MS est une méthode spectrométrique utilisé pour la détection des ces traces métalliques dans les eaux.

2. Difficultés d'analyse :

L'analyse des ETM dans les eaux se heurte à deux difficultés :

A. Difficultés de mesure :

La mesure de la qualité des eaux ne permet pas toujours de déceler des contaminants en traces car ces derniers se retrouvent moins dans l'eau que dans les sédiments et ils ont tendances à s'adsorber. C'est pour cela que les mesures sont plus orientées vers les sédiments qui concentrent plus des traces métalliques que les eaux.

B. Difficultés d'analyse :

La présence et la mesure d'un contaminant est en elle-même insuffisante. Les variables déterminantes sont la solubilité du métal et sa faculté à être assimilé qui dépendent toutes deux de la forme chimique du métal et des conditions trouvées dans l'eau, ce qui permet de distinguer deux étapes d'analyse:

- **La solubilité** : Le comportement d'un micropolluant dépend de sa forme physico-chimique. Dans les eaux, les métaux sont présents sous forme d'oxydes ou de sels. Les composés insolubles sont absorber par les sédiments et on trouve des difficultés à localiser ses éléments dans les eaux.
- **Les lieux d'accumulation** : Les éléments en traces qui s'adsorbent préférentiellement sur les particules solides peuvent s'accumuler dans certaines zones favorables à la sédimentation ou à la concentration de particules. Ces zones d'accumulation sont des sources potentielles de pollution. Les particules qui y sont stockées peuvent être remises en suspension à l'occasion de crues.

A. Spectrométrie de masse a plasma couplage inductif (ICP-MS)

1. Introduction

L'ICP-MS est une technique d'analyse instrumentale qui se base sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments en fonction de leurs masses. Elle dose la quasi-totalité des éléments simultanément à l'état des traces et ultra-traces (mg/L et $\mu\text{g/L}$). Elle est caractérisé par :

- Vitesse d'analyse.
- Caractère multi-élémentaire.
- Précision.
- Combinaison des faibles limites de détection et une large gamme linéaire.

2. Principe appareil

Le plasma d'argon de la source d'ICP permet de décomposer l'échantillon, préalablement introduit sous forme liquide avant d'être transformé en aérosol puis d'atomiser et ioniser les espèces présentes. Les ions ainsi formés sont alors détectés en fonction de leur rapport masse sur charge, grâce à un analyseur quadripolaire.

3. Appareillage :

L'appareil ICP-MS est constitué des éléments suivants :

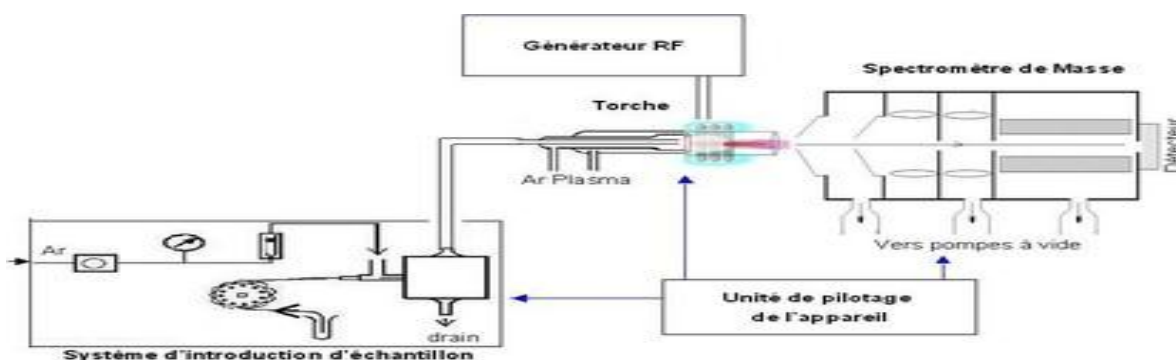


Figure 2 : Appareil ICP-MS

A. Système d'introduction :

L'échantillon est amené vers l'intérieur du spectromètre à l'aide d'une pompe péristaltique. Une fois arrivé au nébuliseur, l'échantillon liquide est dispersée en fines gouttelettes, créant un aérosol ($<10\mu\text{m}$). L'aérosol formé passe ensuite à une chambre de nébulisation où les gouttes vont être triées. Les fines gouttes sont aspirées vers le gaineur tandis que les grosses gouttes sont drainées et rejetées. L'aérosol est ensuite entraîné vers le plasma à travers un gaineur puis une torche.

B. Générateur d'ions

Un plasma est produit par couplage inductif dans un flux de gaz rare au sein duquel l'échantillon en solution est introduit sous forme d'aérosol. Le plasma est un gaz ionisé macroscopiquement neutre et caractérisé par la présence d'électrons libres. Le courant RF conduit à la génération d'un champ magnétique induisant à son tour un courant dans le flux d'argon. La création d'une décharge en sortie de la torche permet l'ionisation de l'argon et la transformation du milieu gazeux en plasma.

La température du plasma varie entre environ 4000 et 10000 K permettant la désolvatation, la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation d'une grande partie de l'échantillon.

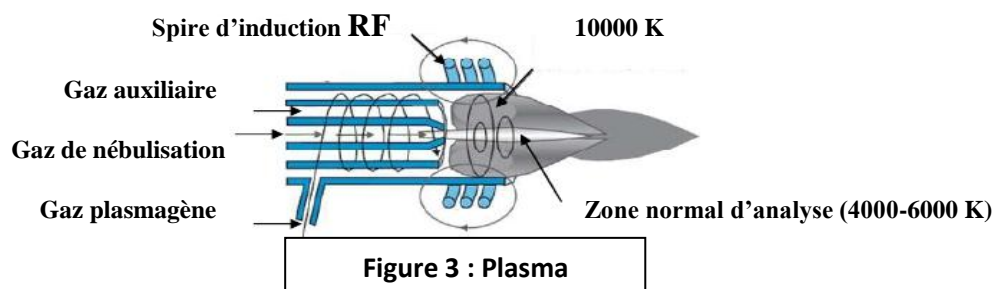


Figure 3 : Plasma

C. Interface et optique ionique

L'interface est constituée de deux cônes en platine appelés échantillonneur et écréteur. Ils se trouvent entre la torche qui est à pression atmosphérique et le spectromètre de masse dont la pression est de l'ordre de 10^{-5} . « L'échantillonneur » permet d'extraire les ions du plasma. Tandis que « l'écréteur » réalise le prélèvement du centre du faisceau d'ion. Le changement de pression entre la source et l'analyseur permet :

- ✓ Réduire la dispersion du faisceau d'ion.
- ✓ Obtenir une meilleure focalisation du faisceau.
- ✓ Limiter les dépôts des échantillons sur les surfaces internes.

Finalement le faisceau d'ions est focalisé avant l'entrée dans le filtre de masse par l'optique ionique qui est constituée par un ensemble de lentilles réfractaires.

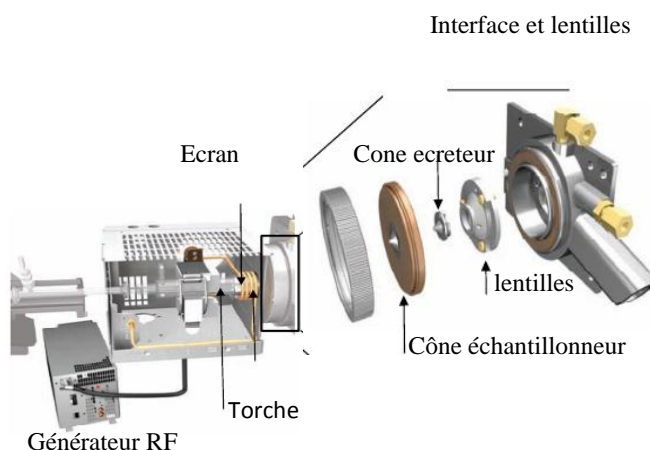


Figure 4 : Source ICP, Interface et optique

D. Le filtre de masse:

La séparation des ions selon leur rapport m/z est effectuée grâce à un quadripôle qui utilise la stabilité des trajectoires des ions dans un champ oscillant. L'analyseur quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles. Un ion positif pénétrant entre les barres du quadripôle sera attiré vers une barre négative. Si le potentiel change de signe avant que l'ion ne touche la barre, il changera de direction. Si un ion concret ne possède pas un bon rapport m/z sa trajectoire sera instable et il s'écrasera.

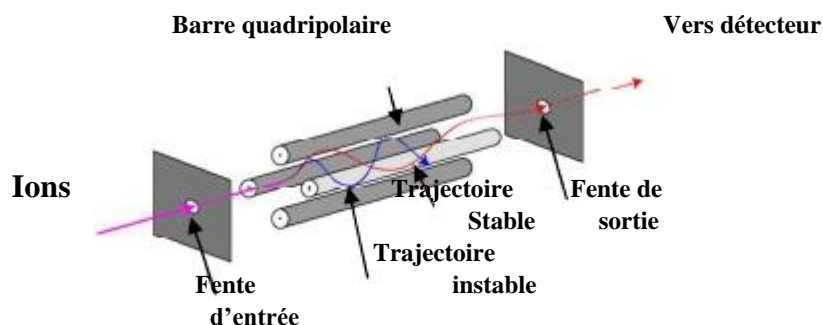


Figure 5 : Filtre de masse

4. Réactifs :

Pour un bon dosage des éléments à l'état des traces, il faut que les réactifs soient purs et que la concentration de l'analyte ou des substances interférentes dans les réactifs et l'eau soit négligeable en comparaison avec la plus faible concentration à déterminer.

