

Monochromateur informatisé avec torche ICP : étude de l'efficacité des corrections d'interférences spectrales

par Michel Muszynski et Alain Tamman (Service Applications A.R.L.-France, B.P. 3, 78320 Le Mesnil Saint-Denis.)

Le plasma à couplage inductif ICP, technique moderne d'analyse des éléments chimiques dans des solutions, devient de plus en plus répandu dans les laboratoires. La raison du succès de cette méthode s'explique par sa grande rapidité, par la grande reproductibilité de ses résultats, par la très importante dynamique des concentrations dosables avec une seule condition d'analyse et par la grande sensibilité de l'ICP. Par ailleurs, le plasma à couplage inductif s'est révélé être une technique extrêmement simple à mettre en œuvre et très pratique dans l'exploitation (1, 2).

Si les interférences chimiques et les interférences d'ionisation en sont pratiquement absentes, le défaut du plasma à couplage inductif est constitué par les interférences spectrales. En effet, l'ICP s'appuie sur le phénomène physique de l'émission de la lumière où les perturbations optiques résultent d'addition ou de soustraction de radiations aux raies spectrales étudiées.

Ainsi, on distingue deux sortes d'interférences spectrales : interférences dues au fond spectral continu et interférences résultant de la superposition d'une raie perturbatrice avec la raie atomique analysée. Cette classification divise donc les interférences spectrales en deux groupes, en fonction de la forme du spectre des radiations perturbatrices. Elle sera utilisée dans la suite du présent article.

Le fond spectral continu (premier type des interférences spectrales) consiste en une émission d'intensité constante, au moins dans un certain intervalle de longueurs d'onde contenant la raie spectrale à étudier. Elle peut avoir pour origine la présence d'un élément chimique concret dans la solution ou, au contraire, elle peut résulter de l'excitation des atomes d'argon du plasma lui-même. Dans ce dernier cas, le fond spectral ne serait donc pas spécifique à un élément chimique de l'échantillon analysé.

Quant à la superposition des raies spectrales (second type d'interférences en question), elle peut venir, soit des raies des éléments chimiques autres que l'élément analysé mais présents dans la solution analysée, soit de l'émission du plasma lui-même. Ici, il faut mentionner les composantes des bandes moléculaires NO, OH, NH, N₂⁺ et CN (dans le cas des solutions organiques) ainsi que les raies atomiques de Ar et H. Les interférences spectrales sont donc provoquées par ces raies perturbatrices quand elles ont, par rapport à la raie analysée, exactement la même longueur d'onde ou les longueurs d'onde si voisines que les spectromètres utilisés ne permettent pas de les séparer.

Quel est l'effet de ces interférences spectrales sur les résultats des analyses ? En ce qui concerne les perturbations non-spécifiques à des éléments chimiques de la solution, l'addition ou la soustraction de radiations aux raies spectrales étudiées change simplement le niveau du signal électrique, mesuré par l'électronique du spectromètre, à partir duquel on effectuera les analyses. Ceci apparaît sur les courbes d'étalonnage du spectromètre, comme le déplacement de l'origine de ces courbes, appelé autrement « recul de zéro » de ces courbes. Cependant, comme les limites de détection sont fonction de ce « recul de zéro », les interférences spectrales non spécifiques à un élément concret de la solution changent aussi les valeurs du seuil de détection.

En ce qui concerne les interférences spectrales dues aux éléments chimiques présents dans les échantillons, leur influence sur la qualité des résultats est plus importante. En effet, l'addition ou la soustraction de radiations perturbatrices à la lumière provenant des raies spectrales analysées se fait dans des proportions qui dépendent de la concentration des éléments chimiques perturbateurs. Ceci fait que les résultats d'analyse dépendent de la

teneur des tiers-éléments et peuvent être complètement erronés si la concentration de ces tiers-éléments est importante.

On voit donc bien que les interférences spectrales, dans le cas de l'ICP, peuvent constituer un obstacle non négligeable si l'on désire avoir de bons résultats analytiques et il est indispensable, dans ces conditions, de minimiser l'importance de ces perturbations. Pour le faire, on dispose actuellement de trois moyens différents, utilisés en fonction de l'élément chimique dosé, de la matrice analysée et des possibilités de l'appareillage. Il s'agit du choix des raies spectrales, de l'augmentation de la résolution spectrale du spectromètre et des corrections des interférences spectrales.

