

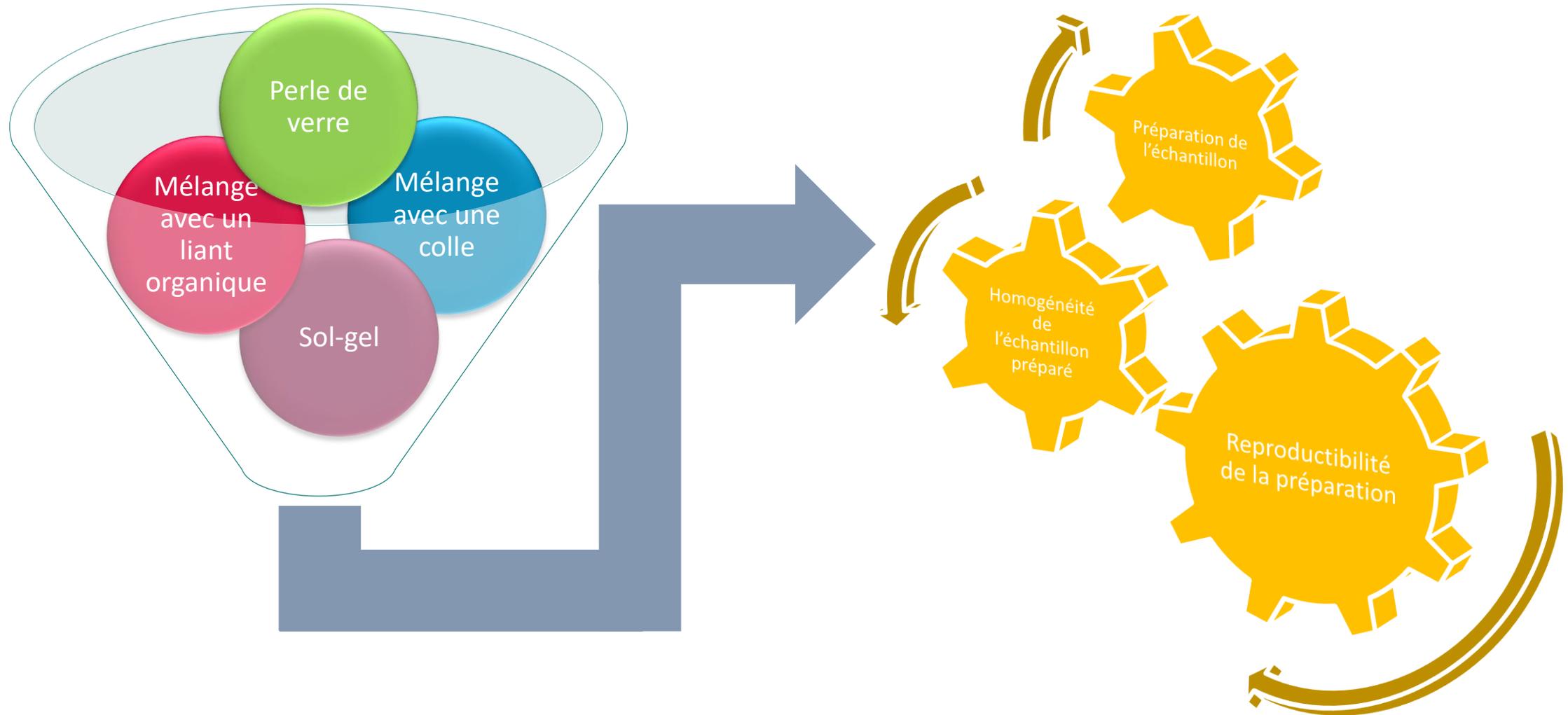
The logo for CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) features the lowercase letters 'cea' in a white, rounded font, with a horizontal green line underneath.The logo for Orano features a stylized yellow 'O' composed of multiple overlapping loops. Below it, the word 'orano' is written in a bold, black, lowercase sans-serif font. Underneath the name is the tagline 'Donnons toute sa valeur au nucléaire' in a smaller, black, lowercase font.The logo for the University of Pau and Adour region features a stylized 'U' composed of blue and green squares. To the right of the 'U' is a large, grey, stylized 'U' shape. To the right of this is the text 'IVERSITÉ' in a large, grey, uppercase font, with 'DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR' in a smaller, grey, uppercase font below it.The logo for SPECTRATOM 2022 features a blue, multi-lobed molecular structure inside a wireframe sphere. The word 'SPECTRATOM' is written in blue, uppercase letters above the sphere, and the year '2022' is written in blue, lowercase letters below it.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Comparaison de quatre méthodes de préparation des échantillons pour des quantifications multi-élémentaires par couplage LA-ICP-MS

Jeudi 12 mai 2022

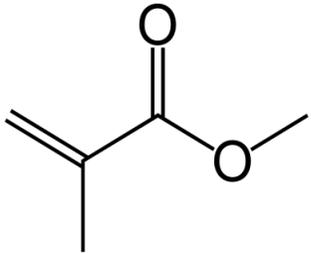
Michaël Susset, Axelle Leduc--Gauthier, Anne-Claire Humbert, Fabien Pointurier, Christophe Pécheyran



