



# LIVRE DES RESUMES



# COMMUNICATIONS ORALES



**O 1-1 : Espèces et espace ; traces et transferts**

CHARLET Laurent

*OSUG C, Geosciences, Grenoble, France*



## **O 1-2 : Utilisation d'un ICP-MS/MS (triple quad) et positionnement de la technique par rapport aux ICP-QMS et HR-ICPMS**

TELOUK Philippe

*ENS-Lyon, Lyon, France*

Depuis l'avènement des ICP-MS à la fin des années 80, nous avons assisté à beaucoup d'améliorations de ces instruments comme l'utilisation du plasma froid, la mise en place de cellules de collisions, de haute résolution et ces dernières années à la transposition de la technique triple quadripôle du monde des technologies organiques vers l'inorganique. Même si la technique haute résolution semble pouvoir résoudre tous les problèmes, il se trouve que les appareils MS/MS peuvent non seulement rendre des services similaires mais aussi être utilisés sur des applications inatteignables à un appareil haute résolution comme l'isotopie du strontium ou du sélénium. Nous verrons dans cette présentation le principe de l'utilisation MS/MS en mode « ON MASS » et « MASS Shift » et ces applications en analyse classique et isotopiques. En particulier nous verrons les résultats obtenus sur des standards de roches pour la mesure des isotopes du Strontium et en comparant avec les données MC-ICP-MS.

**Contact auteur : TELOUK Philippe / [telouk@ens-lyon.fr](mailto:telouk@ens-lyon.fr)**



### **O 1-3 : Guide pour la validation de méthode en spectrométrie d'émission optique à source plasma**

PILON Fabien <sup>(1)</sup> ; LABET Alexandre <sup>(2)</sup> ; VIELLE Karine <sup>(1)</sup> ; VIGNEAU Olivier <sup>(2)</sup> ; GRANIER Guy <sup>(3)</sup> ; BIENVENU Philippe <sup>(2)</sup> ; MERMET Jean-Michel <sup>(4)</sup> ; PAUCOT Hugues <sup>(5)</sup> ; ROUDIL Danièle <sup>(6)</sup>

<sup>(1)</sup> CEA, DAM, Le Ripault, Monts, France

<sup>(2)</sup> CEA, DEN, Cadarache, Saint-Paul-lez-Durance, France

<sup>(3)</sup> CEA, INSTN, Marcoule, Bagnols-sur-Cèze, France

<sup>(4)</sup> Spectroscopy forever, Tramoyes, France

<sup>(5)</sup> UT2A Formations & Conseil, Pau, France

<sup>(6)</sup> CEA, DEN, CETAMA, Bagnols-sur-Cèze, France

Le guide intitulé « La validation de méthode en spectrométrie d'émission optique à source plasma (ICP-OES) : de l'échantillon au résultat » est paru aux éditions EDP Sciences en novembre 2017. Il a été rédigé dans le cadre du groupe de travail N° 6 de la CETAMA (Commission d'ÉTABLissement des Méthodes d'Analyses du CEA) dédié à la spectrométrie d'émission atomique. Son objectif est de guider l'analyste durant tout le processus de validation de sa mesure, en garantissant la maîtrise de ses étapes principales : gestion administrative et physique des échantillons au laboratoire ; préparation et traitement de ceux-ci avant mesure ; qualification et suivi de l'appareillage ; réglages instrumentaux et stratégie d'étalonnage ; exploitation des résultats et de leur incertitude associée, issue de méthodes caractérisées par leur justesse et leur fidélité (avec la détermination pratique du « profil d'exactitude »). Cette communication a pour objectif de présenter le retour d'expérience sur la réalisation de cet ouvrage collectif – pas moins de 38 contributeurs – et d'en illustrer quelques applications, pour l'acquisition d'un spectromètre ou encore la constitution d'un dossier de validation de méthode.

**Contact auteur : PILON Fabien** / [fabien.pilon@cea.fr](mailto:fabien.pilon@cea.fr)



#### **O 1-4 : Projet d'infrastructure de Recherche RéGEF (Réseau Géochimique et Expérimental Français) : enjeux, objectifs et état d'avancement**

PIK Raphaël

*CRPG, Nancy, France*

Les initiatives de structuration de la recherche par des infrastructures dédiées se sont multipliées dans la dernière décennie. Les moyens analytiques de notre communauté représentent un pan majeur de la quantification des processus en géosciences et sciences de l'environnement. Ils se doivent donc aussi d'être présents dans un tel modèle d'organisation de la recherche. RéGEF permettra à la communauté d'organiser et fédérer le développement de son parc analytique au sein d'une structure nationale multipartenaires qui aura pour missions de (i) maintenir l'innovation technologique au plus haut niveau, tout en (ii) organisant l'accès aux instruments et la production de données pour la communauté scientifique. Une telle infrastructure sera au cœur du transfert entre (1) les phases de développement des traceurs et méthodologies, (2) l'utilisation de ces outils par la communauté pour documenter les systèmes géologiques et environnementaux, et (3) l'archivage des données dans un effort de pérennisation de l'information scientifique, de façon à ce que ces différents aspects n'évoluent pas dans le futur de façon découplée. Le projet RéGEF est construit sur un modèle d'infrastructure "distribuée", organisée autour de réseaux d'instruments implantés dans les UMR (CNRS, EPIC-EPST, Universités) dont le périmètre scientifique s'intéresse aux transferts et transformations des éléments chimiques à toutes les échelles de temps et d'espace, que cela soit au sein de la Terre solide ou de ses enveloppes externes que sont l'hydrosphère et l'atmosphère, mais aussi au travers des interactions entre ces enveloppes, jusqu'à celles qui concernent les interactions entre le vivant et le minéral. RéGEF s'articulera autour des Instruments Nationaux et d'une dizaine de Réseaux thématiques d'Instruments qui couvriront le reste du parc analytique ; et qui auront pour vocation de : (i) maintenir le développement et l'innovation dans leur champs disciplinaire, (ii) organiser et planifier le renouvellement des équipements dans leur périmètre, (iii) entretenir le transfert d'expérience et d'expertise au sein du réseau, (iv) organiser l'accès aux instruments et mesures.

**Contact auteur : PIK Raphaël / [rpik@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:rpik@crpg.cnrs-nancy.fr)**



**O 2-1 : La préparation robotisée automatisée d'échantillons pour ICP-MS clinique**

CASTRO GEORGI Joy

*Centers for Disease Control and Prevention, CDC, Atlanta, USA*



## **O 2-2 : Analyse bidimensionnelle “comprehensive” hors-ligne GPCxRPLC-ICP-MS/MS pour l’analyse de matrices complexes**

BERNARDIN Marie <sup>(1)</sup>, BESSUEILLE Frédérique <sup>(1)</sup>, LE MASLE Agnès <sup>(2)</sup>, LIENEMANN Charles-Philippe <sup>(2)</sup>, HEINISCH Sabine <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Univ Lyon, CNRS, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Villeurbanne, France

<sup>(2)</sup> IFP Energies nouvelles, Solaize, France

La valorisation de matrices complexes en tant que carburant est un réel défi de notre société actuelle. Certains mélanges, tels que les fractions les plus lourdes du pétrole ou les huiles de pyrolyse, sont difficiles à caractériser du fait de leurs propriétés physico-chimiques (faible volatilité, polarité des molécules). Ces fractions contiennent des quantités importantes d’hétéroatomes et de métaux. Les molécules soufrées, ou contenant du nickel et du vanadium présentes dans les fractions pétrolières et les biohuiles, endommagent les procédés, étant responsables de la corrosion des unités ainsi que de l’empoisonnement des catalyseurs. La spéciation de ces espèces dans les matrices complexes est nécessaire pour améliorer les technologies de démétallation et de désulfuration. Les fractions peuvent être analysées en s’appuyant sur les différentes propriétés physico-chimiques des molécules métalliques ou soufrées telles que le poids moléculaire, le degré de polarité, ou encore l’aromaticité. Pour accéder à l’analyse de ces matrices complexes, la chromatographie en phase liquide bidimensionnelle couplée à une détection spécifique comme la spectrométrie de masse à couplage inductif (LCxLC-ICP-MS) s’avère être une solution pertinente. Selon la matrice initiale, un fractionnement préalable peut être réalisé. Ces fractions sont séparées en première dimension grâce à la chromatographie d’exclusion stérique (SEC). La séparation obtenue est fractionnée. Les fractions collectées sont ensuite séparées dans une seconde dimension de chromatographie liquide en phase inverse (RPLC) en gradient d’élution. L’introduction de solvants volatils dans le plasma avec des compositions variables au cours du gradient d’élution est un réel défi analytique et de futurs développements sont envisagés pour s’affranchir de cette contrainte instrumentale. Cette étude a permis d’obtenir, dans un premier temps, des informations intéressantes concernant la répartition des espèces soufrées, vanadium et nickel, dans les différentes fractions, saturés, aromatiques, résines et asphaltènes

**Contact auteur : BERNARDIN Marie / marie.bernardin@isa-lyon.fr**



### **O 2-3 : Analyse des isotopes de l'uranium dans les eaux de source et les eaux minérales naturelles conditionnées produites en France**