Le choix judicieux de la raie spectrale, qui sera utilisée pour le dosage, est le moyen de minimiser les interférences spectrales le plus évident. Il est souvent très efficace. Par exemple, dans le cas de l'analyse du nickel dans le cobalt, la raie Ni 2 216,47, interférant avec le Co, donc inutilisable, peut être facilement remplacée par la raie Ni 2 316,04, libre de toute influence du cobalt et aussi sensible.

La résolution spectrale de l'instrument peut constituer également une aide pour minimiser les interférences spectrales consistant en une superposition de raies. Un spectromètre dispersif permet de séparer un couple de raies spectrales qui sont très proches. Prenons ici l'exemple de la raie du mercure Hg 2 536,52 interférant avec la raie Fe 2 536,60, séparée de la première par une distance de 0,92 Å. Il est évident qu'un monochromateur rudimentaire, disposant d'une résolution spectrale de 1 Å, sera absolument inadapté pour la solution du problème du dosage du mercure en présence du fer, ce qui peut être fait, en revanche, avec un instrument dont la résolution spectrale pratique est de 0,25 Å ou, mieux encore, 0,15 Å. Dans le premier cas, la présence de 500 ppm de fer dans une solution produit une augmentation de l'intensité de lumière équivalente à une émission de 1 ppm de Hg, tandis qu'une résolution spectrale de l'instrument égale à 0,15 Å permet d'analyser le mercure en présence du fer, sans aucune interférence perceptible, jusqu'à un niveau de concentration supérieur à 700 ppm de fer.

Enfin, il existe des situations dans lesquelles on ne peut minimiser les interférences par les méthodes que nous venons de décrire. En effet, le nombre de raies spectrales caractérisées par une bonne sensibilité n'est pas, malheureusement, illimité et les considérations de nature physique et technique, ainsi que les raisons pratiques, ne permettent pas de construire des spectromètres ayant des résolutions spectrales égales à zéro. Ainsi, les interférences spectrales gêneront l'analyse d'iode en présence du phosphore, car la raie I 1 782,76, bien qu'interférant avec P 1 782,87, est néanmoins la seule raie spectrale de l'iode sensible dans le cas de l'ICP. Il est de même pour le phosphore en présence du cuivre si l'on ne dispose pas d'un spectromètre capable de travailler à des longueurs d'onde inférieures à 2 000 Å : les deux seules raies spectrales du phosphore sensibles et situées au-dessus de cette longueur d'onde se caractérisent par une forte interférence du cuivre.

Dans ces situations, le seul moyen efficace de minimiser les interférences spectrales est de les corriger par des procédés mathématiques. Ces corrections mathématiques sont relativement simples et efficaces dans le cas des interférences spectrales spécifiques à un élément chimique présent dans la solution analysée. En revanche, ces corrections n'ont aucune valeur pratique pour l'amélioration des limites de détection des raies spectrales affectées par les perturbations non spécifiques à un élément ou, autrement dit, venant du plasma lui-même. Ce dernier cas doit être considéré comme un cas de force majeure où la solution pour

améliorer les limites de détection est inexistante (si un changement de raie spectrale ou l'amélioration de la résolution du spectromètre n'entrent pas en ligne de compte).

Nous venons de dire que les corrections mathématiques peuvent néanmoins être très utiles quand on a affaire à une interférence spécifique à un élément chimique de la solution. En effet, elles permettent de garantir la justesse des résultats analytiques, même si les interférences spectrales sont très fortes, aussi bien pour le fond continu que pour une superposition des raies. Encore faut-il savoir les appliquer et bien connaître la différence entre deux approches mathématiques utilisées pour ces corrections : correction « hors profil de la raie » et correction « sur profil de la raie ». Ces deux méthodes mathématiques de correction sont discutées ci-dessous.

Correction « hors profil »

Les deux approches mathématiques des corrections des interférences spectrales seront illustrées sur deux exemples typiques : le cas d'une augmentation importante du fond spectral autour de la raie P 2136,18 provoquée par la présence d'aluminium dans la solution et le cas de la même raie spectrale qui se superpose avec une des raies de cuivre, Cu 2135,98. On présentera donc deux types d'interférences spectrales : le fond continu et la superposition de deux raies distantes de 0,20 Å. Les spectres, ci-dessous, illustrent nos deux exemples (Figures 1 et 2).