3 méthodes nécessitant un broyage puis un pastillage

1) Mélange avec une colle liquide (MG)

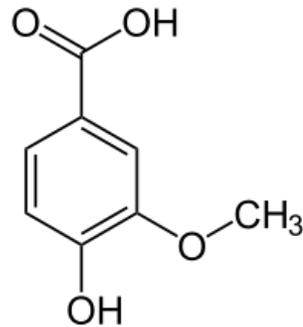
Klemm and Bombach, *Fresenius J Anal Chem*, 2001, **370**, 641-646



Méthacrylate de méthyle
(MAM)

2) Mélange avec un liant organique (MB)

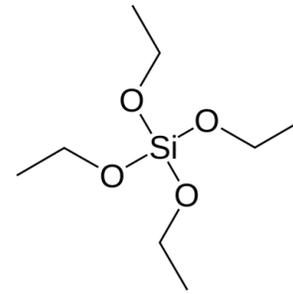
O'Connor et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 273-282



Acide vanillique

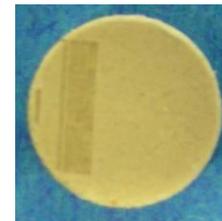
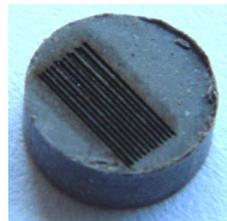
3) Formation d'un verre par procédé sol-gel (SG)

Hubová et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1238-1243



Tetraéthoxysilane
(TEOS)

Broyage (2 matériaux) puis pastillage



Dopage en Rh et In des échantillons

4) Formation d'une perle de verre par fusion alcaline (GB)



Méthode d'analyse :

- 3 lignes d'ablation
- 150 mesures en basse résolution (LR) et 45 en moyenne résolution (MR) par nucléide pour une ligne d'ablation

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

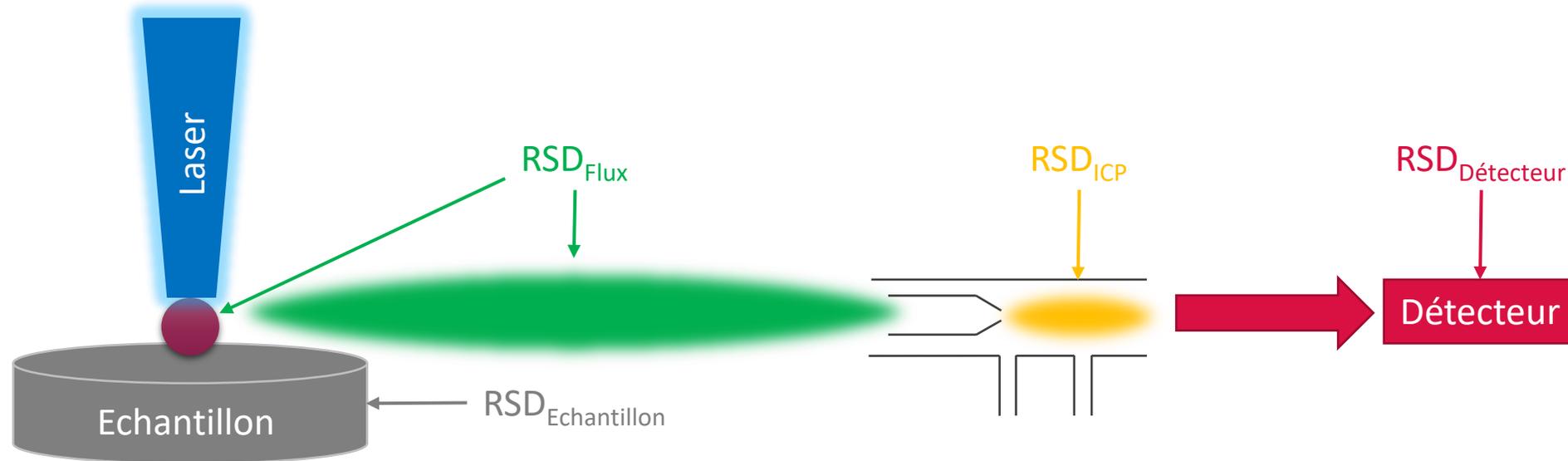
■ Basse résolution (R = 300)
■ Moyenne résolution (R = 4000)



LSX-213 G2+
(Teledyne Photon Machines)