AUGERAY Céline <sup>(1)</sup>; LOYEN Loyen <sup>(2)</sup>; BACONET Isabelle <sup>(1)</sup>; DIAS VARELA Danièle <sup>(1)</sup>; FOULON Laetitia <sup>(1)</sup>; HALOCHE Delphine <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> IRSN, Le Vésinet, France

<sup>(2)</sup> Autorité de sûreté nucléaire, Paris, France

L'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) est l'expert public en matière de recherches et d'expertises relatives aux risques nucléaires et radiologiques. La Direction générale de la santé (DGS) et l'Autorité de sûreté nucléaire (ASN) lui ont confié la réalisation d'une enquête nationale afin de disposer d'un état des lieux et exhaustif de la qualité radiologique des eaux conditionnées produites en France. L'étude a porté sur 75 eaux de source et 67 eaux minérales naturelles produites et commercialisées en France en 2012. Cette communication présente les résultats de cette enquête nationale pour les isotopes 234, 235 et 238 de l'uranium. La concentration totale en uranium a été également déterminée. Ces analyses ont été réalisées par Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) de 2012 à 2013. Les résultats ont montré que les 142 eaux conditionnées présentaient toutes des concentrations en uranium inférieures à la valeur guide de l'OMS fixée à 30 µg/L et des activités volumiques inférieures à la « concentration dérivée de référence » respectivement de 2,8 Bq/L pour l'uranium 234 et de 3 Bq/L pour l'uranium 238 prévue par la réglementation française pour les eaux destinées à la consommation humaine. Les données révèlent que les valeurs des rapports massiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont celles de l'uranium naturel alors que les rapports d'activités  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mettent en évidence un déséquilibre en faveur de l'uranium 234.

**Contact auteur : AUGERAY Céline / celine.augeray@irsn.fr**



## O 2-4 : Détermination de la teneur en iode dans des polyamides par ICP-MS

MARCOTTE Stéphane <sup>(1)</sup>; MOUDA Sarah <sup>(1)</sup>; DEVOUGE-BOYER Christine <sup>(1)</sup>; GUEGUEN Olivier <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> COBRA UMR 6014, INSA de ROUEN, Rouen, France

<sup>(2)</sup> VALEO, Caen, France

Les polyamides (PA) sont très largement employés comme matériaux en particulier dans l'industrie automobile. Par exemple, ces polymères sont utilisés dans des dispositifs électroniques comme des capteurs de pression ou de température dans les gaz d'échappement ou les gaz d'admission. De manière à limiter la dégradation thermo-oxydative des PA, des stabilisateurs thermiques sont ajoutés. En particulier, l'iodure de cuivre conjointement avec un sel de brome ou d'iodure de type CuI/KX (X=Br ou I) est très largement employé. Des études récentes ont cependant montré que ces matériaux pouvaient conduire à une émission de I<sub>2</sub> et HI provoquant une dégradation de l'électronique embarquée. Il est donc nécessaire de disposer d'une méthode fiable permettant de doser l'iode dans ce type d'échantillon et ceci avec un seuil de détection d'au moins 1 mg kg<sup>-1</sup>. Une méthode a donc été développée pour déterminer l'iode total dans les polyamides. Pour se faire, l'échantillon de polyamide est digéré en milieu acide nitrique en milieu fermé puis analysé par ICP-MS. Il est nécessaire de diluer l'échantillon en milieu NH<sub>3</sub> avant analyse par ICP-MS pour obtenir un signal stable et reproductible en raison d'un effet de mémoire important. Les rendements d'extraction après dopage sont de 99,3±8,9% et donc sans perte d'iode par volatilisation. Cette méthode de digestion acide a été comparée à une méthode d'extraction en milieu 5% NH<sub>3</sub>. Cette dernière méthode donne des résultats légèrement inférieurs (10% en dessous). Cette méthode de digestion acide a été appliquée à des échantillons variés : soit des pellets de polyamide ou des pièces moulées. Les résultats obtenus vont d'une gamme de 0 à 1000 mg kg<sup>-1</sup> avec des CV entre 2,2 et 4,5 %. Elle permet le contrôle en routine des lots de polyamide et des pièces moulées.

**Contact auteur : MARCOTTE Stéphane** / [stephane.marcotte@insa-rouen.fr](mailto:stephane.marcotte@insa-rouen.fr)



## **O 2-5 : Analyse du Hg dans les eaux par préconcentration sur phase micro-solide (DMSPE), Pyrolyse-Amalgamation/Or-Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS)**

DUVAL Bastien <sup>(1)</sup>; DE DIEGO Alberto <sup>(2)</sup>; FDEZ-ORTIZ DE VALLEJUELO Silvia <sup>(2)</sup>; GREDILLA Ainara <sup>(3)</sup>; TESSIER Emmanuel <sup>(1)</sup>; AMOUROUX David <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> CNRS/Univ. Pau & Pays Adour, IPREM, UMR 5254, Pau, France

<sup>(2)</sup> Kimika Analitiko SAILA, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Leioa, Spain

<sup>(3)</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU, San Sebastian, Spain

Parmi tous les contaminants, le mercure (Hg) relève d'une importance particulière pour les environnements aquatiques. Dans ce travail, nous avons développé une méthode analytique novatrice pour l'analyse trace et ultra-trace des concentrations de Hg total dans des eaux naturelles (eaux marines et continentales). L'extraction en phase solide avec dispersion de micro-solides (DMSPE) est ici appliquée en utilisant des nano-feuilles de graphène dans le but de préconcentrer le Hg dissous dans l'échantillon d'eau, avant son analyse directe par pyrolyse, amalgamation sur or et spectrométrie d'absorption atomique (AAS). Dans cette nouvelle méthode analytique in situ, seulement deux étapes simples sont nécessaires, permettant une économie de temps et d'efforts. Tout d'abord, l'opérateur doit ajouter 500µL d'une suspension de nanoparticules contenant le graphène, du dithiocarbamate pyrrolidine d'ammonium (APDC) et du Triton-X-100 dans l'échantillon d'eau. La solution est filtrée sous vide et le complexe formé par le Hg, l'APDC et le graphène est récupéré sur un filtre à membrane (Polyéthersulfone PES, 0,2µm). De retour au laboratoire, le filtre de PES obtenu peut être directement analysé par pyrolyse à l'aide d'un analyseur de mercure automatique (Altec AMA 254 – Symalab). Différents paramètres ont été testés afin d'optimiser la procédure, tels que la quantité de suspension de nanoparticules et le volume d'échantillon. La stabilité de la concentration en Hg sur les filtres de PES durant leur stockage avant analyse a également été étudiée. L'influence de la présence d'autres cations (e.g. calcium), de sodium chlorure et de matière organique naturelle dans les échantillons a aussi été examinée afin de prévoir les possibles effets de matrice. L'application de cette méthode montre des résultats prometteurs avec une limite de détection de seulement 2ng.L-1 en utilisant 200mL d'échantillon d'eau, et une bonne reproductibilité (replicat Dev Std < 7%). Ce travail a été effectué dans le cadre du projet REPLIM-OPCC et du programme POCTEFA-EU-INTERREG. S.Mallet est également remercié pour son aide (Symalab).

**Contact auteur : DUVAL Bastien / bastien.duval@univ-pau.fr**



## **O 2-6 : Applications de la spectrométrie atomique à l'environnement et à l'agronomie dans le contexte de la chimie analytique verte**

MASSON Pierre

*INRA-USRAVE, Villenave D'Ornon, France*

Les études agronomiques et environnementales nécessitent des mesures de qualité concernant les nutriments (K, P, Ca, Mg...) et/ou les contaminants chimiques (Cd, Hg, Pb, As...) dans les sols et les végétaux. Ces deux compartiments naturels jouent, en effet, un rôle significatif dans les cycles biogéochimiques des éléments et constituent donc un champ de recherche important pour répondre aux questions que posent la physiologie, la nutrition et l'environnement. L'analyse des sols et des végétaux comprend en général quatre étapes: le prélèvement, la préparation de l'échantillon (séchage, broyage), sa mise en solution et la détermination finale des éléments le plus souvent par ICP-AES et ICP-MS. Cette approche traditionnelle de l'analyse requière du temps, de l'énergie, des consommables et des réactifs dangereux. D'un autre côté, nous assistons à l'émergence de la chimie analytique verte qui consiste à réduire, voire à éliminer, ses propres effets sur l'environnement et sur la santé. Dans ce but, elle cherche à mettre en œuvre des procédés et des méthodes afin de diminuer les quantités de réactifs utilisées, la quantité de déchets produits et la consommation d'énergie. Dans ce cadre, les évolutions récentes de la spectrométrie atomique permettent d'accéder à des outils et à des méthodes capables d'identifier et de quantifier, de façon rapide et économique, les éléments chimiques pour des applications agronomiques ou environnementales. Cette présentation se focalise sur la réduction de la quantité de réactifs utilisés pendant la préparation, sur les méthodes d'analyses directes des solides telles que la fluorescence des rayons X, la vaporisation électrothermique, l'ablation laser, ou encore la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS), mais aussi sur l'analyse directe sur site que les instruments portables permettent aujourd'hui d'envisager. Réaliser l'analyse sur le site même où l'échantillon est localisé évite son prélèvement, son transport et sa préservation, et peut représenter un but ultime pour l'analyste.