- **Eau :** doit être conforme à la qualité 1 de l'ISO 3696:1987, pour toutes les préparations et dilutions d'échantillon.

- **Acide nitrique, chlorhydrique, sulfurique et peroxyde d'hydrogène.**
- **Solutions mères des éléments :** Ce sont des solutions utilisés pour la préparation des étalons $\rho = 1000$ mg/l Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Pd, Re, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, V, W, Y, Zn.
- **Solutions étalons multiélément :** Ils peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres solutions étalons. Ces solutions sont considérés comme stables quand elles sont bien conservées. Selon les éléments qu'on désire doser, on aura une solution étalon multiélément différente.
- **Solution de l'élément de référence (solution étalon interne) :** Le choix des éléments pour la solution de l'élément de référence dépend du contexte analytique. Il convient que les concentrations de ces éléments dans l'échantillon soient faibles. Parmi ces éléments de référence on a : In, Lu, Re, Rh et Y.
- **Solution d'optimisation :** C'est une solution utilisée pour l'étalonnage des masses et pour l'optimisation des conditions de fonctionnement de l'appareillage, par exemple, pour le réglage de la sensibilité maximale en ce qui concerne le taux de formation minimal d'oxydes et la formation minimale d'ions à doublet de charge. Il convient de choisir les concentrations en masse des éléments utilisés pour l'optimisation de façon à obtenir des comptages de plus de 10 000 coups/s.
- **Solutions d'étalonnage multiélément :** On choisie les concentrations en masse des solutions d'étalonnage de façon à obtenir une fidélité et une reproductibilité suffisantes et s'assurer que la gamme de travail est couverte. Leur stabilité doit être vérifié.

5. Préparation :

a. Des Echantillons :

La préparation des échantillons des traces métalliques qui se trouvent dans les eaux est plus facile que celle réalisé pour les solides. La préparation des échantillons touche surtout :

- Les métaux dissous
- Les métaux solubles à l'acide
- Les métaux extractibles totaux
- Les métaux totaux.

Terme recommandé	Opération sur le terrain	Opération au laboratoire	Ce qui sera dosé
Métal dissous	Filtration de l'échantillon puis conservation à pH<2 avec du HNO ₃	Aucune autre préparation de l'échantillon	Métaux dissous dans l'eau
Métal soluble à l'acide	Conservation à pH<2 avec du HNO ₃	Filtration sans minéralisation	Métaux dissous et métaux qui sont faiblement liés aux particules.
Métal extractible total	Conservation à pH<2 avec du HNO ₃	Minéralisation à chaud avec HNO ₃ +HCl	Métaux solubles à l'acide et métaux associés aux particules en suspension
Métal total	Conservation à pH<2 avec du HNO ₃	Minéralisation long à chaud avec du HF ou HClO ₄ ou H ₂ O ₂ pour solubiliser particules en suspension	Métaux extractibles totaux et tous les métaux de la phase particulaire

Tableau 6 : types de métaux et préparation

Les métaux dissous sont analysés dans les eaux souterraines et les eaux de surface pour juger sur la qualité des eaux.

Les métaux solubles à l'acide sont analysés pour vérifier le respect de certains règlements.

Les métaux extractibles sont analysés dans les eaux de surface pour déterminer la concentration en amont servant à établir des objectifs environnementaux de rejet et dans d'autres types d'échantillons.

b. De la solution d'étalonnage multiélément :

Les solutions d'étalonnage sont préparées selon la gamme de travail requise par dilution de la solution mère multiéléments ou mono-éléments. Chaque solution d'étalonnage doit contenir 1 % de HNO₃ et une concentration identique en élément de référence. Ces solutions sont préparées chaque jour.

c. Du blanc d'étalonnage :

La solution du blanc d'étalonnage permet de s'assurer que les niveaux du bruit de fond des analytes ne sont pas significatifs par rapport aux résultats de l'analyse. Cette solution contient 1 % de HNO₃ et les éléments de référence dans la même concentration que dans les solutions étalons.

d. Des échantillons de contrôle et de LQ :

Les solutions de contrôle et de limite de quantification sont préparées à partir d'une solution traçable de contrôle. Chaque solution doit contenir 1 % de HNO_3 et une concentration identique en élément de référence.

6. L'eau de régale :

C'est un mélange d'acides forts ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) concentré dans une proportion : 75 % **HCl**, 25 % **HNO₃**. Il permet la dissolution des métaux nobles tels que l'or, le platine qui ne sont pas attaquables en milieu acide classique (acide sulfurique seule, acide nitrique seul). Ce mélange est utilisé aussi pour le nettoyage de la verrerie et pour les réactions d'oxydation des composés organiques. La manipulation doit toujours obéir des conditions de sécurité bien stricte.

B. Interférences en ICP-MS

1. Introduction

La principale limitation de l'ICP-MS c'est la présence des interférences rendant parfois difficile l'interprétation des spectres. On trouve 2 types d'interférences en ICP-MS : Les interférences non spectroscopiques et les interférences spectrales ou spectroscopiques :

2. Interférences non spectroscopiques :

A. Type :

Ce sont des interférences qui résultent de l'effet de matrice comme :

1. **La viscosité de la matrice** (concentration en acide, sel dissout comme NaCl , KCl).
2. **Les changements du degré d'ionisation** des éléments due à la suppression de l'ionisation des éléments majeurs qui s'ionisent facilement. Par exemple lorsque la charge en sodium augmente, le signal de l'analyte à mesurer diminue.

3. **Les effets d'espace de charge** due au fait que les masses lourdes affectent le trajet des masses légères. Cet effet est particulièrement important lorsqu'un élément lourd est présent en forte concentration dans l'échantillon.

B. Solutions aux interférences

1. **L'imitation de la matrice** (matrix matching) est une technique utilisée pour compenser l'effet de matrice. Néanmoins cette technique est une voie d'analyse difficile due au fait qu'il est difficile de connaître exactement la matrice pour tous les échantillons à analyser.
2. **Les ajouts dosés** permettant aussi de s'affranchir des effets de matrice. Cette méthode consiste à décrire la courbe d'étalonnage réelle à partir de la solution inconnue en y ajoutant différentes quantités connues d'une solution étalon, provoquant des variations de concentration connues.

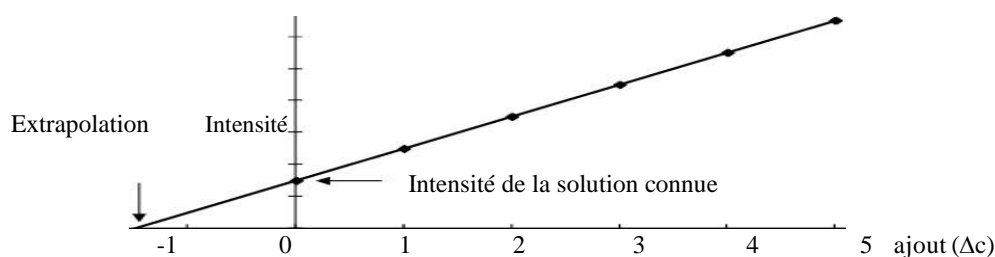


Figure 6 : Courbe des ajouts dosés

3. L'utilisation des **méthodes séparatives** permet d'isoler l'élément d'intérêt des autres éléments de la matrice ou d'éliminer la matrice. Des techniques de couplages comme la Chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à l'ICP-MS sont développées pour augmenter le rendement et résoudre les problèmes d'interférences.
4. La **dilution** de l'échantillon permet de diminuer les effets de matrice et peut être envisagée lorsque l'analyte est présent en concentration suffisante. En état de trace cette méthode est difficile à réaliser.
5. Les variations de signal provoquées par des effets de matrice, peuvent être corrigées par **l'étalonnage interne**. Cette technique consiste à ajouter une quantité unique et connue dans tous les étalons et échantillons d'un élément servant de référence durant l'analyse. Le dosage se fait par rapport à cet élément qui sert de référence.

3. Interférences spectroscopiques :

Les interférences spectroscopiques constituent une des principales limitations de l'ICP-MS. Elles correspondent à la détection par spectrométrie de masse de deux espèces différentes. Elles sont divisées en trois catégories :

A. Type

1. **Les interférences isobariques** correspondent à la superposition à la même masse mesurée des signaux de deux éléments partageant une isobare.
2. **Les interférences poly-atomiques** provient de la combinaison d'un élément M ou de l'argon(gaz utilisé pour générer le plasma) avec les ions de la matrice ou de l'échantillon comme C,N et O pour former les espèces MO^+ , ArC^+ , ArN^+ ou ArO^+ . A titre d'exemple, la mesure de $^{56}Fe^+$ est interférée par l'oxyde d'argon $^{40}Ar^{16}O^+$.
3. **Les ions doublement chargés M^{2+}** se forment dans le plasma en plus de l'espèce mono-chargés majoritaire M^+ pour les éléments dont le potentiel de deuxième ionisation est inférieur au potentiel d'ionisation de l'argon ($E_i=15,76eV$).