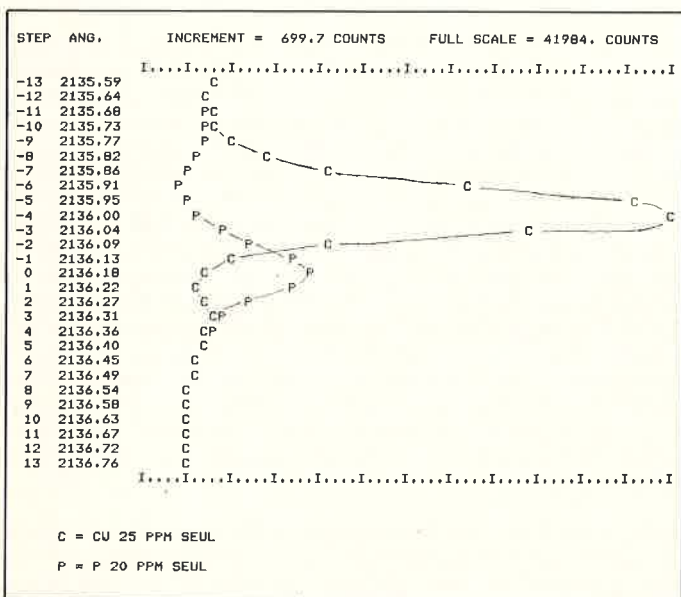


Figure 1. Distance spectrale entre deux pas : 0,045 Å.

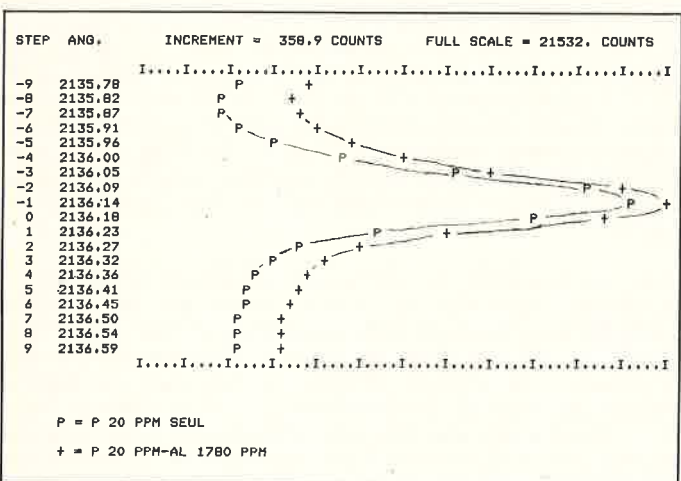


Figure 2.

Les deux spectres ont été enregistrés sur l'imprimante du monochromateur A.R.L. 35 000 ICP (3). Le même instrument nous a servi, par la suite, pour notre discussion des corrections des interférences spectrales.

Il s'agit d'un monochromateur Czerny-Turner de 1 mètre de focale, équipé d'un réseau de diffraction de 1 500 traits/mm donnant une résolution spectrale pratique de 0,22 Å.

Le statif d'excitation ICP comporte une torche à 3 flux d'argon dont la consommation totale est de 13 l/minute. Un simple nébuliseur pneumatique concentrique a été utilisé et nous avons travaillé, pendant nos tests, avec une puissance du générateur haute fréquence de 1 250 watts. Le monochromateur A.R.L. 35 000 ICP est, par ailleurs, entièrement contrôlé par son ordinateur PDP 11/03. En effet, l'instrument trouve de lui-même les raies spectrales, mesure leur intensité, calcule et imprime les concentrations directement sur le terminal de données. L'ordinateur se charge également du contrôle des paramètres analytiques pour chacune des raies analysées et procède au recalibrage périodique de l'instrument. Ainsi, l'appareil travaille de façon entièrement automatique, aussi bien pour l'analyse qualitative (visualisation des spectres) que quantitative (détermination des concentrations).

Outre la recherche des raies spectrales et la mesure des concentrations, le logiciel du A.R.L. 35 000 ICP comporte aussi le module de correction automatique des interférences spectrales. Les résultats que nous donnons dans cet article ont donc été présentés directement sur l'imprimante qui fait partie de cet instrument.