**Contact auteur : MASSON Pierre / pierre.masson@inra.fr**



## **O 2-7 : Application de l'approche Kragten pour l'évaluation des mesures d'incertitudes de méthodes d'analyse d'un laboratoire de chimie environnementale**

LAMOUREUX Marc

*Saint Mary's University, Halifax, NS, Canada*

La détermination des mesures d'incertitudes de méthodes d'analyse est un critère obligatoire pour les laboratoires d'essais et d'étalonnage qui désire obtenir une accréditation d'un organisme ayant un programme d'accréditation reconnu à l'échelle nationale et internationale tel que le Conseil Canadien des Normes (CCN) et le Canadian Association for Laboratory Accreditation (CALA). L'accréditation permet au laboratoire d'offrir des services avec confiance et démontre qu'un laboratoire possède les compétences nécessaires pour gérer et mener les activités définies dans sa portée d'accréditation pour un programme donné. Certains laboratoires de chimie environnementale ou même de santé publique n'ont pas les compétences pour développer un programme de détermination des mesures d'incertitudes. Cet exposé présente une approche assez simple qui utilise la méthode numérique développée par J. Kragten pour le calcul de l'incertitude sur les mesures. Des exemples de protocole à suivre pour la détermination des mesures d'incertitudes d'analyse d'isotopes par ICP-MS, ou pour l'analyse de nutriments (e.g. sulfates, phosphates, ammoniac) soit par chromatographie ionique ou par analyseur de flux continu, seront décrits. Une feuille de calcul qui permet le calcul d'incertitude en peu d'opération de la part de l'utilisateur sera présentée.

**Contact auteur : LAMOUREUX Marc / marc.lamoureux@smu.ca**



## **O 2-8 : Analyses multi-élémentaires à haut débit pour le criblage génétique de plantes avec le MP-AES 4200 Agilent**

MARI Stéphane ; CHAY Sandrine

*Laboratoire de Biochimie et Physiologie Moléculaire des Plantes, Montpellier, France*

La croissance, le développement et in fine la productivité des plantes repose sur une régulation fine de leur nutrition minérale. L'analyse du statut minéral des plantes, que ce soit pour les macro comme pour les microéléments, nécessite de pouvoir quantifier le contenu atomique des organes, ce qui est communément appelé « le ionome ». Les approches modernes de génétique et génomique deviennent donc très demandeuses d'outils analytiques multi-élémentaires, techniquement abordables mais capables de haut débit. Un tel engouement est dû d'une part au fait que de telles approches requièrent les analyses de très nombreux échantillons (plusieurs organes provenant de multiples plantes issues de multiples conditions de culture) et d'autre part car les stress multiples (sécheresse, température, stress salin, déficiences en Fe/Zn/Mn...) affectent simultanément plusieurs éléments minéraux, nécessitant donc d'avoir recours à des analyses multi-élémentaires. La spectroscopie d'émission atomique à plasma à microondes est rapidement apparue comme une technique particulièrement bien adaptée pour des laboratoires de biologie qui n'ont typiquement ni l'expertise ni les moyens humains ou financiers pour acquérir des appareillages basés sur la spectrométrie de masse (ICP-MS par exemple). Le travail présenté décrit la mise en place d'une procédure permettant de préparer et d'analyser la concentration de nombreux éléments (macro-, micro- et éléments traces) sur plusieurs types d'organes végétaux (racines, feuilles, graines) provenant de plusieurs centaines d'accessions de la plante modèle *Arabidopsis thaliana*. L'objectif final de cette approche étant de pouvoir lier la signature « ionomique » des individus avec leur carte génétique, pour, in fine, identifier les gènes sous-jacents.

**Contact auteur : ABDELNOUR Yolande / [yolande.abdelnour@agilent.com](mailto:yolande.abdelnour@agilent.com)**



### **O 3-1 : Détection de la prolifération nucléaire par l'analyse de microparticules de matière nucléaire : progrès et nouveaux défis**

POINTURIER Fabien ; HUBERT Amélie ; HUMBERT Anne-Claire ; MARIE Olivier ; FAURE Anne-Laure

*CEA, DAM, DIF, Bruyères-le-Châtel, France*

Le régime de vérification international des garanties de non-prolifération nucléaire impose aux états signataires du TNP (Traité de Non-Prolifération) la réalisation par les inspecteurs de l'AIEA de « prélèvements environnementaux », qui consistent le plus souvent en « frottis » effectués sur les surfaces pour collecter des microparticules, dont une fraction peut provenir des matériaux nucléaires – déclarés ou non-déclarés – présents dans l'installation. Les « analyses particulières » consistent à identifier et extraire, parmi les innombrables particules environnementales présentes dans les frottis, celles qui sont constituées de matière nucléaire. In fine, ces analyses se terminent par des mesures de compositions isotopiques de l'uranium et/ou du plutonium, à l'aide des techniques de spectrométrie de masse adaptées à l'analyse directe de microéchantillons solides : spectrométries de masse à thermo-ionisation (TIMS) et à ions secondaires (SIMS). Le Laboratoire d'expertises analytiques de la Direction des Applications Militaires du CEA à Bruyères-le-Châtel fait partie du réseau de laboratoires hautement spécialisés qui ont été accrédités par l'AIEA pour ces expertises. Cependant, si la mesure de la composition isotopique de particules de matière nucléaire reste indispensable, elle n'est pas toujours suffisante et il s'avère nécessaire dans certains cas d'obtenir d'autres informations pour vérifier les déclarations des exploitants ou mettre en évidence une activité non déclarée. Il s'agit par exemple de détecter certaines impuretés élémentaires caractéristiques, de déterminer les phases chimiques du composé ou encore la date de purification du matériau. Cette présentation a pour objectifs de présenter à la fois les travaux effectués par le Laboratoire pour améliorer les performances des analyses isotopiques de microparticules d'uranium et les développements de nouvelles méthodes d'analyse qui apportent des informations complémentaires à l'isotopie de la matière nucléaire.

**Contact auteur : POINTURIER Fabien / [fabien.pointurier@cea.fr](mailto:fabien.pointurier@cea.fr)**



### **O 3-2 : L'ICP-MS « triple quad » au service de la sûreté nucléaire : exemples sur la mesure des isotopes du silicium et de l'U-236 à de très faibles niveaux**

GOURGIOTIS Alkiviadis <sup>(1)</sup> ; DUCASSE Thomas <sup>(2)</sup> ; JAEGLER Hugo <sup>(3)</sup> ; GIN Stéphane <sup>(2)</sup> ; JOLLIVET Patrick <sup>(2)</sup> ; POINTURIER Fabien <sup>(4)</sup> ; EVRARD Olivier <sup>(5)</sup> ; CAZALA Charlotte <sup>(1)</sup> ; BASSOT Sylvain <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> IRSN, Fontenay-aux-Roses, France

<sup>(2)</sup> CEA, Marcoule, France

<sup>(3)</sup> LSCE, Gif-sur-Yvette, France

<sup>(4)</sup> CEA, Arpajon, France

La caractérisation des rapports isotopiques dans divers types d'échantillons (environnementaux, issus d'expérimentations, de l'industrie, d'inspections...) est une méthode incontournable pour le traçage de sources de contamination, la datation d'évènements ou encore la compréhension de processus physico-chimiques complexes. Pour répondre à ce besoin, la spectrométrie de masse couplée à une source plasma (ICP-MS) permet l'acquisition de données isotopiques de haute précision. Toutefois, l'existence d'interférences spectrales, même après séparation chimique des échantillons afin d'extraire l'élément cible, peut gêner ce type de détermination. Une percée technologique en 2012, la spectrométrie de masse en tandem couplée à une source plasma (ICP-MS/MS), permet de mieux contrôler et/ou de supprimer ces interférences spectrales. Deux exemples de développement analytique en ICP-MS/MS, pour la caractérisation isotopique des échantillons dans le domaine de la sûreté nucléaire, seront présentés. Le premier développement porte sur la caractérisation précise des rapports isotopiques du silicium ( $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ ) en phase aqueuse afin d'affiner la connaissance des mécanismes de corrosion des verres d'intérêt nucléaire en contact avec de l'eau, qui contrôlent le relâchement des radionucléides piégés dans la matrice de verre en conditions de stockage géologique profond. La technologie de l'ICP-MS/MS a permis pour la première fois l'analyse de tous les isotopes du silicium par ICP-MS ne disposant pas de capacités de haute résolution. Le second développement concerne l'analyse du rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . L'ICP-MS/MS a rendu possible l'analyse de l'U-236 à des très faibles niveaux ( $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 10^{-8}$ ) dans des échantillons environnementaux. Ce rapport est un marqueur puissant permettant de tracer l'origine de l'uranium (naturel, retombées d'essais et accidents nucléaires). Un exemple d'application, dans des échantillons collectés aux alentours de la centrale nucléaire de Fukushima, sera présenté.