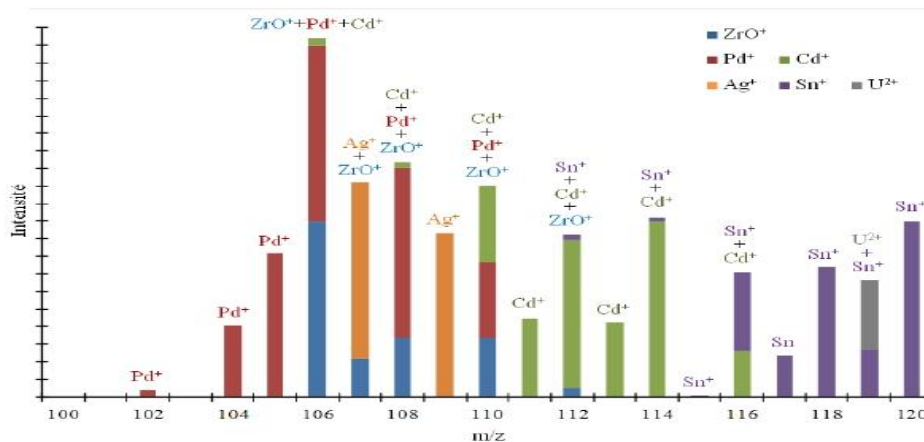


Figure 7 : Interférences spectroscopiques

B. Solutions aux interférences

1. **La séparation chimique** est utilisée pour résoudre des interférences isobariques, les éléments interférents sont séparés et des solutions mono-élémentaires sont obtenues.
2. L'utilisation des **autres isotopes** libres d'interférents pour les éléments multi-isotopiques.

3. La correction par une **équation d'interférence** peut être utile pour résoudre certaines interférences. Un isotope libre d'interférences de l'interfèrent est utilisé pour corriger la masse de l'analyte.

$$I_{\text{analyte}}(M) = I_{\text{totale}}(M) - \frac{a(\text{int})M}{a(\text{int})M'} * I_{\text{int}}(M') \quad (1)$$

4. Pour réduire les interférences poly-atomiques on utilise un **plasma froid**. La puissance du plasma est diminuée au environ 700 W contre environ 1400 W habituellement, donnant au plasma moins d'énergie limitant l'ionisation a certains éléments, ceux ayant une énergie d'ionisation inferieur à 8 eV.

C. La cellule de collision réaction :

Depuis 1980, un nouveau dispositif a été suggéré pour résoudre les interférences isobariques et poly-atomiques « la Cellule collision-réaction ». C'était un moyen efficace, flexible et en bon marché.

1. Principe :

Le principe fondamental de la cellule collision-réaction consiste à introduire un gaz efficace dans la cellule pour interagir avec l'analyte ou avec l'interfèrent. Ce dispositif est installé au niveau de l'optique ionique et l'introduction du gaz se fait directement au niveau des cônes de l'interface.

2. Mode d'utilisation :

Pour lever les interférences deux modes d'utilisation peuvent être envisagés:

- ✓ La première consiste à modifier ou supprimer l'interférence par un mécanisme collisionnel ou réactionnel.
- ✓ La seconde consiste à modifier la masse de l'analyte par une réaction et à analyser l'espèce formée.

Le choix du gaz est crucial et est déterminé par son efficacité lors du processus collisionnel ou réactionnel en fonction des données thermodynamiques et cinétiques.

3. Conditions pour la résolution des interférences

La résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques provient toujours d'une différence de comportement entre l'analyte et l'interfèrent. **L'étude thermodynamique et cinétique** des réactions en phase gazeuse est une donnée importante pour prévoir le comportement des ions vis-à-vis des gaz.

4. Géométrie de la cellule

L'ICP-MS est constitué d'une cellule collision-réaction possédant des multipôles avec des caractéristiques différentes. On a trois types de multipôles : « quadripôle », « hexapôle » et « octopôle ». Le principe des trois multipôles est le même.

4.1.Principe multipôles :

Un tube est constitué autour d'un faisceau d'ions par six au huit barreaux respectivement placés symétriquement. Un potentiel permettant de focaliser efficacement la trajectoire des ions le long de l'axe longitudinal est créé en soumettant les barres à une tension dont la polarité est inverse entre les barres opposées. Ce qui va différencier les multipôles, sera leurs pouvoirs de focalisation et la quantité d'ions qui peuvent être transmis.

Type de multipôle	Pouvoir de focalisation	Gamme de masse des ions transmis
Quadripôle	Fort	Etroite
Hexapôle	↑	↑
Octopôle	Faible	Large

Tableau 7 : Propriétés des différents multipôles

Pour chaque couple analyte/interférent il faut chercher le bon compromis entre suppression de l'interférence et sensibilité.



Figure 8 : ICP-MS quadripolaire avec cellule collision-réaction

5. Mécanisme collisionnel ou réactionnel :

Ce processus intervient lors de l'interaction des ions avec les molécules de gaz. Les ions sont soumis à des multiples collisions lors de leur passage dans la cellule.

2 phénomènes sont à considérer :

- Pour les faibles débits de gaz, il se produit la focalisation des faisceaux d'ion due à une certaine thermalisation des ions. Une augmentation de l'efficacité de transmission est observée se traduisant par une augmentation du signal.

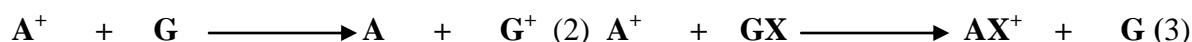
- Pour des forts débits de gaz, les ions vont subir des collisions conduisant à des pertes par dispersion. Cela se traduit par une perte de sensibilité.

La résolution d'interférence par processus collisionnel est limitée aux interférences poly-atomiques. Le gaz utilisé est généralement non-réactif (He, Ar, Xe..) et dissocie l'ion interférent par simple collision. Ce type de résolution peut être appliqué pour lever les interférences de type ArC^+ , ArO^+ .

6. Différents types de réactions :

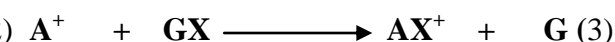
Divers types de réactions peuvent avoir lieu pour permettre la levée des interférences. La résolution des interférences repose toujours sur une différence de réactivité entre les éléments. L'origine peut être thermodynamique ou cinétique. Trois types de réactions sont considérés.

Transfer de charge



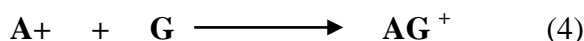
Avec A^+ l'ion et G le gaz de collision.

Transfer d'un atome X



Avec A^+ l'ion et GX le gaz de collision.

Réaction d'association



Avec A^+ l'ion et G le gaz de collision.

La meilleure solution pour éliminer ces interférences c'est de supprimer l'interférent en le déplaçant à une masse supérieure ou on retirant sa charge pour permettre la mesure de l'analyte a son rapport m/z.

Pour une bonne résolution des interférences, on doit vérifier quatre conditions :

- ✓ L'analyte ou l'interférent doit réagir rapidement avec le gaz réactant.
- ✓ L'ion que l'on cherche a détecté ou l'interférent ne doit pas ou peu réagir avec le gaz réactant.

Des multiples collisions entre les ions et le gaz réactant doivent avoir lieu.

Interférences	Gaz
$^{56}\text{Fe}^+ / ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	He, H ₂ , He+H ₂ , CH ₄ , NH ₃
$^{106,108,110}\text{Pd}^+ / \text{Cd}^+$	D ₂ O, COS, NO
$^{107,108,110}\text{Pd}^+ / \text{Ag}^+$	C ₃ H ₈ , N ₂ O, NO
$^{104}\text{Ru}^+ / \text{Pd}^+$	COS, NO
$^{147,148}\text{Sm}^+ / \text{Nd}^+$	NO
U^+ / Pu^+	C ₂ H ₄

Tableau 8 : Interférences en ICP-MS et gaz de résolution

III. Statistique et Validation :

A. La Statistique :

1. Introduction :

La statistique est un outil primordial pour l'analyse et le traitement des données. Son objectif principale est de représenter et interpréter les données et de fournir un résultat correcte qui emmènera vers la bonne décision. La statistique se trouve représentée par 2 grands axes : « **La statistique descriptif** » qui s'occupe de la collecte et la représentation des données et « **La statistique inférentielle** » qui traite la partie des tests statistiques et de l'interprétation.

2. Paramètres descriptifs :

Ce sont des paramètres qui vont nous renseignés sur la nature et la disposition des données. Pour l'analyse descriptive on utilise des éléments comme la **moyenne, l'écart-type, la médiane, le coefficient de corrélation, des tableaux et des graphiques divers** etc...

3. Paramètres inférentielles :

- **Tests Statistiques**

Ce sont des tests qui se basent sur l'accord ou le rejet d'une hypothèse statistique.

Pour ces tests on pose 2 hypothèses :

H₀ : Hypothèse principale ou hypothèse nulle.

H₁ : Hypothèse alternative.

Parmi les tests statistiques qu'on utilise en analyse de données on a :

- Comparaison de deux moyennes (Test de student)
- Comparaison de la moyenne à une valeur de référence (Test de student),
- Homogénéité des variances (Test de Cochran)
- Comparaison des variances (Test de Fisher),
- Test des points aberrants (Test de Dixon).
- Vérification de la normalité des mesures (Test de Shapiro Wilk).

B. Validation d'une méthode analytique:

1. Introduction

Pour assurer la conformité avec les réglementations nationales et internationales, il faut réaliser des méthodes d'analyses fiables. Tous les laboratoires doivent prendre les dispositions appropriées pour s'assurer qu'ils sont en mesure de fournir des données de qualité. De telles dispositions comprennent :

- L'utilisation des méthodes d'analyse validées.
- L'utilisation de procédures de contrôle interne de qualité.
- La participation a des programmes d'essais d'aptitude.
- L'obtention d'une accréditation selon une Norme international. ISO/CEI 17025.