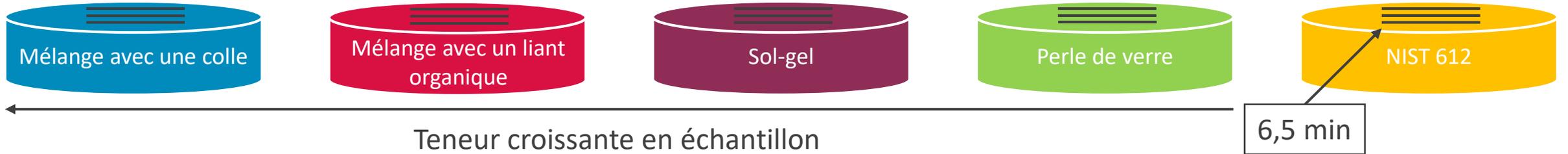
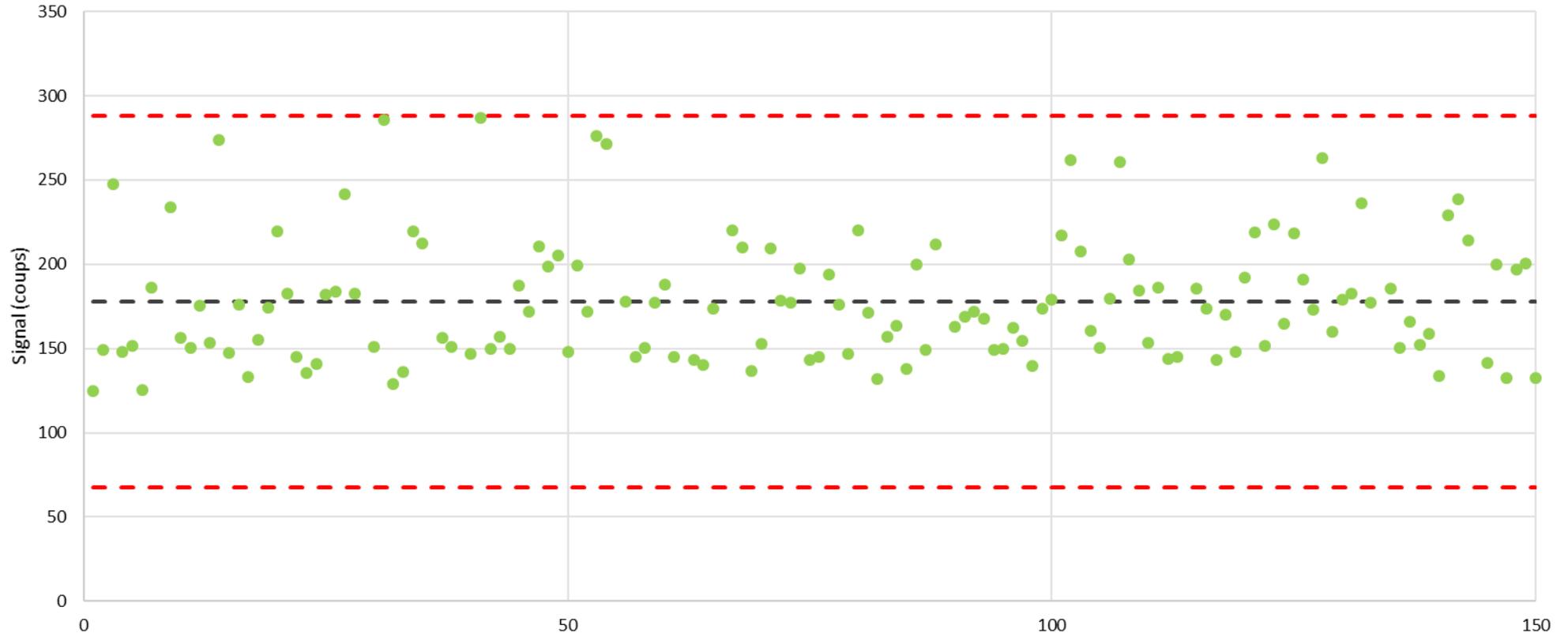
Element XR
(ThermoScientific)



$$RSD_{int}^2 = RSD_{Echantillon}^2 + RSD_{Flux}^2 + \cancel{RSD_{ICP}^2} + \cancel{RSD_{Detecteur}^2}$$