**Contact auteur : GOURGIOTIS Alkiviadis / [alkiviadis.gourgiotis@irsn.fr](mailto:alkiviadis.gourgiotis@irsn.fr)**



### **O 3-3 : Mesure du Radium 226 par ICP-MS quadripolaire : application au suivi environnemental des anciens sites miniers uranifères**

GRANGER Valérie

*ORANO MINING, Bessines sur Gartempe, France*

Le laboratoire d'ORANO MINING (SEPA/SAN) situé à Bessines sur Gartempe a développé une méthode alternative de mesure du Radium 226 par ICP-MS quadripolaire (ICP-MS Thermo ICAP Q + système APEX/ACM) pour l'analyse des eaux environnementales dans le cadre du suivi des anciens sites miniers appartenant à ORANO. L'objectif est de disposer d'une méthode de mesure plus rapide et qui nécessite un volume d'échantillon plus faible que la technique « historique » utilisée au laboratoire qui est l'émanométrie. Les performances de cette méthode par ICP-MS devaient être comparables, voire meilleures par rapport à celles de l'émanométrie en terme de limite de quantification (20 mBq/L) et d'incertitude de mesure (+/- 40%). S'agissant d'un développement de méthode, le laboratoire s'est appuyé sur la norme NF T90-210 (Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire) pour la validation. Différentes études ont ainsi été menées pour vérifier la fonction d'étalonnage, la limite de quantification (20 mBq/L), l'étude des rendements, les interférences potentielles et l'exactitude de la méthode (+/- 20%). La participation à plusieurs circuits d'intercomparaisons reconnues a permis de confirmer cette méthode et de solliciter auprès du COFRAC une accréditation sur cette mesure qui a ainsi pu être intégrée sous accréditation COFRAC au système de management de la qualité du laboratoire (NF EN ISO/CEI 17025).

**Contact auteur : GRANGER Valérie / [valerie.granger@areva.com](mailto:valerie.granger@areva.com)**



### **O 3-4 : Analyse isotopique de l'américium par spectrométrie de masse à thermo-ionisation : apport d'un nouveau matériau de référence certifié**

QUEMET Alexandre ; DALIER Vincent ; RIVIER Cédric

*CEA - Marcoule, Bagnols sur Cèze, France*

Dans le combustible nucléaire usé, une fois le plutonium retiré, l'américium est le premier contributeur de la toxicité à long terme des déchets. L'analyse de la composition isotopique et de la concentration à faibles incertitudes est d'un intérêt primordial pour la gestion des déchets. L'analyse de l'isotope  $^{241}\text{Am}$  est également importante pour les aspects de non-prolifération car il permet de dater les séparations du plutonium, l'isotope  $^{241}\text{Am}$  étant un descendant du  $^{241}\text{Pu}$ . La Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS) est une technique privilégiée pour réaliser ce type de mesures à caractère métrologique sur les actinides. La méthode de référence pour l'analyse isotopique est la méthode d'évaporation totale. Elle permet de diminuer les quantités analysables, de s'affranchir du fractionnement isotopique, principale source d'incertitudes, et d'augmenter l'exactitude de mesure comparée aux méthodes traditionnelles. Néanmoins, l'absence de matériau de référence certifié (MRC) en isotopie et en concentration est un frein pour l'analyse métrologique de l'américium. Afin d'y pallier, la CETAMA et le centre commun de recherche de l'Union européenne (EC-JRC) ont produit un MRC enrichi en isotope  $^{243}\text{Am}$ . Une comparaison interlaboratoire a été organisée afin de vérifier la certification de la concentration massique et des rapports isotopiques en américium du MRC. L'objectif de cette étude est d'utiliser les résultats de cette comparaison interlaboratoire afin de vérifier et d'évaluer les performances de la méthode d'évaporation totale pour l'analyse de l'américium. Différentes mesures ont été effectuées sur le MRC reçu pour déterminer le rapport isotopique  $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ . L'écart relatif à la valeur de référence a été déterminé inférieur 0,0001%. L'incertitude de mesure a été calculée à 0,11% ( $k=2$ ). La détermination de la teneur en américium a été réalisée par dilution isotopique. L'écart à la valeur de référence est inférieur à 0,02% avec une incertitude de mesure égale à 0,81% ( $k=2$ ). Cette étude a permis de démontrer les performances du TIMS pour la réalisation des analyses isotopiques et de concentration en américium à caractère métrologique.

**Contact auteur : QUEMET Alexandre / alexandre.quemet@cea.fr**



### **O 3-5 : La mesure des radionucléides à temps de demi-vie court : un défi pour la spectrométrie de masse?**

LARIVIERE Dominic

*Laboratoire de radioécologie, Département de chimie, Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, Québec, Canada*

Depuis les balbutiements de la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) dans le domaine de l'analyse nucléaire de l'uranium et du thorium par Blair [1] en 1986, de nombreux progrès technologiques instrumentaux et analytiques ont permis d'accroître la sélectivité et la sensibilité des systèmes d'analyses au point où la détection d'un grand nombre de radionucléides est maintenant possible. Plusieurs développements analytiques en lien avec la sensibilité des détecteurs, l'utilisation de gaz de réaction/collision pour la réduction d'interférents potentiels, le design d'analyseurs quadripolaires en tandem et l'élaboration de systèmes d'introduction d'échantillons plus efficaces, ont permis de significativement réduire les limites de détection des instruments actuels. Grâce à l'ensemble de ces améliorations, la mesure de radionucléides à temps de demi-vie court ( $t_{1/2} < 1\ 600$  ans) est maintenant possible dans des matrices environnementales et nucléaires complexes.

Cette présentation se veut une synthèse des stratégies instrumentales et analytiques publiées au cours des cinq dernières années pour la mesure de divers radionucléides à temps de demi-vie courts (*i.e.*  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226/228}\text{Ra}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ).

[1] P.D. Blair, The application of inductively coupled plasma mass-spectrometry in the nuclear industry, *Trac, Trends Anal. Chem.* 5 (1986) 220–223.

**Contact auteur : LARIVIERE Dominic / [dominic.lariviere@chm.ulaval.ca](mailto:dominic.lariviere@chm.ulaval.ca)**



### **O 3-6 : Géochimie des isotopes du lithium: applications récentes et orientations futures**

MILLOT Romain

*BRGM - Service Géologique National, Orléans, France*

Nous souhaitons illustrer différentes applications innovantes des isotopes du lithium lors des interactions eau/roche au travers l'exemple de 3 études récentes. Le premier exemple porte sur le comportement du Li et de ses isotopes lors de l'altération au niveau du bassin de la Loire. Le second exemple montre que les isotopes du lithium peuvent être très utiles pour tracer les apports naturels et anthropiques comme les rejets d'eaux usées à l'échelle d'un petit bassin versant. Enfin, le dernier exemple porte sur l'utilisation des isotopes de Li dans la géochimie des fluides de fracturation hydraulique. Enfin, les orientations futures seront discutées notamment en ce qui concerne la mise en œuvre des fractionnements des isotopes de Li dans les modèles de transport-réactif.

**Contact auteur : MILLOT Romain / [r.millot@brgm.fr](mailto:r.millot@brgm.fr)**



### **O 3-7 : Analyses à faibles incertitudes par ICP-MS et TIMS pour la mesure des cinétiques de précipitation du Zr lors de dissolution de combustible nucléaire**

BAGHDADI Sarah ; QUEMET Alexandre ; GRACIA Sophie ; MANIDREN Yohann ; POINSIGNON-JACQUEMIN Rémi ; DALIER Vincent ; HUYGHE Laurent ; BURAVAND Emilie ; DAUTHERIBES Jean-Luc ; RIVIER Cédric

*CEA Marcoule, Bagnols sur Cèze, France*

Lors de la dissolution d'un combustible nucléaire en présence d'acide nitrique chaud, un précipité de molybdate de zirconium se forme. Une meilleure connaissance de la cinétique de précipitation de ce composé, à l'origine de phénomènes d'encrassement, revêt une importance cruciale pour les procédés du cycle du combustible. Cette étude repose sur l'analyse combinée par TIMS et ICP-MS du Zr restant en solution lors de la précipitation pour déterminer les cinétiques de précipitation. Pour les interpréter, les incertitudes analytiques doivent être inférieures à 3%. Le laboratoire d'analyses d'Atalante réalise ce type d'analyses à faible incertitude par TIMS. Cependant, cette méthode prend environ 15 jours pour rendre un résultat et est peu appropriée pour une analyse de cinétique. Ainsi une analyse par ICP-MS a été mise en place pour en réduire significativement la durée. Cependant, dans ces conditions particulières, l'estimation des incertitudes associées est de 10%, provenant principalement des dilutions nécessaires au transport des échantillons de la chaîne blindée à la boîte à gants. Afin de s'affranchir de ces incertitudes, une méthodologie spécifique a été développée. Elle repose sur le traçage de la solution de dissolution avec du lutétium et la détermination du rapport d'intensités (Zr/Lu). Les incertitudes associées à ce rapport ne dépendent plus que de l'écart-type relatif et du nombre de réplicats, ainsi en augmentant ce dernier, il est possible d'abaisser les incertitudes. L'analyse des points initiaux et finaux par dilution isotopique TIMS couplée à la mesure des variations relatives du rapport des intensités Zr/Lu par ICP-MS ont permis de suivre la précipitation du Zr avec le niveau d'incertitudes requis.