La validation de méthode est ainsi une composante essentielle de mesure qu'un laboratoire devrait mettre en ouvre pour lui permettre de produire des données analytiques fiable. Elle consiste à démontrer avec un degré de confiance élevée que la méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définis a l'avance. Cette méthode est utilisée pour plusieurs objectifs :

- Pour s'assurer de la viabilité de la méthode avant de s'engager dan l'exercice de l'essai interlaboratoire formel.
- Pour fournir la preuve de la fiabilité d'une méthode d'analyse lorsque des essais de données interlaboratoires ne sont pas disponibles ou lorsque l'organisation d'un essai interlaboratoire formel n'est pas possible.
- Pour s'assurer que des méthodes validées prêts à l'emploi sont utilisées correctement.

2. Paramètres de validation

La validation d'une méthode analytique est une procédure caractérisée par une série de paramètres : **Linéarité, Exactitude, Limite de détection et de quantification, spécificité et robustesse**. Chacun de ces paramètres doit être validée indépendamment selon des critères spécifiques :

2.1 Linéarité :

La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité à l'intérieur de l'intervalle de dosage à fournir des résultats directement proportionnels à la concentration en substance présente dans l'échantillon.

Pour vérifier la linéarité, on utilise un test de Fischer pour comparer entre les écarts-types.

Pour cela on calcule tout d'abord un écart-type de mesure S_0 .

n : nombre de niveaux

k : répétitions par niveau

$$S_0 = \frac{S^*}{\sqrt{k}} \quad (5) \quad \text{Sachant que} \quad S^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n}} \quad (6)$$

Puis un écart-type résiduel S_r .

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n-1}} \quad (7) \quad \text{Or} \quad e_i = y_i - y_{préd} \quad (8) \quad \text{et } v = n-1 \quad (9)$$

Enfin on calcule le critère de Fisher $F_{obs} = \frac{S_r}{S_0}$ (10) et on compare à F critique lu dans le tableau de Fisher.

2.2. Exactitude

L'exactitude correspond à l'erreur totale d'un système donnée. Ce paramètre est défini par la fidélité et la justesse qui correspondent aux erreurs aléatoire et systématique respectivement. Or Exactitude= Fidélité +Justesse

2.2.1 Fidélité

Elle exprime l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures provenant de multiples prises d'un même échantillon homogènes dans des conditions bien précis. Elle comporte 2 aspects : la répétabilité et la reproductibilité.

2.2.1.1. Répétabilité (intralaboratoire)

Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

2.2.1.2 Reproductibilité (interlaboratoire)

Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans différents laboratoires avec différents opérateurs, utilisant des équipements différents.

2.1.1.3 Démarche fidélité :

Pour savoir si la méthode est fidèle ;

On établit que $S^2_R = S^2_l + S^2_r$ (11) or $S^2_r = \frac{SCE_{intra}}{N-p}$ (12) ;

Et $S^2_l = \frac{(p-1)(\frac{SCE_l}{p-1} - s^2_r)}{N}$ (13) avec $N' = N - \frac{\sum n^2 i}{N}$ (14)

Puis on calcule $F_{obs} = \frac{S^2_R}{S^2_r}$ (15) et on compare à la valeur tabulée $F_{crit}(\alpha, v_1, v_2)$ (16)

Enfin on compare :

Si $F_{obs} < F_{crit}$ donc on peut conclure que notre méthode est fidèle, sinon la méthode ne sera pas fidèle.

2.2.2. Justesse :

Elle exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série de résultats d'essai et une valeur qui est acceptée soit comme une valeur conventionnellement vraie, soit comme une valeur de référence acceptée.

Elle va nous renseigner sur l'erreur systématique.

2.2.2.1. Etude Justesse :

Pour l'étude de la justesse on réalise un test de Student pour comparer une valeur calculée à une autre standard fixée par le laboratoire comme étant une valeur de référence.

Or on a que $t_{cal} = \frac{\bar{x} - l}{s/\sqrt{n}}$ (17) et $t_{crit} (1 - \frac{\alpha}{2}, \nu)$ (18)

Si $t_{cal} < t_{crit}$ on peut déclarer que la méthode utilisée est juste, sinon la méthode n'est pas juste.

2.3 Limite de détection :

C'est la plus petite quantité à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte dans les conditions expérimentales décrites dans la procédure. On peut la calculer en utilisant une série de 10 prises de blancs sachant que :

$$LD = \bar{x}_{blanc} - (3 * S_{blanc}) \quad (19)$$

2.4 Limite de quantification :

C'est la plus petite quantité d'analyte pouvant être quantifiée dans des conditions expérimentales décrites avec une exactitude définie. Le calcul de ce paramètre est réalisé à partir d'une série de 10 prises sur des blancs sachant que :

$$LQ = \bar{x}_{blanc} - (10 * S_{blanc}) \quad (20)$$

2.5 Spécificité :

C'est la capacité d'une méthode de mesurer un analyte particulier dans un échantillon sans que cette mesure soit faussée par d'autres composants de l'échantillon (impuretés, produits de dégradation, matrice...).

La spécificité est conditionnée par :

- La capacité de faire une discrimination analyte/substances interférentes.
- La garantie que les résultats de l'analyse correspondent à l'analyte.
- L'absence d'interférences.

2.6 Robustesse :

C'est la capacité d'une méthode de donner des résultats proches en présence de faibles changements de paramètres expérimentaux susceptibles de se produire dans l'utilisation de la procédure.

Pour l'analyse de la robustesse, il faut étudier plusieurs facteurs à la fois et non pas chaque paramètre séparément.

La Norme NF T90-210 (2009) :

Cette norme a pour objet de définir un protocole d'évaluation initiale d'une méthode quantitative employée dans un laboratoire, dans le domaine de l'analyse physico-chimique de l'eau.

Elle fournit des outils statistiques pour évaluer les différents critères choisis pour mener l'évaluation initiale d'une méthode normalisée.

Pour bien comprendre cette norme il faut avoir lu les normes :

- ✓ **NF ISO 5725-1** « Application de la statistique-Exactitude (justesse et fidélité) »
Partie 1 : Principes généraux et définitions
- ✓ **NF ISO 5725-2** « Application de la statistique-Exactitude (justesse et fidélité) »
Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.
- ✓ **NF ISO 5725-3** « Application de la statistique-Exactitude (justesse et fidélité) »
Partie 3 : Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée.
- ✓ **NF ISO 13530:1997** « Qualité de l'eau » Guide de contrôle qualité analytique pour l'analyse d'eau.

Pour cette évaluation, 2 protocoles de mesure sont proposés par la norme :

Protocole 1 : Méthode développée ou adaptée	Protocole 2 : Méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application
Fonction d'étalonnage	Fonction d'étalonnage
Limite de quantification	Limite de quantification
Rendements	Rendements
Interférences	
Exactitude	

Tableau 9 : Protocoles de validation

Partie Pratique

1 Introduction

Au sein du Centre de recherche, le suivi des ETM est réalisé presque quotidiennement par ICP-MS. Le traitement des données et la validation de la méthode d'analyse, ont été rédigés selon la norme NF T 90-120 qui est applicable pour l'analyse des performances d'une méthode dans un laboratoire. En effet l'optimisation du Fe et de l'As a été achevée par l'étude des interférences en mode standard et chambre de collision. Par ailleurs, la validation a été consolidée par l'étude des paramètres suivants : La fonction d'étalonnage, l'exactitude de la limite de quantification et l'étude des rendements.

2 Matériel et Méthodes

- ICP-MS Thermofisher Séries 2.
- **Etude en mode standard** : Analyse des éléments sans utilisation de gaz Hélium.
Puissance plasma : 1404 W
Résolution : 140
- **Etude en mode chambre de collision** : Analyse des éléments avec utilisation de gaz Hélium.
Puissance plasma : 1404 W
Résolution : 125

3 Traces métalliques étudiés en mode standard :

Pour le développement d'une bonne démarche d'analyse, de traitement et de validation, on s'est intéressé à l'étude de 22 traces métalliques dans les eaux.

Éléments	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
Masse	108	78	11	137	9	209	112	59	52	64	7	96

Eléments	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Masse	55	59	207	122	79	119	88	48	51	65

Tableau 10 : masses des ETM étudiées

1. Optimisation des traces métalliques :

I. Etude Fe et As en mode CCT :

Cette étude a été réalisée en utilisant des analyses d'un essai fait auparavant. L'objectif c'était tout d'abord de quantifier le Fe et le As on utilisant le Hélium comme gaz de correction, puis de faire une comparaison entre le mode standard et le mode chambre de collision.

1. Démarche

On commence dans un premier temps par la préparation des étalons dans le domaine d'étude choisie. Puis on fait une préparation à un niveau de concentration de 10 ppb. Après on analyse

les étalons dans les deux modes avec gaz et sans gaz et finalement on compare les deux modalités pour les éléments analysés.

2. Réactifs

- Solution multiélément CALS.
- 1 % HNO₃, 1% HCl pour la solution synthétique
- 10 ppm As, 10 ppm Fe.
- Eau ultra-pur a 2% HNO₃.

3. Réactions

Le ⁵⁶Fe interfère avec le ⁴⁰Ar¹⁶O . L'élimination de cette interférence est réalisée en utilisant l'hélium comme gaz de réaction. **ArO-Fe + He**

Le ⁷⁵As interfère avec le ⁴⁰Ar³⁵Cl. L'élimination de l'interférence est réalisée en utilisant l'hélium comme gaz de réaction. **ArCl-As + He**

4. Optimisation des paramètres

L'appareil est optimisée en mode CCT a l'aide une solution d'optimisation Tune A. Les conditions d'optimisation et réglage sont différentes à celles utilisée pour le mode standard.