Peu significatif en raison de la rapidité des analyses

Peu significatif à partir d'un certain niveau de signal

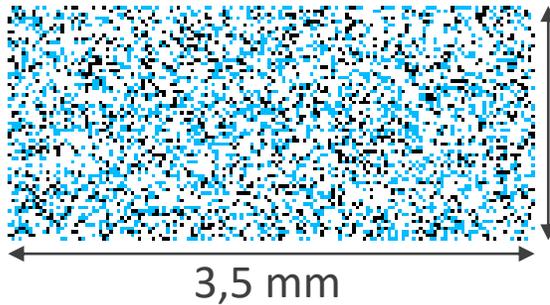
 ^{238}U - GS-N - GB

Cycle

Pas de nouvelle
valeur hors intervalle

Nucléide : ^{146}Nd

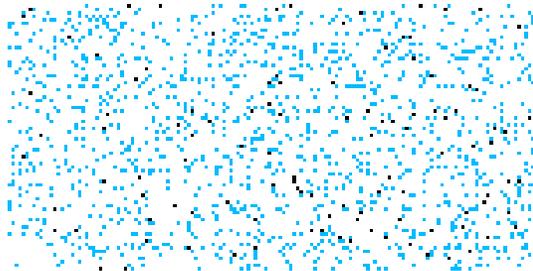