**Contact auteur : BAGHDADI Sarah / sarah.baghdadi@cea.fr**



#### **O 4-1 : La digestion des échantillons reste un enjeu majeur du broyage à la dilution : les nouveaux outils Anton Paar et le guide de choix**

BEULET Christophe

*ANTON PAAR, Les Ulis, France*

Anton Paar développe des outils divers et sécurisés pour permettre d'atteindre vos objectifs de préparation analytique : Les enjeux de la préparation de l'échantillon divergent suivant les besoins et les échantillons. Dès l'échantillonnage, la solution des microbroyeurs permet de réduire la granulométrie tout en homogénéisant plusieurs dizaines de grammes d'échantillon. Nous présentons comment choisir les matériaux suivant vos besoins analytiques et les différentes matrices (céramiques, aliments...) L'offre des digesteurs acides est également large : - Bloc de digestion, - Micro-onde économique, - Micro-onde polyvalent, - Micro-onde à cavité de digestion pressurisée, - Autoclave très hautes performances. Nous présentons les avantages et inconvénients des différents outils suivant : - l'organisation du laboratoire, - la cadence, - le niveau de performance (leaching ou digestion totale), - la pluralité de matrices et de prises d'essai, - le choix de la chimie avec des mélanges réguliers de plusieurs acides et dans différents ratios, - le budget du laboratoire, - le choix de réacteurs fermés, de technologie Smartvent ou ouverts, - le type de chauffage micro-onde ou électrique.

**Contact auteur : BEULET Christophe** / [christophe.beulet@anton-paar.com](mailto:christophe.beulet@anton-paar.com)



## **O 4-2 : Mise en place d'une procédure opérationnelle standard pour l'analyse multi-élémentaire dans des échantillons de sols par ICP-OES 5110 Agilent**

DESPREZ Alain ; ABDELNOUR Yolande

*Agilent Technologies, Les Ulis, France*

La mise en place d'une Procédure Opérationnelle Standard (SOP) dans les laboratoires d'analyses élémentaires permet de s'assurer de la qualité des mesures analytiques et de leur cohérence. Cette présentation détaille les lignes directrices concernant le développement et l'optimisation d'une méthode analytique en conformité avec la norme EN ISO 16170 :2016 pour l'analyse des sols avec l'ICP-OES simultanée Agilent 5110. Elle décrit également la démarche de vérification des paramètres de fonctionnement selon la norme EN 16170.

**Contact auteur : ABDELNOUR Yolande / [yolande.abdelnour@agilent.com](mailto:yolande.abdelnour@agilent.com)**



### **O 4-3 : Analyse en ligne de l'U/Pu avec renouvellement automatisé de la résine entre chaque échantillon**

VISCARDI Aurélien <sup>(1)</sup>; DERRICK Quarles <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Elemental Scientific Instrument, Paris, France*

<sup>(2)</sup> *Elemental Scientific Instrument, Omaha, United States*

L'analyse des éléments U/Pu nécessite une séparation chimique sur colonne au préalable. Cette chimie est connue et parfaitement documentée, et a pour objectif de séparer l'U du Pu et d'éliminer la matrice. Cette séparation manuelle nécessite d'utiliser une résine par échantillon impliquant un grand nombre de manipulations de l'opérateur. Nous allons présenter ici un système qui permet d'automatiser cette chimie sur colonne tout en remplaçant la résine entre chaque échantillon en ligne. Cela limite considérablement les manipulations, améliorant ainsi la qualité des blancs et la stabilité sur le long terme.

**Contact auteur : VISCARDI aurelien / aurelien.viscardi@icpms.com**



#### **O 4-4 : Apport de la spectrométrie de masse en tandem pour l'analyse élémentaire avec l'ICP-MS/MS 8900**

SANNAC Sébastien

*Agilent Technologies, Les Ulis, France*

La détection des éléments par un ICP-MS a quasiment toujours souffert de la présence d'interférences (poly-atomiques, isobariques, doubles charges...). L'introduction de cellules de collision/réaction a permis de nettement progresser dans leur suppression, cependant elles affichent aussi des limitations pour certaines applications. Pour cette raison, Agilent a développé et introduit une nouvelle architecture d'ICP-MS en appliquant le principe de la spectrométrie de masse en tandem à une source ICP avec l'ICP-MS/MS 8800. Cette nouvelle configuration d'instrument autorise un contrôle accru et toujours inégalé des processus prenant part dans une cellule de collision/réaction lors de la suppression des interférences. Au cours de cet exposé, il sera présenté la seconde génération d'ICP-MS/MS avec la nouvelle plateforme 8900 introduite récemment par Agilent. Les différents modes de fonctionnement de l'ICP-MS/MS 8900 seront passés en revue et il sera détaillé les avantages liés à cette nouvelle technologie.

**Contact auteur : SANNAC sebastien / [sebastien\\_sannac@agilent.com](mailto:sebastien_sannac@agilent.com)**



#### **O 4-5 : Utilisation d'un procédé d'autodilution en ligne pour éliminer l'interconversion d'espèces pour des applications à base de LC-ICP-MS**

VISCARDI Aurelien <sup>(1)</sup> ; DERRICK Quarles <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Elemental Scientific Instrument, Paris, France*

<sup>(2)</sup> *Elemental Scientific Instrument, Omaha, United States*

Selon l'espèce présente, l'influence d'un ion métallique ou d'un complexe métallique dans un environnement ou un système biologique peut être essentielle ou toxique. Il existe des méthodes bien établies dans la littérature sur la façon de différencier et de détecter les espèces essentielles et toxiques. Typiquement, un système de chromatographie en phase gazeuse (GC) ou de chromatographie en phase liquide (LC) est couplé à un instrument de spectrométrie de masse (ICP-MS). Bien que ces instruments continuent de s'améliorer, il reste un problème majeur qui continue d'être débattu : l'intégrité de l'échantillon est-elle maintenue, de la préparation de l'échantillon à l'analyse finale? L'interconversion des espèces pendant la collecte et / ou la préparation de l'échantillon avant l'analyse doit être surveillée attentivement. Les expériences LC-ICP-MS typiques peuvent être longues, entraînant des heures d'analyse. De plus, pour minimiser la charge de la matrice et assurer une bonne séparation, les échantillons doivent généralement être dilués. Non seulement le processus simple de dilution des échantillons affecte les espèces métalliques, mais l'effet peut varier avec le temps. Cette étude examine si l'autodilution en ligne immédiatement avant la colonne au moment de l'analyse peut atténuer l'interconversion des espèces et maintenir l'intégrité de l'échantillon original. Une comparaison de la préparation d'échantillon traditionnelle par rapport à la dilution en ligne pour les espèces d'arsenic (AsB, DMA, MMA, As III et As V) dans l'urine sera présentée.

**Contact auteur : VISCARDI aurelien / aurelien.viscardi@icpms.com**



#### **O 4-6 : Analyse multi-élémentaire d'une population de cellules en mode "Single Cell" par ICP-MS**

SANNAC Sébastien <sup>(1)</sup>; KUBOTA Tetsuo <sup>(2)</sup>; YAMAKA Michiko <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Agilent, Les Ulis, France*

<sup>(2)</sup> *Agilent, Tokyo, Japan*

Dans les sciences de la vie, la quantification des éléments dans des cellules s'est longtemps limitée à l'analyse des teneurs issues d'une population entière de cellules minéralisées. Cependant une telle approche fait l'hypothèse que la population de cellules est homogène et ne permet donc pas de détecter des groupes de cellules affichant des différences significatives de concentrations. Pour cette raison, une nouvelle approche dénommée « Single Cell » a été développée. Elle permet d'injecter individuellement chaque cellule pour la détection élémentaire et de reconstituer ainsi des profils de distribution des métaux à l'intérieur d'une population entière de cellules. Dans ce poster, il sera détaillé les solutions d'Agilent matériel et logiciel pour mettre en place l'analyse de cellules en mode « Single Cell ».