Majeur		Mineur		Global	
Extraction	-129	Lens 3	-183	standard résolution	140
Lens 1	-1310	forward power	1404	High résolution	140
Lens 2	-96,5	Horizontal	30	Analogue detector	2010
Focus	15,7	Vertical	430	PC detector	4300
D1	-47,8	DA	-23,5		
D2	-140	cool	16		
Pole biais	-1,5	Auxiliary	0,96		
Hexapole biais	-3,1	Sampling depth	110		
Nébuliseur	1,04				

Tableau 11 : Conditions d'optimisation de l'appareil en mode STD

Majeur		Mineur		Global	
Extraction	-117,6	Lens 3	-160	standard résolution	125
Lens 1	-1247	forward power	1404	High résolution	125
Lens 2	-80	Horizontal	77	Analogue detector	1760
Focus	-1,8	Vertical	410	PC detector	2775
D1	-56,5	DA	-22		
D2	-140	cool	13		
Pole biais	-10	Auxiliary	0,9		
Hexapole biais	-6	Sampling depth	87		
Nébuliseur	0,88				

Tableau 12 : Conditions d'optimisation de l'appareil en mode CCT

Le débit optimale d'Hélium qui correspond a un signale minimale pour le blanc et a un signale maximale pour le standard, est obtenue pour 5,88 ml/min.

Add Gases	
CCT gas 1	5,88
CCT gas 2	0

Tableau 13 : débit de gaz ajouté

5. Résultats :

Les valeurs obtenues pour le fer et l'arsenic en utilisant tout d'abord le mode standard, puis le mode chambre de collision on été les suivants :

- Pour le Fe :

	Mode STD	Mode CCT
Blanc HNO ₃	2894285,7	510166,85
Blanc HCl	2110604,1	498850,21

Tableau 14 : Intensités du Fer en mode STD et CCT

- Pour l'As :

	Mode STD	Mode CCT
Blanc HNO ₃	8535,404	10820,423
Blanc HCl	19371,328	5722,672

Tableau 15 : Intensités du As en mode STD et CCT

6. Discussion

Comme on peut observer en mode STD la valeur de l'intensité est plus élevée que celle qu'on trouve en utilisant un mode CCT. Cela est dû aux problèmes des interférences.

7. Conclusion

D'après les résultats obtenue on peut dire que :

- Le Fe est bien quantifier quand on utilise le mode CCT a matrice HNO₃ ou HCl, dans ce cas la on est sure que l'interférence ArO sera éliminée.
- Le As par contre peut etre quantifier soit en mode STD soit en mode CCT (a condition que la matrice soit a base de HCl), tout dépend des besoins et de la disponibilité du gaz hélium.

Exemple droite de calibration du Fer avec et sans gaz Hélium :

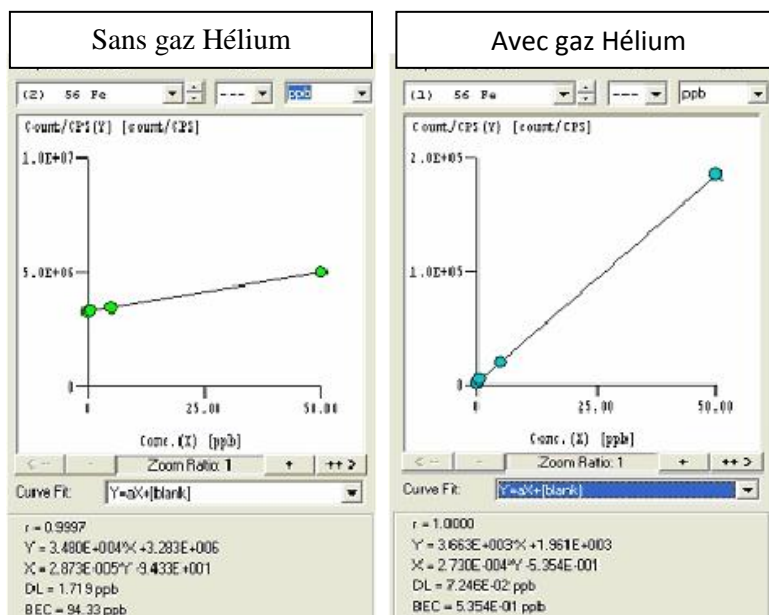


Figure 9 : Droite du Fer avec et sans gaz He

2. Validation des méthodes

1 Etude de la fonction d'étalonnage :

Cette première étude permet d'évaluer la fonction d'étalonnage des éléments de traces métalliques dans un domaine de linéarité approprié.

1. Gamme d'étalonnage :

Au sein du centre Réminex, on utilise une gamme de huit niveaux allant de 0 à 50 ppb pour l'analyse des eaux. On a décidé de prendre la même gamme pour l'étude de la fonction d'étalonnage.

ppb	0	0,5	1	2,5	5	10	25	50
-----	---	-----	---	-----	---	----	----	----

Tableau 16 : gamme d'étalonnage

2. Préparations des étalons :

Pour préparer les étalons on a utilisé les réactifs suivants :

- ✓ Eau distillé ultra-pur a 2 % de HNO₃
- ✓ Solution multiélément CALS
- ✓ Solution d'étalon interne Y-Re

Les étalons ont été préparés dans les conditions de fidélité intermédiaire.

3. Analyse des étalons :

L'analyse des étalons est réalisée pendant un intervalle du temps bien déterminée pour que les solutions soient stables et l'erreur dans la lecture soit minimale. D'après la norme, l'analyse est répétée 5 fois dans des conditions de fidélité intermédiaire.

4. Résultats :

Les données obtenues ont été analysés et traités pour chaque élément de trace métallique.

A. Paramètres de linéarité des traces métalliques :

Tableau récapitulatif de données de linéarité :

Paramètres de linéarité		As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Mn
Pente	a ₁	3598	3847	42373	3673	56030	4537	16793	16412	4366	10185	5230,7	22722
ordonnée à l'origine	b ₁	1085	1487	189,6	759	28103	111,1	3249	6645	1945	1838	19,502	2570
coefficient de corrélation	r ₁	1	1	1	1	0,997	1	1	1	0,999	1	0,9999	1
écart-type de pente	S _a	18,7	12,5	100,9	19	732,3	11,97	65,11	64,74	23,79	41,01	10,065	80,04
écart-type de l'ordonnée	S _b	377	253	2037	384	14778	241,6	3249	1306	480	827,5	203,09	1615
écart-type des résidus	S _R	1938	1300	10471	1974	75984	1242	6755	6717	2468	4255	1044,2	8304

Paramètres de linéarité		Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Pente	a ₁	4004	14670	14522	408	11459	23487	904	15116	4475
ordonnée à l'origine	b ₁	1586	1828	-255	61,8	872,9	4194	299	2069	3126
coefficient de corrélation	r ₁	1	1	1	1	1	1	0,999	1	1
écart-type de pente	S _a	25,8	26,55	41,96	1,29	26,67	101,3	5,679	53,85	18,8
écart-type de l'ordonnée	S _b	521	535,7	846,6	26,1	538,2	2045	114,6	1087	379
écart-type des résidus	S _R	2681	2755	4353	134	2767	10515	589,2	5588	1948

Tableau 17 : Paramètres de linéarité des ETM

B. Analyse de l'homogénéité des variances :

$$C_{cal} = \frac{si^2 max}{\sum si^2} \quad (21)$$

Sachant que n (répétitions) = 5 et p (niveaux) = 8 donc C_{critique} = 0,463

Élément	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
s ² max	9E+07	1E+07	3E+06	7E+08	1E+07	2E+10	9E+06	1,4E+08	2,3E+08	2E+07	5E+07	2E+06
Somme s _i ²	2E+08	2E+07	1E+07	1E+09	3E+07	3E+10	2E+07	3,6E+08	3,5E+08	3E+07	1E+08	7E+06
C _{calculé}	0,582	0,4366	0,273	0,7174	0,4102	0,5888	0,3878	0,40155	0,66202	0,4566	0,3466	0,355
C _{critique} (1%,5,8)	0,463											

Élément	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
s ² max	2E+08	2,2E+07	1E+07	1E+08	53536	3E+07	4E+08	833958,2	1E+08	8523141
Somme si ²	6E+08	4,7E+07	3E+07	2E+08	119497	5E+07	9E+08	1808611,5	2,4E+08	26770178
C calculé	0,417	0,4552	0,4533	0,8537	0,448	0,6371	0,4108	0,4611041	0,43713	0,318382
C _{critique} (1%,5,8)	0,463									

Tableau 18 : Valeurs de Cochran des ETM

Interprétation du test

Pour les éléments suivants **As, B, Be Cd, Co, Cu, Li, Mo, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V et Zn** on a $C_{cal} < C_{crit}$ donc leurs variances sont homogènes.

Par contre pour des éléments comme **Ag, Ba, Bi, Cr, Sb, Sn**, $C_{cal} > C_{crit}$ ce qui implique que leurs variances ne sont pas homogènes.

C. Exemple d'analyse de la fonction d'étalonnage : Li

Pour analyser la linéarité de la courbe d'étalonnage, on a suivi les étapes de traitement de la norme.