SG/PTFE



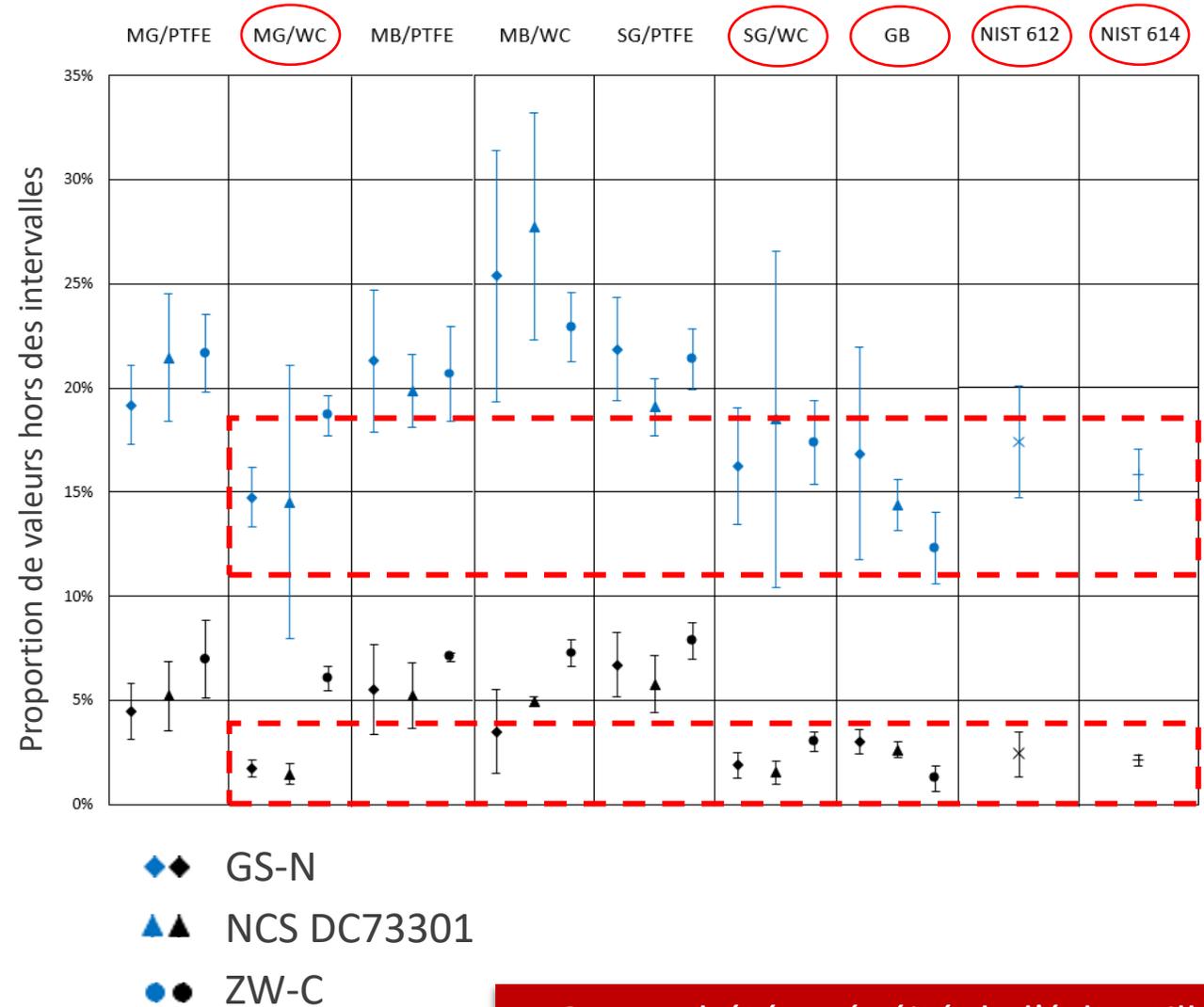
1,75 mm

3,5 mm

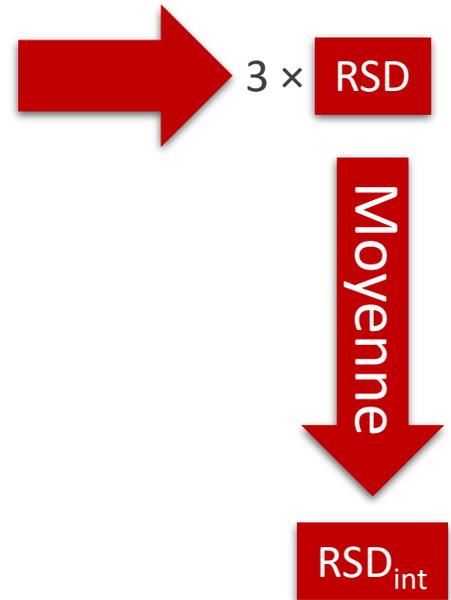
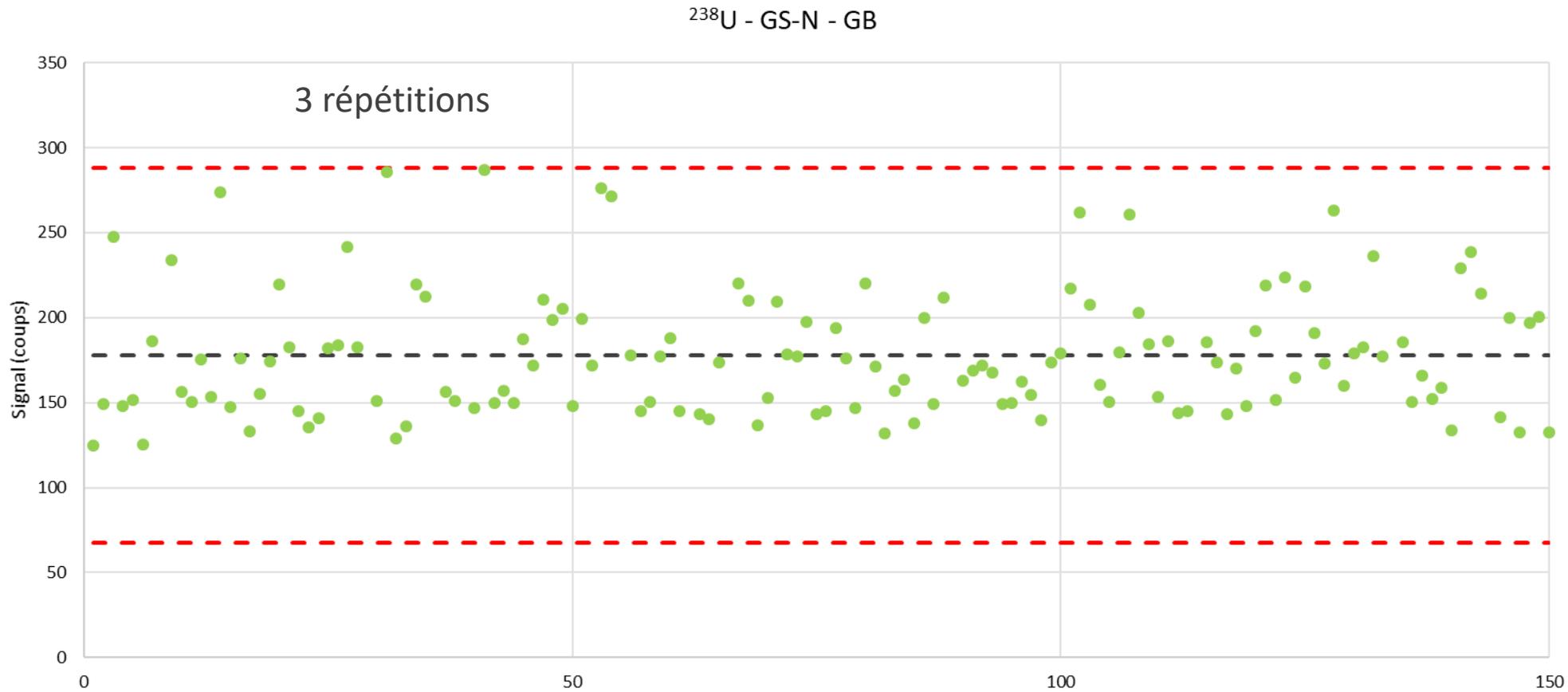
GB



- Valeur hors de l'intervalle moyenne ± 2 -sigmas
- Valeur hors de l'intervalle moyenne ± 3 -sigmas