Une des corrections des interférences spectrales que nous avons appliquée est la correction « hors profil » (4). Il s'agit de la soustraction du fond spectral qui est prélevé de part et d'autre de la raie spectrale. L'endroit de ce prélèvement du fond doit être indiqué par l'opérateur de l'instrument d'après la forme du spectre autour de la raie étudiée. Si l'endroit du prélèvement du fond à gauche de la raie spectrale porte le nom « 1 » et celui de droite, le nom « 2 », la formule mathématique, que l'instrument appliquera automatiquement au moment de l'analyse des échantillons inconnus, sera (Figure 3) :

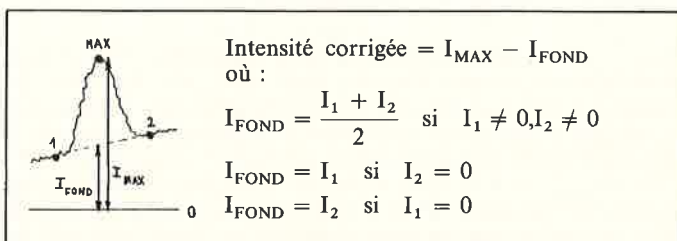


Figure 3.

Nous avons examiné l'application de cette approche mathématique des corrections dans le cas des deux types d'interférences décrits ci-dessus. Dans le cas de l'augmentation du fond continu, c'est le neuvième pas du spectre, à droite par rapport à la raie examinée du phosphore, qui a été pris comme endroit du prélèvement du fond spectral dû à l'aluminium. En effet, nous avons constaté que cet endroit est l'emplacement le plus proche de la raie du phosphore où l'intensité mesurée n'est plus affectée quand la concentration du phosphore augmente.

Dans le cas de la superposition des raies, la correction « hors profil » a utilisé le dixième et le onzième pas, à gauche de la raie de phosphore, comme endroit du prélèvement du fond dans la formule mathématique ci-dessus. Ces deux emplacements correspondent à l'intensité mesurée sur une des pentes de la raie perturbatrice de Cu équivalente approximativement à l'intensité mesurée sur l'autre pente de la même raie qui affecte la raie de phosphore.

Une fois l'instrument étalonné avec les solutions standards pour donner les résultats directement en concentrations, nous avons introduit dans le programme ces trois différents endroits de prélèvement du fond et nous avons analysé le phosphore dans ces

trois configurations. Ainsi : PX désignant les résultats d'analyse du phosphore avec le fond prélevé 9 pas à droite, PY 10 pas à gauche, PZ 11 pas à gauche et P aucune correction à appliquer, une série d'échantillons considérés comme inconnus a été analysée dans ces conditions, avec des concentrations du phosphore de 0, 3, 4 et 5 ppm et différentes concentrations en aluminium et en cuivre, éléments perturbateurs. Pour ces échantillons, nous avons employé la notation « a-b-c » (colonne « sample » du tableau I) dans laquelle le « a » désigne la vraie concentration du phosphore dans la solution, « b » celle du cuivre et « c » la teneur en aluminium. Le tableau I présente, en ppm, les résultats d'analyses de nos 22 échantillons :

Tableau I

SAMPLE	P	PX	PY	PZ
1 3-0-0	2,757	2,807	2,964	2,872
2 4-0-0	3,748	3,833	4,001	3,818
3 5-0-0	4,706	4,704	5,245	5,166
4 0-50-0	1,156	1,013	0,000	0,410
5 0-100-0	2,879	2,203	0,000	1,191
6 0-200-0	6,003	4,886	0,000	2,581
7 0-500-0	OR	OR	OR	OR
8 0-0-800	1,059	0,000	0,000	0,000
9 0-0-1300	1,914	0,003	0,000	0,000
10 0-0-1600	2,439	0,070	0,000	0,000
11 0-0-1800	2,844	0,204	0,000	0,000
12 0-0-2000	3,171	0,216	0,000	0,000
13 4-50-0	5,714	5,407	2,417	4,960
14 4-100-0	6,963	6,446	1,786	5,013
15 4-200-0	9,915	9,253	0,000	6,624
16 4-500-0	21,99	OR	OR	OR
17 4-0-800	5,524	4,064	3,585	3,620
18 4-0-1300	6,281	4,155	3,387	3,553
19 4-0-1600	6,784	4,103	3,153	3,192
20 4-0-1800	7,062	4,156	2,785	2,738
21 4-0-0	4,130	4,146	4,126	4,189
22 5-0-0	5,074	4,910	5,106	5,032

Les résultats 1-3 et 21-22 (phosphore seul) prouvent que cet élément est bien dosé, en absence de toute interférence, aussi bien quand nous avons appliqué une correction que dans le cas des intensités non-corrigées. Ceci prouve que l'instrument a été correctement étalonné avec les étalons.