1. Tout d'abord on a récoltés les intensités de chaque élément dans un tableau à 8 niveaux et 5 analyses.

Tableau du signal des étalons										
	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5	Niveau 6	Niveau 7	Niveau 8	a0	a1
	0	0,5	1	2,5	5	10	25	50		
1	104	5924	12869	29781	60905	114334	270604	517754	4850,015	10356,12
2	114	5330	11418	26735	54673	103757	260156	501494	2319,729	10054,46
3	101	5632	10865	25689	52981	106409	257516	502442	1952,947	10063,95
4	99	5262	10740	25521	52241	102426	255042	511713	268,6955	10222,28
5	84	5146	10284	25434	51649	101731	253156	512416	-202,35	10228,92

Tableau 19 : Intensités des ETM

2. Puis on a calculé la concentration de chaque valeur a partir de l'équation de la droite.

Tableau de grandeurs retrouvées								
	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5	Niveau 6	Niveau 7	Niveau 8
	0	0,5	1	2,5	5	10	25	50
1	-0,458	0,104	0,774	2,407	5,413	10,572	25,662	49,527
2	-0,219	0,299	0,905	2,428	5,207	10,089	25,644	49,647
3	-0,184	0,366	0,886	2,359	5,070	10,379	25,394	49,731
4	-0,017	0,488	1,024	2,470	5,084	9,994	24,923	50,032
5	0,028	0,523	1,025	2,506	5,069	9,965	24,769	50,115

Tableau 20 : Grandeurs des ETM

3. Apres on a retrouvé le biais entre les grandeurs théoriques et les grandeurs retrouvés

Tableau des biais absolus								
	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5	Niveau 6	Niveau 7	Niveau 8
	0	0,5	1	2,5	5	10	25	50
1	-0,458	-0,396	-0,226	-0,093	0,413	0,572	0,662	-0,473
2	-0,219	-0,201	-0,095	-0,072	0,207	0,089	0,644	-0,353
3	-0,184	-0,134	-0,114	-0,141	0,070	0,379	0,394	-0,269
4	-0,017	-0,012	0,024	-0,030	0,084	-0,006	-0,077	0,032
5	0,028	0,023	0,025	0,006	0,069	-0,035	-0,231	0,115
moyenne biais	-0,170	-0,144	-0,077	-0,066	0,169	0,200	0,278	-0,190
Ecart-type biais	0,193	0,168	0,106	0,057	0,148	0,265	0,412	0,253

Tableau 21 : Biais des ETM

4. Finalement on met un test d'adéquation et on interprète sur la fonction d'étalonnage.

Source variation	SCE	ddl	Variance est	Fcal	Fcrit
Modèle	1,209	8,000	0,151	2,982	3,127
Experimentale	1,621	32,000	0,051		
Totale	2,830	40,000	0,071		

Tableau 22 : test d'adéquation

5. Interprétation :

Si $F_{cal} < F_{crit}$ donc on considérera que la fonction d'étalonnage est acceptable dans le domaine étudiée.

Si $F_{cal} > F_{crit}$ donc on peut dire que la fonction d'étalonnage n'est pas utilisée dans le domaine étudiée.

6. Résultats :

1. Test initial:

Elements	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
Cmod	48,15	12,8	6,38	0,69	6,98	4,87	3,32	5,19	12,5	15,54	2,98	3,91
VCmod	3,126											

Eléments	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Cmod	1,12	13,1	162,29	3,33	4,11	6,9	6,65	38,17	4,34	10,38
VCmod	3,126									

Tableau 23 : Valeurs calculés de Fischer

1.1. Interprétation :

Comme on peut remarquer dans un premier traitement statistique, on a juste validé la linéarité de 3 éléments : **Ba, Li et Mn**. On a répétée la préparation des étalons et on a refais les analyses et puis les calculs et les résultats était similaires.

1.2. Solutions proposés :

Parmi ces solutions on avait :

- Faire un test pour chercher les points aberrants.
- Réaliser une transformation mathématique et travailler avec une fonction quadratique.
- Réduire l'intervalle de dosage.

2. Test point aberrants :

2.1. Objectif :

On a proposé de réaliser un test de Dixon a fin de trouver les valeurs aberrantes. La seule condition imposé par la norme, c'était de ne pas supprimer plus de 2 points par niveau.

2.2. Résultats :

Éléments	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
Cmod	48,15	12,79	3,11	0,69	3,04	3,122	3	3,1	12,5	15,54	2,98	2,71
VCmod	3,126											

Éléments	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Cmod	1,12	13,1	162,29	3,11	3,07	3,1	6,65	38,17	2,9	10,38
VCmod	3,126									

Tableau 24 : Valeurs de Fischer après test Dixon

2.3. Interprétation :

Comme on peut voir, le test de Dixon nous a permis de valider la linéarité des 9 autres éléments : **B, Be, Bi, Cd, Co, Mo, Sb, Sn, Se, V**. Ces éléments a différence des autres, avaient un critère de Fisher qui été proche de la valeur critique. Donc on a suspecté que c'était des points aberrants qui faisaient cette différence.

3. Transformation mathématique :

3.1. Objectif :

Une transformation mathématique était nécessaire pour corriger les éléments qui avaient un critère calculée très élevée par rapport à la valeur critique. Dans notre cas on a réalisée la transformation d'une fonction linéaire vers une autre quadratique.

3.2.Résultats :

Éléments	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
Cmod	48,15	0,99	3,11	0,69	3,04	3,122	3	3,1	1,96	1,616	2,98	2,71
VCmod	3,126											

Éléments	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Cmod	1,12	1,27	162,29	3,11	3,07	3,1	0,31	38,17	2,9	2,1
VCmod	3,126									

Tableau 25 : Valeurs de Fischer après transformation mathématique

3.3.Interprétation :

Cette solution nous a permis de valider 6 autres éléments : **As, Cr, Cu, Ni, Sr, Zn**. Pour les trois éléments qui n'ont pas été validée **Ag, Pb** et **Ti** on a conclue que :

- L'élément **Ag** interfère avec le Pd qui a une masse proche de celui-ci ; Ag^+/Pd^+ . Pour corriger cette interférence, on réalise l'analyse en mode CCT on utilisant un gaz efficace.
- Pour les éléments **Pb** et **Ti** on peut envisager une réduction du domaine d'étude comme possible correction pour réduire l'écart par rapport a la valeur de critère.

2 Etude de l'exactitude de la limite de quantification :

L'étude de l'exactitude de la LQ a comme objectif de vérifier qu'une limite de quantification présumée qui est calculée a partir d'une série des blancs, est acceptable dans une matrice considérée.

1. Démarche initial :

Tout d'abord on a préparé un volume suffisant d'eau ne contenant pas des traces métalliques. L'eau utilisée c'est de l'eau ultra-pure à 2% HNO_3 .

Puis le volume d'eau e été fractionné en 10 prises identiques et analysés par ICP- MS

Éléments	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
LQ (masse/charge)	3694	210,5	1040	1029	30,98	5107	46,66	341,3	729,9	462,7	307,5	785,3
LQ(ppb)	2,569	2,498	2,513	2,483	2,525	2,6	2,527	2,517	2,521	2,458	2,532	2,542

Éléments	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
LQ (masse/charge)	765,1	214,6	1890	379,8	139	4245	889,2	1285	168,1	1381
LQ(ppb)	2,457	2,499	2,427	2,538	2,531	2,555	2,477	2,527	2,522	2,297

Tableau 26 : Valeurs de LQ des ETM

Or on sait que : $LQ (\text{masse}/\text{charge}) = 10 \cdot S_{\text{blanc}}$ (22)

Et LQ (ppb) est calculé à partir de la droite d'étalonnage sachant que

$$LQ (\text{masse}/\text{charge}) = LQ (\text{ppb}) \cdot a_1 + a_0 \quad (23)$$

$$\text{Donc } LQ (\text{ppb}) = \frac{LQ (\frac{\text{masse}}{\text{charge}}) - a_0}{a_1} \quad (24)$$

Comme on peut remarquer les LQ des traces métalliques se trouvent situés autour des **2,5 ppb**. Donc cette concentration est choisie comme étant la limite de quantification présumée.

2. Procédure expérimentale :

L'eau qu'on avait préparée pour la première démarche, est ensuite dopée avec une quantité d'analyte correspondant à la limite de quantification présumée. Selon la norme, le nombre d'étalons identiques à préparer doivent être au moins $n > 5$ étalons avec au moins $r > 2$ répétitions.

3. Réactifs :

- Eau distillé ultra-pur à 2% HNO_3
- Solution multiélément CALS
- Solution standard interne Y-Re

4. Analyse des étalons :

L'analyse complète a été réalisée sur 5 prises d'essai dans des conditions de fidélité intermédiaire et dans les temps de stabilité des éléments dans l'eau. Chaque analyse a été répétée 2 fois dans des conditions de répétabilité.