**Contact auteur : SANNAC Sébastien / [sebastien\\_sannac@agilent.com](mailto:sebastien_sannac@agilent.com)**



**O 4-7 : Évolutions et nouveautés pour améliorer la performance et faciliter l'utilisation en ICP – ICP-MS chez Glass Expansion, Savillex, Analytika et Berghof**

BERTAL Laurent

*Courtage Analyses Services, Mont Saint Aignan, France*

Le choix judicieux des composants et équipements, permettant la préparation et l'introduction d'échantillons, est essentiel pour optimiser la performance, la qualité et la sécurité dans l'analyse des métaux de traces et ultra-traces par spectrométrie ICP, ICP-MS. Cette présentation dévoile les évolutions et nouveautés développées par : Glass Expansion : DC nébuliseur, chambre thermostatée ISOMIST XR Savillex : distillateur d'acides 4L DST-4000, plaques chauffantes inertes en graphite HPX Environmental Express : Automate de remplissage de réactif de minéralisation Autoblock Fill. Analytika : Accréditation ISO 17034

Contact auteur : BERTAL LAURENT / [cas@onlinecas.com](mailto:cas@onlinecas.com)



## **O 5-1 : ICP-TOF-MS: un outil attrayant pour la détection et caractérisation des nanoparticules**

HENDRIKS Lyndsey ; GUNDLACH-GRAHAM Alexander ; HATTENDORF Bodo ; GÜNTHER Detlef

*Laboratory of Inorganic Chemistry, ETH Zürich, Zürich, Suisse*

Vous avez dit nano? Oui, même si nous n'en sommes à peine conscients, les nanoparticules (NPs) artificielles font partie intégrante de notre quotidien. Tandis que certaines existent à l'état naturel depuis toujours, d'autres ont été manufacturées avec un but bien précis, soit améliorer les performances (légèreté, solidité, etc.) ou offrir d'attrayantes propriétés antibactériennes ou filtre UV. Bien que l'infiniment petit recèle de grandes promesses technologiques, les NPs sont également susceptibles de causer des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement. Aussi que ce soit pour optimiser des produits contenant des NPs ou pour évaluer les risques potentiels qui peuvent leur être associés, des instruments de pointe ainsi que des nouvelles stratégies analytiques sont nécessaires pour la détection et caractérisation de NPs. Dans ce contexte, la spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS) employée en mode « single-particle » (sp-ICP-MS) a déjà été démontrée comme un outil prometteur. Cependant, la vitesse d'analyse des systèmes ICP-MS conventionnels, qui analysent séquentiellement des ions de différentes masses, est un facteur limitant. En effet, en travaillant en mode sp-ICP-MS, le signal d'une NP est d'environ 300  $\mu$ s et pour cette courte durée les instruments ICP-MS conventionnels, tels les quadripôles, ne peuvent détecter qu'un isotope. La détection d'un seul isotope par NP est désavantageuse car c'est l'information combinée de plusieurs éléments ou isotopes qui permet de réellement comprendre la composition de la NP. En effet, la détection de multiple éléments permettrait la distinction de NPs artificielles et naturelles. Aussi, dans cette présentation, l'accent sera mis sur les détecteurs à temps de vol, couramment appelé TOF, selon l'acronyme anglais Time of Flight, qui offrent la possibilité unique de mesurer simultanément la présence de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique et permettent ainsi de déterminer la composition exhaustive d'une NP. La capacité multi-élémentaire et la rapidité d'acquisition des TOFMS permettent également des configurations originales pour l'analyse de NP.

**Contact auteur : HENDRIKS Lyndsey / hendriks@inorg.chem.ethz.ch**



## **O 5-2 : Analyse de nanoparticules sous le mode "single particule": d'où vient-on ? où en est-on ? où va-t-on?**

JIMÉNEZ-LAMANA Javier ; SZPUNAR Joanna

*IPREM, Pau, France*

En 2003, Degueldre et Favarger publièrent leur article précurseur, en établissant les bases de la spectrométrie de masse à plasma induit en mode particule unique (SP-ICP-MS), bien qu'il ait fallu plusieurs années pour redécouvrir la technique. Depuis le travail publié par Laborda *et al.* en 2011, le nombre d'articles sur la SP-ICP-MS a augmenté de façon exponentielle et la technique est devenue un outil standard dans l'analyse de nanoparticules et a été adoptée commercialement par les constructeurs. Ce sont l'émergence des nanomatériaux et la nécessité de méthodes d'analyse fiables dans ce domaine qui ont déclenché ce regain d'intérêt. Actuellement, la SP-ICP-MS peut être considérée comme une technique bien soutenue par l'instrumentation disponible, bien qu'un travail supplémentaire sur la méthodologie et la validation soit nécessaire. En raison des différents types d'informations qu'elle peut fournir et de la faible limite de détection en concentration numérique réalisable (jusqu'à 1000 particules mL<sup>-1</sup>), la SP-ICP-MS semble être la meilleure option pour régler les problèmes environnementaux liés à des nanomatériaux inorganiques. Cependant, la plupart des publications impliquent l'utilisation de nanoparticules synthétiques faites sur mesure, comme spikes ou dans des expériences *in vivo* ou *in vitro*. Ceci s'explique par la limite de détection en taille des particules. En SP-ICP-MS, la détection d'une particule dépend de sa composition, l'élément suivi, la présence d'espèces dissoutes de cet élément, la concentration de fond de l'isotope mesuré et l'efficacité de la détection de l'instrument. En conséquence, la SP-ICP-MS doit être complétée par d'autres techniques dans des applications du «monde réel». En revanche, la base de la SP-ICP-MS a été adoptée dans une nouvelle technique émergente: la Single Cell-ICP-MS (SC-ICP-MS), qui permet la mesure de métaux contenus dans des cellules individuelles. Cette présentation jettera un coup d'oeil aux origines de la SP-ICP-MS, elle abordera de façon critique les faiblesses actuelles de la technique et discutera de la direction que prend la SP-ICP-MS, les futurs défis à relever et la voie à suivre pour devenir une technique mature.

**Contact auteur : JIMÉNEZ-LAMANA Javier / [j.jimenez-lamana@univ-pau.fr](mailto:j.jimenez-lamana@univ-pau.fr)**



### **O 5-3 : Mesure de nanoparticules bimétalliques par plasma à couplage inductif couplé à un spectromètre de masse quadripolaire**

LAMSAL Ram <sup>(1)</sup>; HOUACHE Mohamad <sup>(2)</sup>; BARANOVA Elena <sup>(2)</sup>; JERKIEWICZ Gregory <sup>(1)</sup>  
BEAUCHEMIN Diane <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *Queen's University, Kingston, Canada*

<sup>(2)</sup> *University of Ottawa, Ottawa, Canada*

La surface active électrochimiquement des électrodes employées dans les piles à combustible peut être augmentée au moyen du chargement de nanoparticules (NPs) sur un substrat. Pour mesurer la stabilité de ces NPs, leur concentration de masse doit être déterminée ainsi que leur grosseur et la portion qui est dissoute. La concentration dissoute ainsi que la masse des NPs peuvent être mesurées rapidement par plasma à couplage inductif couplé à un spectromètre de masse (ICPMS) si une suspension diluée de NPs est aspirée de sorte que chaque gouttelette produite par le nébuliseur contienne au plus une NP. La masse des NPs peut ensuite être convertie en grosseur si la forme, la densité et la composition des NPs sont connues. Durant cette présentation, une correction pour le temps de stabilisation du quadripôle, qui est requise s'il est important relativement au temps de mesure, sera décrite et appliquée à la mesure de NPs bimétalliques synthétiques contenant différentes proportions de nickel et de palladium. Ces NPs furent aussi caractérisées par diffraction des rayons X, pour en vérifier la composition, et par microscopie électronique à transmission à haute résolution pour établir que les NPs sont sphériques, avec un diamètre entre 10 et 20 nm. Il sera démontré que les résultats obtenus par ICP-MS complètent bien ces mesures. Les avantages de l'injection en flux continu seront aussi démontrés car aucune mesure de l'efficacité d'introduction d'échantillon et du débit d'échantillonnage n'est requise pour déterminer la masse des NPs. Seulement la mesure de l'efficacité d'introduction d'échantillon est requise si la concentration en nombre de NPs est désirée.

**Contact auteur : BEAUCHEMIN Diane / [diane.beauchemin@queensu.ca](mailto:diane.beauchemin@queensu.ca)**



#### **O 5-4 : Analyse de nanoparticules dans les condensats de gaz : une nouvelle approche**

RUHLAND Daniel ; NWOKO Kenneth ; PEREZ Magali ; KRUPP Eva ; FELDMANN Jörg

*University of Aberdeen, Aberdeen, Royaume-Uni*

La diversification dans l'industrie pétrolière par les sous-produits dérivés du pétrole a engendré une production croissante de pétroles lourds ainsi que de condensats de gaz, dont la production n'était pas viable économiquement il y a seulement quelques années. Ces produits contiennent cependant souvent des quantités significatives de mercure dont l'impact négatif sur les équipements industriels (corrosion, empoisonnement des catalyseurs), ainsi que sur la santé, n'est plus à prouver. Ces inquiétudes ont conduit au développement puis à la mise en service d'unités pour le traitement du mercure sur les sites les plus concernés; en parallèle, les méthodes analytiques pour la détermination de la teneur totale en mercure se sont également développées. Cependant, l'efficacité de ces unités de traitement dépend fortement de la spéciation chimique du mercure présent dans chaque condensat de gaz – cette dernière étant toujours mal connue à l'heure actuelle. A cet égard, la présence de nanoparticules de mercure dans ces condensats présente un nouveau risque potentiel. Le fractionnement par couplage flux-force avec flux asymétrique (AF4, en anglais Asymmetric Flow Field-flow Fractionation) est une technique prometteuse en matière de séparation de particules qui n'a jusqu'à présent jamais été appliquée à des matrices de ce type. Nous présentons ici une nouvelle méthode basée sur une élution au THF et permettant la séparation des nanoparticules présentes dans un « véritable » condensat de gaz. Le couplage avec un ICP-MS a permis d'observer la présence de plusieurs éléments (Hg mais aussi Fe, P, As, V, Ni et Co) dans la fraction contenant les nanoparticules. Des images obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM) ont confirmé la présence de nanoparticules de diamètre variable (de 15 à plus de 400 nm) et présentant des formes irrégulières. Le diamètre médian des nanoparticules de mercure a été estimée entre 60 et 80 nm par ICP-MS en mode « single particle ».