La présence de concentrations croissantes de cuivre détériore la situation, car pour une solution de 200 ppm on trouve 6,003 ppm apparent de phosphore bien que l'échantillon n'en contienne pas (voir résultats 4 à 7, colonne « P »). Pour 500 ppm du cuivre, on arrive même à une saturation du signal électronique (OR : plus de 10^6 digits enregistrés par le système électronique). On note aussi, qu'apparemment, seule la correction où le fond spectral est prélevé 10 pas à gauche de la raie (PY) arrive à résoudre ce problème. En effet, la concentration apparente du phosphore reste égal à zéro dans la colonne PY, malgré les teneurs en cuivre supérieures à 200 ppm. Malheureusement, cette correction se révèle moins efficace quand les concentrations du phosphore sont supérieures à zéro. Ainsi, avec les mêmes teneurs croissantes de Cu (voir résultats 13 à 16) : au lieu des 4 ppm de phosphore se trouvant dans la solution, l'instrument en indique 2,417, 1,786 et même 0. On voit donc bien que la correction « hors profil » n'est pas bien adaptée à la perturbation du phosphore par le cuivre qui est une interférence de superposition de raies spectrales.

Au contraire, cette correction s'adapte mieux au problème de l'interférence due au fond spectral continu. Le neuvième pas, à droite de la raie spectrale, semble être un assez bon emplacement du prélèvement de ce fond (colonne PY) car les teneurs d'aluminium dépassant 1 800 ppm n'arrivent pas à détériorer les résultats d'analyse du phosphore, que sa concentration dans la solution soit nulle ou égale à 4 ppm. Dans le premier cas, la teneur de P, après correction, apparaît égale à 0,216 ppm au maximum ; dans le second cas, elle oscille entre 4,064 et 4,156 ppm (voir résultats 8 à 12 et 17 à 20). Certes, deux autres endroits du prélèvement du fond (PY et PZ) donnent ici les résultats sur-corrigés et moins bons. Néanmoins, même dans cette situation, les différences entre la vraie concentration de 4 ppm du phosphore et les teneurs trouvées de cet élément ne dépassent jamais 20 %, ce qui est peu par rapport aux mêmes différences constatées dans le cas de

la superposition de la raie de Cu avec la raie de P, où elles atteignent quatre fois plus.

On constate donc que l'approche mathématique des corrections « hors profil » est nettement mieux adaptée au problème de l'interférence due au changement du fond spectral continu qu'à la superposition directe des raies.

Correction « sur profil »

Dans le cas de la raie spectrale P perturbée par une autre raie Cu, l'instrument, positionné sur le sommet de P, prendra en compte, dans sa mesure, une partie de Cu. Pour avoir la vraie intensité de la raie P, il faut donc soustraire de l'intensité totale enregistrée à l'endroit de P, la partie de la raie Cu, prise en compte dans cet enregistrement. Ceci constitue le principe de la correction « sur profil » dont la formule mathématique simplifiée est :

$$I_P^{\text{vraie}} = I_P^{\text{apparente}} - A \frac{I_{Cu}}{C_{Cu}}, \quad A = \text{coefficient}$$

L'intensité de la raie perturbatrice I_{Cu} peut-être trouvée par la mesure d'une autre raie de cuivre, située à une autre longueur d'onde que celle qui interfère avec le phosphore. Cependant, pour pouvoir appliquer l'approche mathématique de la correction « sur profil », la connaissance précise de l'intensité d'une des raies de l'élément perturbateur est absolument indispensable. Ceci apparaît d'ailleurs comme le principal inconvénient de cette méthode par rapport à l'approche mathématique « hors profil ». On voit donc que la méthode « sur profil » est, par excellence, une méthode se rapportant aux interférences spectrales spécifiques à un élément chimique concret.