5. Résultats :

La vérification de l'exactitude de la limite de quantification a été étudiée en 2 étapes :

1. Tout d'abord on a récolté les données dans des tableaux et on a calculé les paramètres suivants :

\bar{Y} moyenne générale

s_{LQ} écart-type de fidélité intermédiaire

2. Puis on a vérifié l'exactitude de la limite de quantification présumée par rapport à un écart maximale acceptable de 60 % de la LQ, en suivant ces 2 inégalités :

$$\bar{Y} - 2 \times s_{LQ} > LQ - 60 \% \times LQ \quad (25)$$

$$\bar{Y} + 2 \times s_{LQ} < LQ + 60 \% \times LQ \quad (26)$$

Etape 1 :

Calcul de « \bar{Y} » et de « s_{LQ} » pour les traces métalliques

Éléments	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
\bar{Y}	2,436	2,421	2,478	2,42	2,486	2,232	2,439	2,409	2,388	2,225	2,439	2,447
s_{LQ}	0,03	0,036	0,14	0,027	0,034	0,12	0,02	0,018	0,027	0,017	0,024	0,067

Éléments	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
\bar{Y}	2,371	2,384	2,348	2,379	2,427	2,499	2,539	2,439	2,343	2,559
s_{LQ}	0,024	0,023	0,053	0,009	0,037	0,096	0,015	0,045	0,033	0,025

Tableau 27 : Valeurs de la moyenne et écart-type des ETM

Etape 2 :

Vérification de l'exactitude de la limite de quantification présumée à 2,5 ppb :

	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co
Réf	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
EMA= 60% x LQ	1,534	1,484	1,504	1,481	1,516	1,559	1,516	1,505
LQ + 60% x LQ	4,091	3,957	4,011	3,949	4,042	4,157	4,043	4,014
$\bar{Y} + 2 \times s_{LQ}$	2,496	2,493	2,758	2,473	2,555	2,472	2,479	2,444
$\bar{Y} - 2 \times s_{LQ}$	2,375	2,348	2,198	2,367	2,418	1,992	2,399	2,374
LQ - 60% x LQ	1,023	0,989	1,003	0,987	1,01	1,039	1,011	1,004

	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Réf	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
EMA= 60% x LQ	1,516	1,534	1,486	1,549	1,513	1,298
LQ + 60% x LQ	4,042	4,091	3,962	4,131	4,034	3,462
$\bar{Y} + 2 \times s_{LQ}$	2,502	2,69	2,569	2,528	2,409	2,61
$\bar{Y} - 2 \times s_{LQ}$	2,352	2,308	2,509	2,349	2,277	2,509
LQ - 60% x LQ	1,01	1,023	0,99	1,033	1,008	0,866

	Cr	Cu	Li	Mo	Mn	Ni	Pb	Sb
Réf	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
EMA= 60% x LQ	1,496	1,456	1,517	1,526	1,47	1,492	1,432	1,522
LQ + 60% x LQ	3,99	3,882	4,046	4,07	3,92	3,978	3,818	4,059
$\bar{Y} + 2 \times s_{LQ}$	2,442	2,259	2,488	2,581	2,419	2,43	2,455	2,396
$\bar{Y} - 2 \times s_{LQ}$	2,334	2,191	2,391	2,312	2,323	2,339	2,242	2,361
LQ - 60% x LQ	0,998	0,97	1,012	1,018	0,98	0,994	0,954	1,015

Tableau 28 : Valeurs de vérification des inégalités

6. Conclusion de l'étude :

D'après les calculs, on peut voir clairement que les résultats obtenus se trouvent dans la fourchette de 60% qui a été proposé par la norme en vigueur. Les deux inégalités ont été respectées et les éléments sont stables par rapport à la matrice. On peut dire que l'exactitude de la limite de quantification à 2,5 ppb a été vérifiée pour tous les éléments.

3 Etude des Rendements :

L'étude des rendements a comme objectif de caractériser l'influence de l'étape de préparation.

1. Démarche :

Pour l'étude de ce paramètre, on a réalisé 2 ajouts sur le même échantillon à l'intérieur du domaine d'application. C'est-à-dire que les niveaux choisis doivent se trouver dans la gamme de travail. Dans notre cas entre 0-50 ppb.

Le choix de ces 2 niveaux se fait en prenant le 20 % (pour le premier niveau) et 80% (pour le deuxième niveau) de la valeur maximale dans notre cas cette valeur est égale à 50 ppb.

- **Premier niveau** : $50 \text{ ppb} * 20\% = 10 \text{ ppb}$
- **Deuxième niveau** : $50 \text{ ppb} * 80\% = 40 \text{ ppb}$

2. Réactifs :

- Eau distillée ultra-pur a 2% HNO_3
- Solution multiélément CALS
- Solution standard interne Y-Re

3. Préparation :

- 5 étalons identiques à 10 ppb (premier ajout).
- 5 étalons identiques à 40 ppb (deuxième ajout).

4. Analyse :

L'analyse des 5 étalons identiques est réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire et chaque analyse est répétée 2 fois dans des conditions de répétabilité.

5. Calcul des paramètres :

Pour l'étude des rendements à chaque niveau, on calcule les paramètres suivants :

- \bar{R} Rendement moyen
- S_{FI} Ecart-type de fidélité intermédiaire

Le centre Réminex exige un rendement par rapport aux biais de 100 %. Si rendement > a 10 %, une correction devrait être appliquée.

6. Résultats :

- Pour le premier niveau de 10 ppb :

	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li
Rendement moyen	98,15	97,91	101,8	105,9	97,2	101,8	97,81	96,42	96,09	97,56	95,99
Ecart-type fidélité intermédiaire	3,507	2,555	5,076	4,822	3,026	4,15	2,78	2,262	2,65	2,88	2,009
CV de fidélité intermédiaire: s_{FI}	3,57%	2,61%	4,99%	4,55%	3,11%	4,08%	2,84%	2,35%	2,76%	2,95%	2,09%

	Mo	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Rendement moyen	97,22	96,42	99,23	98,55	95,95	98,92	98,62	109	97,51	94,2	106,8
Ecart-type fidélité intermédiaire	3,473	2,262	2,759	2,951	1,909	2,322	1,806	2,165	2,681	2,641	2,169
CV de fidélité intermédiaire: s_{FI}	3,57%	2,35%	2,78%	2,99%	1,99%	2,35%	1,83%	1,99%	2,75%	2,80%	2,03%

Tableau 29 : Valeurs des rendements des ETM à 10 ppb

- Pour le deuxième niveau de 40 ppb :

	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Li
Rendement moyen	103,5	106,1	102,5	95,58	105,8	45,595	108,5	102,2	102,1	101,2	100,4
Ecart-type fidélité intermédiaire	3,267	2,889	2,687	3,689	2,925	11,001	2,216	2,658	2,62	2,058	3,311
CV de fidélité intermédiaire: s_{FI}	3,16%	2,72%	2,62%	3,86%	2,77%	24,13%	2,04%	2,60%	2,57%	2,03%	3,30%

	Mo	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Rendement moyen	101,6	103,1	101,8	97,32	104,2	115,07	98,17	102,1	102,7	103,1	110,3
Ecart-type fidélité intermédiaire	2,049	1,844	3,229	2,948	1,703	2,054	3,307	1,969	2,69	3,027	3,367
CV de fidélité intermédiaire: s_{FI}	2,02%	1,79%	3,17%	3,03%	1,63%	1,78%	3,37%	1,93%	2,62%	2,94%	3,05%

Tableau 30 : Valeurs des rendements des ETM à 40 ppb

7. Commentaire :

Pour le niveau de concentration de 10 ppb on peut remarquer que tous les éléments se trouvent dans une limite acceptable par rapport au biais de 10 %, tandis que pour le niveau de concentration de 40 ppb, on trouve un problème avec l'élément **Bi** qui dépasse la valeur limite avec un 14 % d'écart.

8. Conclusion de l'étude :

L'étude des rendements nous a permis de conclure que le rendement moyen des éléments est acceptable par rapport au biais de 10 % autour de 100 % fixé par le centre de recherche. Concernant le **Bi** à 40 ppb, on peut envisager une correction sur le rendement.

Conclusion

Au terme de ce travail, la validation de la méthode d'analyse des traces métalliques dans les eaux par l'ICP-MS n'est pas une démarche facile à accomplir. Pour valider une méthode de ce genre, il faut respecter certains conditions parmi les quelles on cite :

- Travailler avec un matériel propre et neuf.
- Réaliser une bonne préparation des échantillons.
- Respecter le protocole de la norme NF T90-210.

Le projet réalisé a été consolidé par 2 aspects : Tout d'abord, l'optimisation de l'élimination de l'interférence isobarique sur le Fe et l'As par gaz Hélium, puis la validation de la méthode d'analyse des éléments des traces métalliques.

La partie optimisation des éléments Fe et As ont permis de conclure que certains éléments doivent être traités par un gaz efficace pour éliminer les interférences.

Concernant la partie de validation, a été achevé par l'étude des critères suivants : La fonction d'étalonnage, l'exactitude de la limite de quantification et les rendements.

- L'étude de la fonction d'étalonnage a permis de valider la linéarité d'une grande partie des traces métalliques en suivant les étapes de la norme en vigueur.
- L'étude de l'exactitude de la limite de quantification ont permis de vérifier que tout les éléments se trouvent dans la fourchette de 60 % par rapport a la moyenne et l'écart type.
- L'étude des rendements a fournie une information sur la qualité de préparation de nos étalons. Cette étude a montré que le biais de la méthode ne dépasse pas 10 % à l'exception du **Bi**.

Finalement, le stage effectué au sein du centre de recherche REMINEX m'a donné l'occasion de :

- Connaitre le système de travail d'une grande société.
- Développer de nouvelles connaissances en ce qui concerne les méthodes d'analyses et le traitement des données.
- Rentrer en interaction avec le monde du travail.