**Contact auteur : RUHLAND Daniel / [d.ruhland@abdn.ac.uk](mailto:d.ruhland@abdn.ac.uk)**



## **O 5-5 : Optimisation de différentes méthodes d'analyse des nanoparticules de dioxyde de titane dans les aliments**

GIVELET Lucas <sup>(1)</sup>; TRUFFIER-BOUTRY Delphine <sup>(2)</sup>; MOTELLIER Sylvie <sup>(2)</sup>; JITARU Petru <sup>(1)</sup>; GUERIN Thierry <sup>(1)</sup> DAMLENCOURT Jean-François <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Anses, Maisons-Alfort, France

<sup>(2)</sup> CEA, Grenoble, France

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est utilisé notamment comme additif alimentaire sous le nom d'E171 afin de rendre les produits plus brillants/blancs. Depuis 2012, il a été démontré que le TiO<sub>2</sub> dans l'additif E171 était partiellement présent sous forme nanoparticulaire (NPs). Il reste néanmoins difficile de quantifier précisément cette fraction, dans l'alimentation, avec les approches analytiques couramment utilisées par les laboratoires d'analyse. Cette étude porte donc sur le développement de deux méthodes de caractérisation de NPs de TiO<sub>2</sub> dans les aliments : la première par Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif couplée au Fractionnement Flux-Force (AF4-ICP-MS) et la seconde par l'approche « Single Particle » (Sp-ICP-MS). La méthode par AF4-ICP-MS consiste à séparer les particules en fonction de leur taille mais les interactions électrostatiques entre les membranes servant de support au fractionnement et les particules peuvent avoir un fort impact sur la séparation et le taux de recouvrement. Grâce à un ZetaSizer Nano ZSP et à un Analyseur Electrocinétique SurPASS, le potentiel zêta des particules et des membranes ont été étudiés en fonction de plusieurs paramètres comme le pH, la force ionique ainsi que la nature chimique de l'éluant. A partir de ces résultats, plusieurs éluants ont été testés en AF4-ICP-MS permettant de démontrer que le Dodécyl Sulfate de Sodium était le tensio-actif le plus adapté concernant l'efficacité de dispersion des nanoparticules. L'approche Sp-ICP-MS est une méthode récente et prometteuse qui permet de mesurer la taille de particules sans technique de séparation préalable. Dans un premier temps, les interférences spectrales sur les différents isotopes du titane ont été évaluées afin de sélectionner l'isotope le moins interféré. Ensuite, les principaux paramètres comme le temps d'acquisition et la nature de l'éluant ont été optimisés. La méthode ainsi optimisée, a été appliquée à l'analyse d'une sélection de produits alimentaires contenant l'additif E171.

**Contact auteur : GIVELET Lucas / lucas.givelet@anses.fr**



## **O 5-6 : Enjeux analytiques pour la caractérisation des nanomatériaux dans des produits de consommation à des fins réglementaires**

AUGER François <sup>(1)</sup> ; BUCHER Guillaume <sup>(1)</sup> ; MENTA Mathieu <sup>(2)</sup> ; MARIGLIANO Lucile <sup>(2)</sup> ; DONARD Olivier F.X. <sup>(3)</sup> ; SEBY Fabienne <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Service Commun des Laboratoires (SCL), Bordeaux, France*

<sup>(2)</sup> *Ultra Trace Analyses Aquitaine (UT2A), Pau, France*

<sup>(3)</sup> *IPREM, CNRS-UPPA, Pau, France*

L'émergence de nouvelles applications basées sur l'utilisation de nanomatériaux dans le domaine alimentaire, suscite autant d'intérêt, eu égard au niveau des possibilités d'innovation technique que ces matériaux offrent, que de crainte légitime générée par leur introduction dans l'alimentation. En Europe, dans un souci d'information des consommateurs, les aliments contenant des nanomatériaux manufacturés sont soumis à une obligation d'étiquetage. Dans ce contexte, la DGCCRF mène, depuis 2017, des contrôles ayant pour objectif de rechercher la présence de nano ingrédients dans les produits alimentaires. La caractérisation des nanomatériaux demeure, cependant, un challenge analytique en raison des interactions des nanoparticules avec les constituants de matrices souvent très diverses, de la sensibilité requise pour les mesures et de la polydispersité en taille liée à l'état d'agrégation/agglomération/dissolution des particules à mesurer. Il apparaît donc primordial de développer des protocoles de préparation et des méthodes analytiques fiables et rapides permettant de vérifier la conformité de l'étiquetage de ces produits. Pour la caractérisation de particules inorganiques dans les denrées alimentaires, un protocole analytique a été développé en utilisant le mode particule unique (spICP-MS) afin d'obtenir des informations portant sur la dimension et la distribution en taille de ces particules. L'analyse des échantillons est réalisée après dispersion en bain ultra-sons, centrifugation et dilutions successives du surnageant. Des caractérisations par MEB-EDX ont également été réalisées sur ces mêmes échantillons pour contribuer à la validation de la méthode. Cette caractérisation fiable, simple et rapide appliquée aux particules de dioxyde de titane dans les denrées alimentaires sera présentée.

**Contact auteur : AUGER François / francois.auger@scl.finances.gouv.fr**



## **O 5-7 : Etat actuel et perspectives d'avenir concernant l'analyse totale et de spéciation des éléments traces métalliques dans les aliments**

JITARU Petru

*Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (Anses), Maisons-Alfort, France*

La contamination des aliments par des substances chimiques est un sujet de préoccupation majeure au niveau européen. Cela est confirmé par la récente (avril 2018) proposition de la Commission européenne d'une révision ciblée du règlement général établissant les principes généraux et les prescriptions générales de la législation alimentaire (CE N° 178/2002). Concernant les éléments traces métalliques (ETM) il y a actuellement des réglementations au niveau européen que pour les éléments Pb, Cd, Hg et Sn et ne portent que sur l'élément total ou inorganique (Sn) dans diverses matrices. Ceci est en grande partie insuffisant car divers ETM manifestent leur toxicité par le biais de certaines espèces spécifiques, comme le cas du méthylmercure ou tributylétain. Depuis 2015, une réglementation (UE 2015/1006) existe pour l'arsenic inorganique (la fraction la plus toxique pour cet élément) dans le riz et certains dérivés du riz. En outre, d'autres contaminants des aliments tels que le Cr et le Ni dont le potentiel toxique a déjà été largement démontré ne sont pas encore réglementés. Dans ce contexte, les principaux développements en matière d'analyse des ETM (en total) et de spéciation notamment des Cr, Hg et As appliqués à l'analyse des aliments en mettant l'accent sur les projets en cours de l'Anses seront présentés. Des approches analytiques basées sur l'ICP-MS sont actuellement de plus en plus utilisées pour la détermination des contaminants organiques sous réserve qu'ils contiennent au moins un atome d'un métal ou un hétéro-atome tel que le soufre (S), le brome (Br), etc. C'est le cas des dithiocarbamates (DTC) qui contiennent au moins un atome du S et dans certain cas d'atomes de métaux (Fe, Mn, Zn) dans leur structure. Ceci rend possible leur quantification en utilisant un détecteur inorganique tel que l'ICP-MS étant donc complémentaire aux approches conventionnelles telles que la chromatographie en phase liquide (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Les développements analytiques pour la détermination des DTC et leurs produits de dégradation dans les aliments (fruits et légumes) par HPLC-MS/MS et HPLC-ICP-MS seront également présentés.