Les intensités des raies étant approximativement proportionnelles aux concentrations des éléments étant à leur origine, on voit, d'après la dernière formule, que, si la concentration de Cu change, I_{Cu} change également et cela compense la variation de l'influence de la raie Cu sur la raie P. Cependant, la proportionnalité des intensités et des concentrations n'est pas exacte et donc, pour présenter la dernière formule en termes de concentrations à la place des intensités, il faut utiliser un polynôme du second degré (Figure 4) :

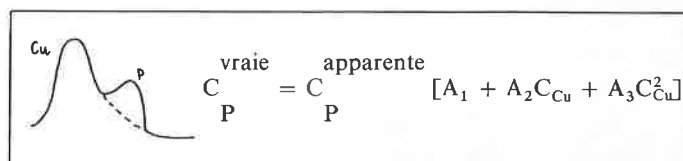


Figure 4.

Cette formule englobe trois coefficients : A_1 , A_2 et A_3 qui sont à déterminer expérimentalement. C_{Cu} peut être mesuré à 2 247,0 Å.

Ainsi, la mise en place de la correction « sur profil » se passe en trois étapes. La première étape a pour but l'étalonnage de l'appareil pour le phosphore seul, sans interférence du cuivre. La seconde étape est l'étalonnage du cuivre. Enfin, la troisième étape consiste en une détermination des coefficients A_1 , A_2 et A_3 qui sont introduits dans le logiciel de l'ordinateur, ce qui peut être appelé la vraie mise en place de correction. Cette détermination des coefficients A_1 , A_2 et A_3 se fait en analysant les concentrations croissantes de l'élément perturbateur (cuivre) et en enregistrant les concentrations apparentes du phosphore qui, lui, reste, en vérité, à une teneur nulle.

Nous avons déterminé de cette façon, avec notre spectromètre A.R.L. 35 000 ICP, les coefficients de la correction « sur profil » et, comme précédemment, nous avons voulu tester l'efficacité dans le cas d'une superposition des raies spectrales. Nous présentons nos résultats dans le tableau II et ses résultats sont à comparer avec les valeurs obtenues pour la correction « hors profil » dans la première partie de notre article.

Tableau II

SAMPLE	P	PC	CU	
1	5-0-0	4,781	5,052	0,040
2	0-26-0	0,698	0,000	26,73
3	0-55-0	1,577	0,000	54,72
4	0-105-0	3,476	0,000	105,4
5	0-210-0	8,070	0,000	216,2
6	0-310-0	16,40	0,000	313,4
7	0-420-0	21,11	0,000	424,2
8	5-26-0	6,343	5,314	28,02
9	5-55-0	7,755	5,431	53,99
10	5-105-0	11,55	5,297	108,3
11	5-210-0	17,39	4,836	218,4
12	5-310-0	23,84	4,462	327,2
13	5-420-0	28,14	4,868	420,8
14	5-0-0	4,799	5,094	0,266

Ici, la colonne P indique le phosphore non corrigé, tandis que PC présente les concentrations corrigées de cet élément. On voit bien que, même dans le cas où le cuivre atteint une concentration de 400 ppm, l'appareil indique la concentration de P égale à zéro quand les échantillons n'en contiennent pas (résultats 2 à 7). Le phosphore est également très bien dosé au niveau de 5 ppm avec les différentes concentrations du cuivre comprises entre 25 et 400 ppm (résultats 8 à 13). En conclusion, on voit bien que le cas d'une superposition directe des raies spectrales peut être corrigé de manière très efficace par une correction « sur profil ».

Il est intéressant d'examiner maintenant l'interférence spectrale due à une augmentation du fond et la possibilité de la corriger par l'approche mathématique « sur profil ». Cette fois, l'aluminium (élément perturbateur) est dosé à une autre longueur d'onde que celle du phosphore interférant et nous lui appliquons la formule :

$$C_{\text{P}}^{\text{vraie}} = C_{\text{P}}^{\text{apparente}} [B_1 + B_2 C_{\text{Al}} + B_3 C_{\text{Al}}^2]$$

après avoir déterminé préalablement les coefficients B_1 , B_2 et B_3 . Il est à noter que nous avons utilisé la raie Al 3 082,15 pour connaître C_{Al} . Le rapport d'analyse du tableau III, imprimé par l'ordinateur de l'instrument, illustre nos résultats.