ANNEXES

INTENSITES											
	Li	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
1	633,74	12	1362	13127	591,448	275,4	7511	3457,8	2563,2	976,624	2528,4
2	660,6	14,286	1321	12677	195,431	272,6	7491	3478,4	2571,2	964,051	2441,5
3	584,02	10,857	1266	12681	183,43	289,1	7629	3500,1	2505,5	986,911	2371,2
4	619,45	13,714	1287	12819	196,574	244	7524	3479	2562,1	977,195	2438
5	621,16	8,571	1280	13468	196,574	298,3	7563	3607	2635,2	988,625	2485,5
6	588,59	12,571	1234	13502	166,859	298,9	7574	3676,7	2560,9	957,193	2448,3
7	574,3	7,429	1184	13002	181,716	290,9	7551	3634,4	2532,4	978,91	2468,3
8	574,3	8	1152	13847	182,859	290,9	7468	3560,1	2558,6	929,762	2395,2
9	600,02	5,143	1096	13552	174,287	272,6	7576	3514,4	2592,4	928,619	2494,6
10	565,16	7,429	1033	13508	201,145	293,1	7366	3479,5	2554,6	963,48	2439,2
moyenne	602,13	10	1221	13218	227,032	282,6	7525	3538,7	2563,6	965,137	2451
écart-type	30,751	3,098	104	412	128,509	16,81	72,99	76,509	34,133	21,46	46,274
RSD	5,107	30,978	8,511	3,117	56,604	5,949	0,97	2,162	1,331	2,224	1,888
LQ(intensités)	307,51	30,98	1040	4120	1285,09	168,1	729,9	765,09	341,33	214,6	462,74

	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Bi
1	10111	1619	193,1	1079	658,31	8338	52	4550,3	761,75	9745,22	9650,3	6319,9
2	10030	1665,9	178,9	1177	602,877	7640	42,86	4248,4	754,32	9928,848	9706,3	6905,5
3	9901,4	1655,6	199,4	1154	584,019	7465	46,86	4058	798,89	9792,128	9792,7	6729,9
4	9932,3	1639	176,6	1154	555,446	7550	53,14	4119,8	732,6	9835,031	10167	6668,7
5	10230	1622,4	200	1277	541,73	7611	49,14	3998,6	760,03	9957,45	9738,9	6622,4
6	10266	1633,3	187,4	1402	490,299	7312	44,57	3760,8	734,32	10032,39	10087	6497,2
7	9898	1604,1	157,1	1267	456,011	7126	56,57	3487,5	670,88	10036,39	10029	6072,3
8	9948,9	1609,3	173,1	1229	448,582	7276	52,57	3469,2	718,89	9962,599	9975,2	5795,6
9	9927,7	1605,3	167,4	1200	458,869	7198	56	3366,3	698,88	9907,682	9995,2	5607,4
10	9928,3	1617,9	177,7	1172	420,581	7062	53,14	3285,2	695,46	9793,844	10132	5438,2
moyenne	10017	1627,2	181,1	1211	521,672	7458	50,69	3834,4	732,6	9899,159	9927,4	6265,7
ecart-type	138,07	21,048	13,9	88,92	78,525	369,4	4,666	424,55	37,984	102,911	189,02	510,72
RSD	1,378	1,294	7,677	7,342	15,053	4,953	9,206	11,072	5,185	1,04	1,904	8,151
LQ(intensités)	1380,7	210,48	139	889,2	785,25	3694	46,66	4245,5	379,84	1029,11	1890,2	5107,2

Intensités des ETM pour le calcul de la Limite de quantification.

	Li	Be	B	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As
1	9,663	9,744	10,93	9,943	9,492	9,666	9,739	9,781	10,13	9,924	10,74	9,936
	9,654	9,635	10,64	9,927	9,613	9,771	9,689	9,829	10,12	9,953	10,8	9,851
2	9,839	9,902	10,34	9,788	9,472	9,746	9,693	9,705	9,968	9,739	10,68	9,855
	9,393	9,656	9,998	9,722	9,407	9,643	9,729	9,652	9,917	9,77	10,6	9,716
3	9,355	9,637	9,992	9,634	9,246	9,389	9,488	9,547	9,724	9,668	10,58	9,738
	9,801	10,12	10,43	10,06	9,776	9,949	9,904	10,03	10,2	10,09	11,01	10,13
4	9,805	9,953	10,3	9,848	9,481	9,567	9,714	9,757	10,06	9,899	10,66	9,809
	9,814	9,618	9,899	9,776	9,379	9,627	9,741	9,715	9,833	9,508	10,75	9,796
5	9,369	9,466	9,629	9,365	9,141	9,343	9,357	9,357	9,635	9,477	10,45	9,675
	9,3	9,473	9,607	9,45	9,194	9,391	9,366	9,395	9,643	9,531	10,48	9,4

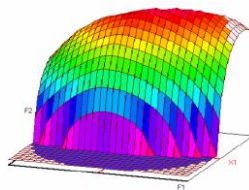
	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Bi
1	10,08	10,79	10,23	9,908	9,826	10,12	9,784	11,16	10,1	10,62
	9,987	11,08	9,988	10,31	9,92	9,962	9,718	10,96	10,37	10,85
2	9,877	11,04	9,6	9,748	9,788	9,881	9,43	10,23	9,626	9,496
	9,865	10,74	9,884	9,818	9,8	9,798	9,671	11,02	10,06	10,43
3	10,12	10,84	9,475	9,611	9,543	9,998	9,7	10,36	9,643	9,988
	10,16	11,11	9,854	10,08	10,16	9,89	9,713	10,7	9,848	10,09
4	9,923	10,97	9,774	9,973	9,713	9,781	9,601	10,22	9,627	9,719
	9,739	10,88	9,684	9,852	9,807	9,657	9,471	10,21	9,693	10,12
5	9,655	10,75	9,262	9,307	9,735	9,907	9,326	10,28	9,777	9,926
	9,511	10,81	9,473	9,539	9,519	9,625	9,534	10,76	9,808	10,57

Concentrations des ETM à 10 ppb pour calcul des rendements.

	Li	Be	B	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As
1	41,2	43,53	40,96	42	42,64	42,09	41,7	41,95	42,32	40,89	44,96	43,27
	40,06	42,2	40,11	41,63	41,32	41,16	41,76	41,3	41,51	40,93	45,39	42,94
2	41,48	43,6	42,52	42,5	42,1	42,15	42,11	42,32	42,35	41,68	45,81	44,04
	39,83	42,09	40,84	40,82	41,38	41,06	41	40,27	40,11	40,28	44,32	41,8
3	40,77	43,15	42,35	41,46	41,55	41,2	41,72	41,31	41,07	40,91	44,85	43,19
	39,05	41,27	40,71	39,83	40,26	40,13	40,67	39,92	39,83	39,94	43,38	41,78
4	40,64	42,14	40,46	40,83	39,96	40,14	41,29	40,83	40,26	40,6	43,98	42,45
	40,48	42,07	40,77	40,46	40,62	40,73	40,45	40,59	40,35	39,79	43,05	41,58
5	39,87	42,14	40,91	40,41	39,85	39,8	40,93	40,46	39,72	39,85	43,14	41,78
	38,25	40,85	40,3	40,75	39,79	39,91	40,68	40,02	39,87	40,11	42,37	41,51

	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Bi
1	47,11	41,17	40,67	41,85	43,82	37,3	41,17	38,85	38,7	13,69
	45,93	40,55	40,9	41,37	44,85	39,49	41,96	38,56	38,71	20,2
2	46,7	41,99	41,33	43,24	43,33	39,36	42,5	38,6	39,72	15,75
	45,36	41,33	39,49	40,66	42,91	38,86	41,31	37,2	38,78	20,49
3	48	40,74	41,1	42,35	43,63	39,26	41,32	37,55	38,59	15,32
	45,42	40,25	40,38	40,86	42,47	40,08	41,65	37,96	38,45	21,07
4	45,94	40,18	40,68	41,1	43,46	39,4	41,54	37,03	37,77	15,3
	44,82	41,1	41,03	41,36	42,7	39,94	42,09	38,42	38,85	22,39
5	45,47	40,13	40,73	41,35	43,51	38,35	41,93	40,43	40,9	16,06
	45,53	40,76	40,19	39,84	43,33	40,62	41,46	37,7	38,79	22,11

Concentrations des ETM à 40 ppb pour calcul des rendements



Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: Benjelloun El Ghali

Année Universitaire : 2014/2015

Titre: Validation d'une méthode d'analyse des traces métalliques par ICP-MS

Résumé

La demande croissante des clients et l'implantation des nouvelles normes sur la qualité et fiabilité des résultats, ont contribué à une amélioration des techniques d'analyses au sein des différents laboratoires. Dans le domaine des analyses, Réminex est impliqué dans la réalisation des analyses chimiques, le développement des nouvelles méthodes d'analyses et l'assistance à d'autres laboratoires. Les éléments de traces métalliques sont analysés et valorisés dans le centre à l'aide de l'ICP-MS. Cette technique est caractérisé par : la vitesse d'analyse, le caractère multi-élémentaire, l'exactitude et la combinaison des faibles limites de détection.

L'objectif de mon travail est d'optimiser et de valider la méthode d'analyse des traces métalliques dans les eaux par ICP-MS. La partie optimisation, a été consacré à éliminer les interférences des éléments Fe et As et de comparer le mode chambre de collision avec le mode standard. Concernant la validation, elle a été portée sur l'analyse de la fonction d'étalonnage, l'étude de l'exactitude de la limite de quantification et l'étude des rendements.

Suite à l'étude de ces critères de validation, on peut déclarer que la méthode d'analyse des ETM dans les eaux par ICP-MS est performante.

Mots clés : Eléments de traces métalliques, optimisation, validation, ICP-MS, analyse, eau.