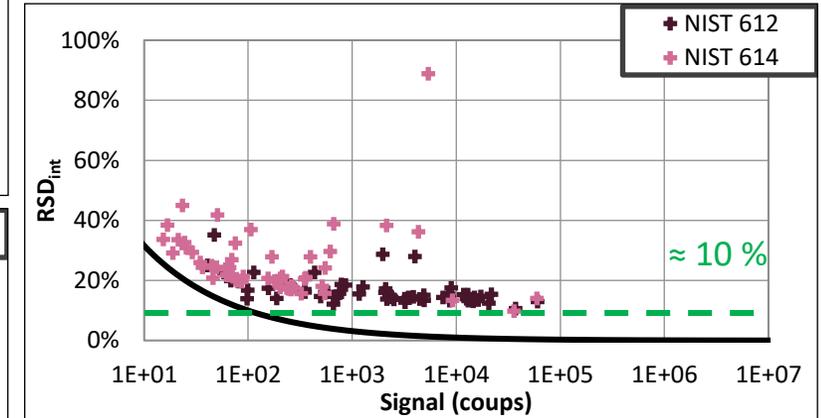
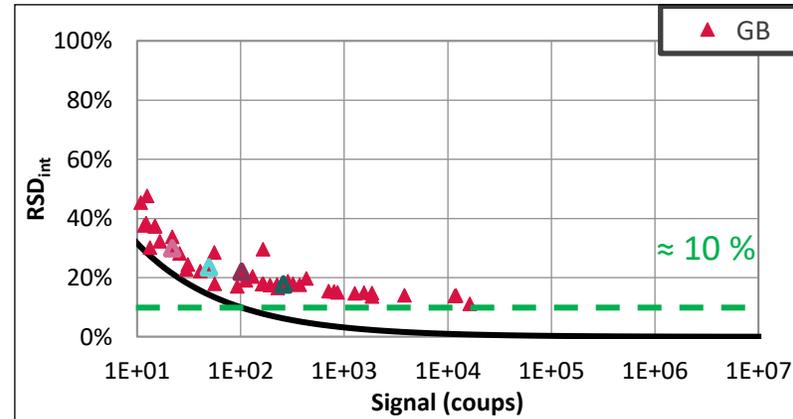
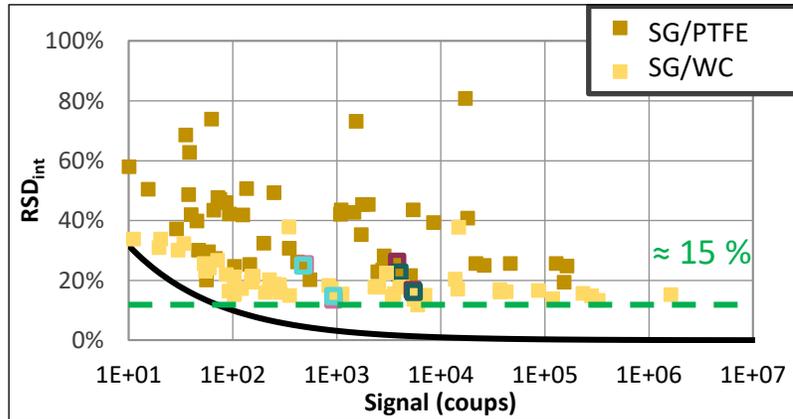
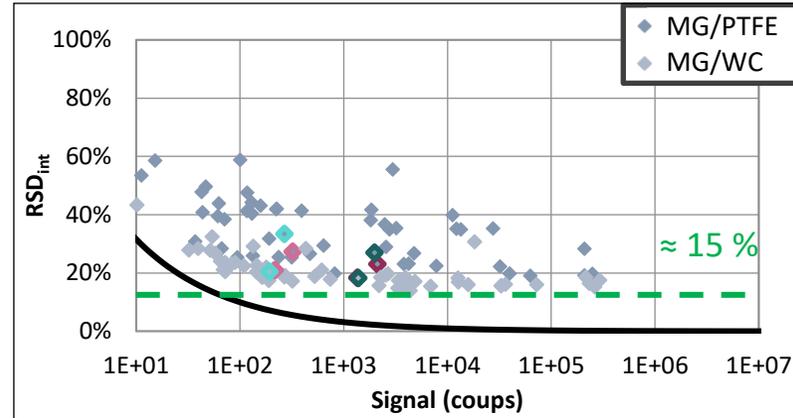
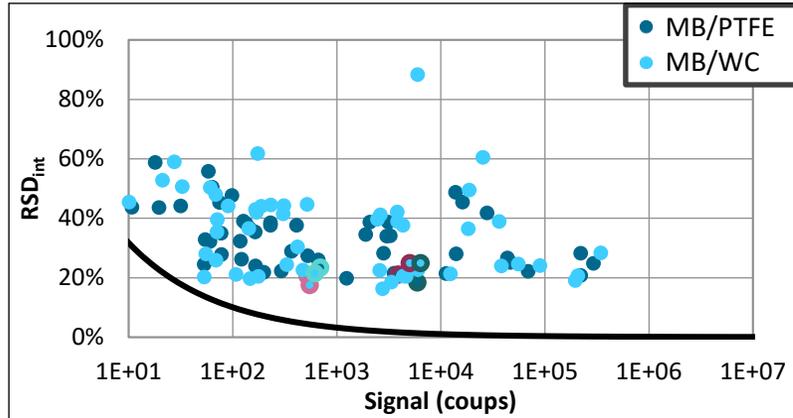
Cause : hétérogénéité de l'échantillon et/ou de l'arrivée massive de fragments



Le RSD_{int} représente la fluctuation du signal liée à l'analyse d'une unique préparation

— — Moyenne

- - - Moyenne ± 3 x Ecart-type



^{115}In (LR)	^{115}In (MR)
^{103}Rh (LR)	^{103}Rh (MR)

- RSD_{int} éloignés de la loi de Poisson → source d'erreur tierce (homogénéité et/ou arrivée des fragments)
- Bonne incorporation des étalons internes « artificiels »
- Plateaux atteints à partir de $10^3 - 10^4$ coups