Tableau III

SAMPLE	P	PA	AL	
1	4-0-0	3,873	3,966	1,260
2	10-0-0	9,876	10,47	1,207
3	0-0-800	1,528	0,000	821,5
4	0-0-1300	2,277	0,064	1299
5	0-0-1600	2,752	0,163	1576
6	0-0-1800	3,074	0,038	1798
7	0-0-2000	3,437	0,000	2013
8	4-0-800	5,490	3,902	857,0
9	4-0-1300	5,982	4,029	1309
10	4-0-1600	6,385	3,844	1644
11	4-0-1800	6,849	4,007	1758
12	4-0-0	4,475	4,173	1,415

La colonne PA, indiquant les concentrations du phosphore après correction, montre l'efficacité de l'approche mathématique « sur profil » dans le cas d'une augmentation du fond spectral. Aussi bien au niveau de zéro ppm, qu'à une concentration de 4 ppm; le phosphore est très bien dosé en présence de différents teneurs de l'élément perturbateur, allant de 800 à 2 000 ppm. Par exemple, l'examen des résultats 8 à 11 prouve que les différences entre la vraie concentration de 4 ppm de P et les valeurs trouvées sont inférieures à 10%. La correction « sur profil » corrige donc parfaitement toute augmentation du fond spectral.

Dans ces conditions, le caractère général de l'approche mathématique « sur profil » nous semble évident : cette correction donne de très bons résultats, aussi bien dans le cas des interférences spectrales dues au changement du fond, que pour la superposition directe de raies.

Conclusions

Les figures 5 et 6 illustrent l'efficacité de nos corrections des interférences spectrales dans le cas d'une augmentation du fond continu et dans le cas d'une superposition de raies.

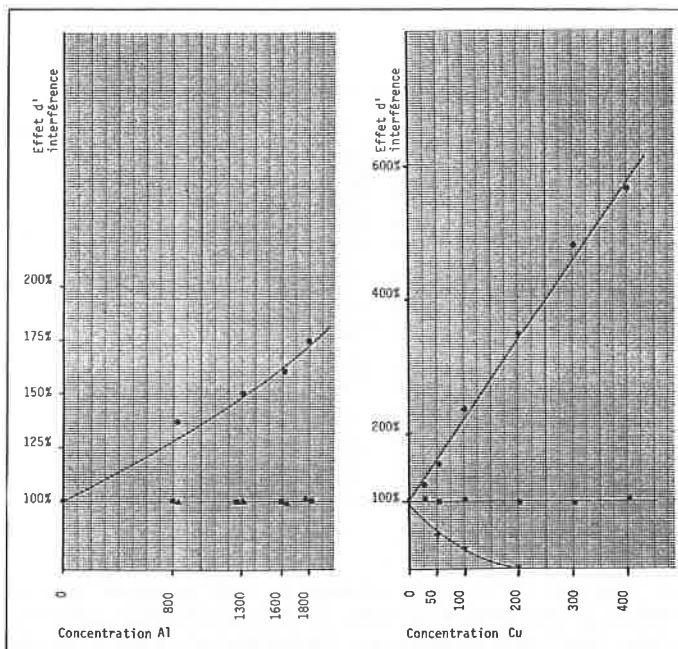


Figure 5. Augmentation du fond.

Figure 6. Superposition de raies.

- sans correction
- ▼ correction « hors profil »
- correction « sur profil »

L'effet d'interférence (corrigée ou non) y est noté sous forme du rapport : concentration indiquée par l'instrument sur concentration vraie dans la solution. Nous avons exprimé ces résultats en pourcentage.

La supériorité de l'approche mathématique « sur profil de la raie » apparaît évidente. En effet, cette correction est la seule à pouvoir résoudre de manière efficace, non seulement le problème de l'augmentation du fond spectral continu, mais également le cas le plus difficile d'une superposition directe de raies spectrales. Ceci est la raison pour laquelle la correction « sur profil » sera utilisée pendant l'analyse à l'aide du plasma à couplage inductif ICP probablement plus souvent que la procédure simplifiée « hors profil ».

Bibliographie

- (1) R. H. Wendt and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 1965, 37, 920.
- (2) J. Robin, *Analisis*, 1978, 6, 89.
- (3) M. Muszynski, *Spectra 2000*, 1980, 56, 37.
- (4) C. D. Carr and J. E. Borst, *Applications of an inductively coupled plasma spectrometer to the analysis of difficult samples*, publication A.R.L., 1979.