Ecart systématique avec la loi de Poisson → Facteur de Fano

Calcul du facteur de Fano : $F_X = \frac{\sigma_{I_X}^2}{I_X}$

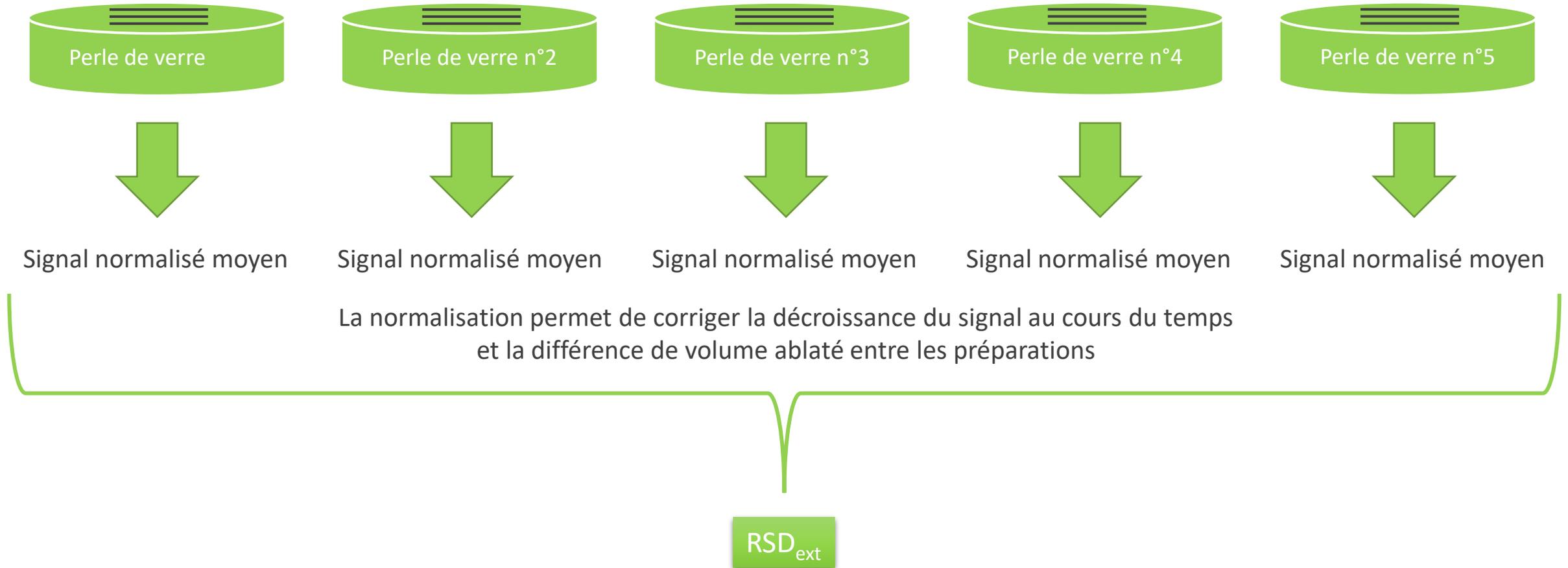
Fano, *Phys Rev*, 1947, **72**, 26

Proportionnel à l'écart entre le RSD_{int} et le $RSD_{Poisson}$

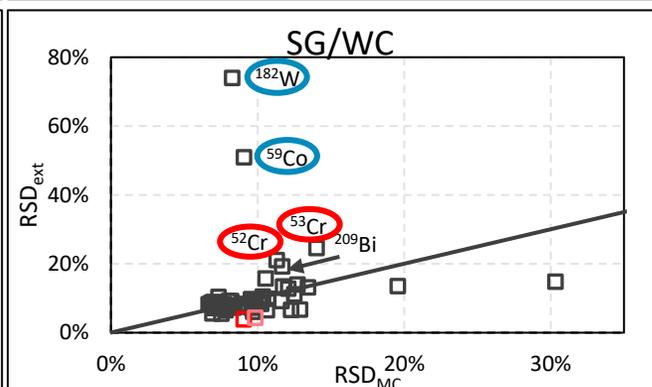
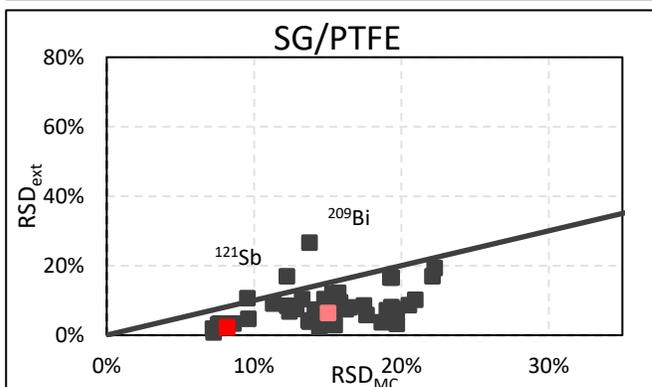
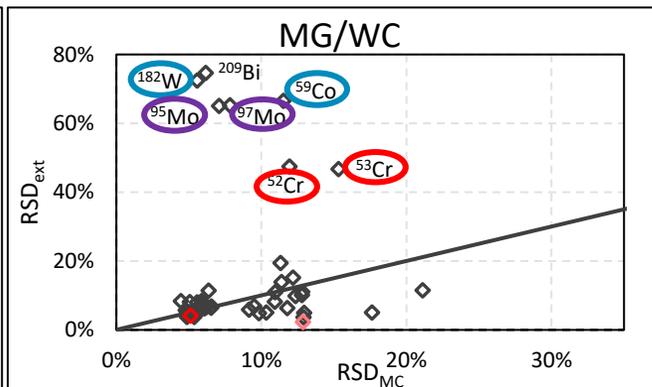
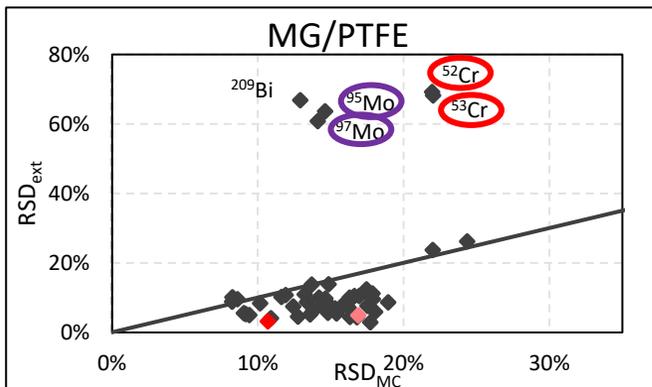
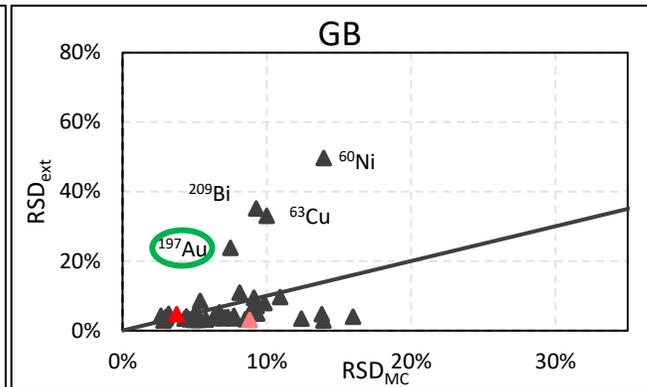
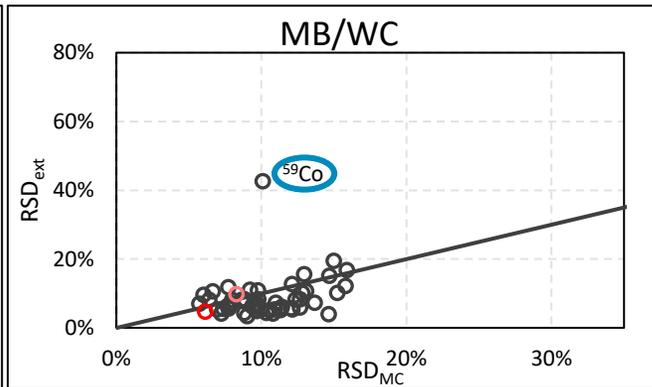
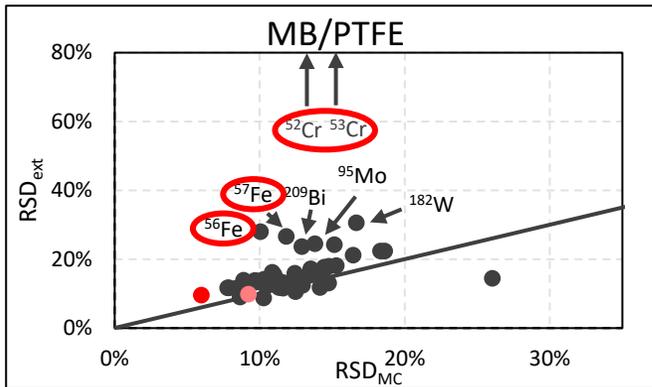
	MG		MB		SG		GB	NIST 612	NIST 614
Matériaux de broyage	PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	-	-	-
GS-N	965,3	687,3	1400,7	1575,7	964,3	1208,7	25,0	139,1	109,4
NCS DC73301	931,4	460,6	822,9	905,0	496,5	438,7	12,6		
ZW-C	1187,5	1092,4	1099,4	937,7	1043,1	510,7	127,3		
Moyenne	1028,1	746,8	1107,7	1139,5	834,6	719,4	55,0		

Ecarts dus à l'hétérogénéité des échantillons et à l'irrégularité des arrivées des fragments d'ablation

Valeurs proches : homogénéité similaire

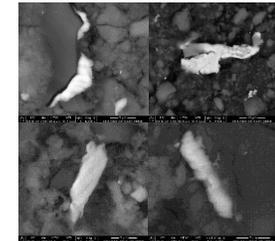


Le RSD_{ext} représente l'écart du signal normalisé entre 5 préparations indépendantes d'un même géostandard
Renseigne sur la reproductibilité de la méthode



- Contaminations dues au matériel de broyage (W, Co)
- Contaminations dues à la presse à pastiller (Fe, Cr)

Particules de Fe et Cr :



- Contamination due aux creusets de la perleuse (Au)
- Spécifique à la méthode pour MG (Mo)

Méthodes reproductibles pour la majorité des éléments analysés aux concentrations analysées

Conclusions :

- Pas de zones d'hétérogénéités, caractère aléatoire des pics de signal
- Meilleure homogénéité obtenue pour les perles de verre
- Les écarts-types relatifs entre cycles de mesure ne diminuent plus au-delà de $10^3 - 10^4$ coups
- Bonne incorporation des étalons internes artificiels (Rh et In)
- Méthodes reproductibles pour la majorité des éléments

Perspectives :

- Soumission d'une publication présentant ces résultats
- Poursuite de la comparaison en termes de quantifications multi-élémentaires
- Application de la méthode la plus performante à des UOCs
- Création d'étalons (GB) sans matériaux de référence



Merci pour votre attention

michael.susset@cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives – www.cea.fr