**Contact auteur : JITARU Petru / [petru.jitaru@anses.fr](mailto:petru.jitaru@anses.fr)**



## **O 5-8 : Prélèvement in situ et mesure de la spéciation dissoute de l'arsenic et du césium avec la technique DGT : importance des conditions d'utilisation**

GORNY Josselin <sup>(1)</sup> ; DUMOULIN David <sup>(2)</sup> ; BILLON Gabriel <sup>(2)</sup> ; LESVEN Ludovic <sup>(2)</sup> ; GOURGIOTIS Alkyviadis <sup>(1)</sup> ; SIMONUCCI Caroline <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> *IRSN, PSE-ENV, SEDRE, LELI, Fontenay-aux-Roses, France*

<sup>(2)</sup> *LASIR; UMR CNRS 8516, Université de Lille, Villeneuve-d'Ascq, France*

<sup>(3)</sup> *IRSN, PSE-ENV, SIRSE, LER-NORD, Fontenay-aux-Roses, France*

Développées par Davison et Zhang dans les années 1990, les méthodes de diffusion en couche mince (DGT) représentent une approche pertinente pour la mesure de la spéciation dissoute de nombreuses espèces chimiques. Le dispositif DGT est composé d'un gel chélatant, d'un gel diffusif et d'un filtre, le tout encapsulé dans un support plastique. Il permet l'extraction sélective et la concentration in situ des espèces chimiques libres et/ou associées à des complexes cinétiquement labiles. La sélectivité de la technique DGT était initialement limitée aux métaux cationiques avec le gel chélatant Chelex, et s'étend de nos jours à de nombreuses espèces chimiques inorganiques ou organiques grâce au développement de divers gels chélatants. Bien que la technique DGT soit employée dans de multiples applications environnementales, peu d'études de laboratoire ont été mises en œuvre pour contrôler les performances des différents gels chélatants décrits dans la littérature. Nous proposons un retour d'expérience sur l'utilisation des gels chélatants à base de 3-mercaptopropyl, de ferrihydrite, de zinc ferrite, de Metsorb® et de dioxyde de zirconium pour les espèces arsénées inorganiques (As(III) et/ou As(V)) et à base d'ammonium molybdophosphate sélectif à l'ion césium (Cs<sup>+</sup>). Une sélection de tests de validation en laboratoire ou d'applications environnementales sont présentées pour mettre en avant certaines limites d'utilisation des différents gels chélatants testés.

**Contact auteur : GORNY Josselin / josselin.gorny@irsn.fr**



## **O 5-9 : En quoi la spéciation est-elle utile pour la sécurité des carburants ?**

LIENEMANN Charles Philippe

*IFPEN, Direction Physique et Analyse, Solaize, France*

Dans le cadre de la transition énergétique, de nombreux carburants évoluent avec des sources renouvelables diverses. Le bioéthanol sera de plus en plus utilisé comme carburant, mais la diversité des sources potentielles requiert une caractérisation des traces d'éléments chimiques contaminants potentiels pour les moteurs et utilisations chimiques. Plusieurs bioéthanol de différentes sources ont été analysés et les traces métalliques ont été recensées et étudiées. En suivant le schéma de fabrication de bioéthanol à partir de betteraves, les résultats de notre étude montrent que l'étape de distillation est particulièrement efficace pour éliminer ces contaminants. Sur un plan plus global, les carburants utilisés doivent être contrôlés pour limiter les problèmes de pollution, mais aussi tout au long de leur schéma de fabrication afin de préserver l'outil industriel. Cette conférence illustrera le cas de la détermination des contaminants inorganiques dans l'éthanol et le suivi de fabrication avec l'évolution des teneurs métalliques dans les différents jus, sirops et fermentats donnant lieu à la production de bioéthanol. Elle reviendra également sur le cas de pollution des procédés avec le cas des essences et le Si. Le travail de spéciation menée qui a permis de déterminer plus de 100 espèces et 12 familles chimiques différentes sera exposée. Ce résultat important a permis d'arriver sur le développement de masse de captation qui permettent de piéger les composés silicés en amont du procédé. Finalement le cas de pollution par le Hg dans une raffinerie sera développé et l'utilisation de la spéciation pour comprendre le flux et comment le piéger illustrera toute l'importance que la spéciation analytique peut apporter pour la sécurité des carburants.

**Contact auteur : LIENEMANN Charles-Philippe** / [charles.lienemann@ifpen.fr](mailto:charles.lienemann@ifpen.fr)



## **O 5-10 : Etude de la spéciation exhaustive des lanthanides par couplage simultané HILIC-ESI-MS/ICP-MS**

BLANCHARD Evelyne <sup>(1)</sup>; NONELL Anthony <sup>(1)</sup>; CHARTIER Frédéric <sup>(2)</sup>; BRESSON Carole <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> DEN - SEARS - LANIE, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

<sup>(2)</sup> DEN - DPC, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

Dans ce travail, des méthodes d'analyse de spéciation exhaustive ont été développées par couplage simultané entre la chromatographie d'interaction hydrophile (HILIC), dédiée à la séparation d'espèces polaires et hydrophiles, et deux techniques de spectrométrie de masse : à source d'ionisation électrospray (ESI-MS) et à source plasma à couplage inductif (ICP-MS). Un tel couplage permet en effet d'obtenir en une seule analyse, la caractérisation structurale des espèces séparées par ESI-MS et la caractérisation élémentaire et isotopique des éléments au sein des espèces par ICP-MS. Ce couplage a été adapté pour l'étude de la spéciation des lanthanides (Ln) en présence d'acides polyaminocarboxyliques utilisés comme agents de désextraction dans les procédés de traitement de combustibles nucléaires usés. A terme, ce dispositif instrumental sera transposé à l'étude de la spéciation exhaustive de radioéléments, pour des applications liées au recyclage du combustible usé ou à l'étude de l'impact des radionucléides sur l'homme et l'environnement. Une partie de ce travail a consisté à réduire les volumes d'effluents chromatographiques tout en conservant des séparations efficaces et rapides, en complément du gain évident engendré par le couplage simultané à deux instruments. Deux approches impliquant l'utilisation de colonnes remplies de particules entièrement poreuses de diamètre sub-2- $\mu$ m (FPP) et des particules superficiellement poreuses (SPP) ont été entreprises. Les conditions permettant d'obtenir le meilleur compromis entre performance de séparation, temps d'analyse et volumes d'effluents générés ont permis de sélectionner la meilleure technologie. Les méthodes mises au point pour l'identification des espèces et pour la caractérisation élémentaire et isotopique des Ln au sein des espèces seront ensuite présentées.

Mots-clés : spéciation, HILIC, ESIMS, ICPMS, lanthanides

Contact auteur : **BLANCHARD Evelyne** / evelyne.blanchard@cea.fr



## **O 5-11 : Les platinoïdes en milieu urbain et routier : une évaluation de leur spéciation**

OMRANI Mehrazin ; JEAN-SORO Liliane ; RUBAN Véronique

*IFSTTAR, Nantes, France*

Le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh), faisant partis des Eléments du Groupe du Platine (EGP), sont des métaux rares, possédant des propriétés catalytiques excellentes, utilisés dans les catalyseurs automobiles pour convertir les polluants des gaz d'échappement en composés non nocifs. En raison de l'usage généralisé des EGP dans l'industrie automobile et l'augmentation constante de leur émission dans l'environnement, ces éléments peuvent aujourd'hui être considérés comme des contaminants émergents et traceurs de la contamination automobile. Cette étude s'intègre dans un projet portant sur la dispersion des EGP depuis leur source jusqu'au champ proche, dans différents compartiments environnementaux (atmosphère, poussières de chaussées, sédiment, sol de bord de route). Elle a pour objectif une évaluation de la spéciation des EGP dans les poussières de chaussées et les sédiments de bassins de rétention des eaux pluviales. La quantification des éléments est réalisée à l'aide d'un ICP-MS/MS triple quadripôle (Agilent 8900) après une attaque acide à l'eau régale à l'aide d'un minéralisateur micro-ondes. L'évaluation de la spéciation a été réalisée à l'aide d'extractions séquentielles (protocole BCR). Les teneurs moyennes observées pour les poussières, sont (en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) 1748 pour Pt, 4045 pour Pd et 498 pour Rh. Les teneurs des EGP dans les sédiments sont en moyenne (en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) 130 pour Pt, 1224 pour Pd et 133 pour Rh. Les premiers résultats indiquent que les EGP sont majoritairement associés à la matière organique et aux oxydes de fer et de manganèse. Un échantillon de référence certifié a été utilisé pour valider les différents résultats : le BCR-723 (poussière de route) pour le protocole de quantification et le BCR-701 (sédiment du lac) pour les extractions séquentielles.

**Contact auteur : OMRANI Mehrazin / mehrazin.omrani@ifsttar.fr**



## **O 5-12 : Capture cérébrale de Chélates de Gadolinium : spéciation du Gadolinium et lien avec les mécanismes de rétention in vivo**

STRZEMINSKA Izabela <sup>(1)</sup>; LOBINSKI Ryszard <sup>(1)</sup>; SZPUNAR Joanna <sup>(1)</sup>; FACTOR Cécile <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *IPREM UMR 5254 CNRS-UPPA, Pau, France*

<sup>(2)</sup> *Guerbet Recherche et Innovation, Roissy CDG, France*

Les chélates de gadolinium (GBCAs) sont très largement utilisés comme agents de contraste en IRM, depuis la fin des années 1980. Dans le cerveau, la barrière hémato-encéphalique est classiquement considérée comme étant imperméable aux GBCAs. Elle n'est plus fonctionnelle dans les lésions tumorales, ce qui permet de distinguer ces dernières du tissu sain. Depuis 2014, plusieurs études cliniques ont remis ce dogme en question avec la démonstration de présence de gadolinium à l'état de traces (i.e. nmol Gd/g de tissu) dans le cervelet et le globus pallidus après administrations répétées de certains GBCAs. Aujourd'hui, le lien est démontré entre la quantité de gadolinium détectée dans le cerveau et le nombre d'administrations de GBCAs et la classe de GBCAs. A ce jour, malgré qu'aucun effet toxicologique pour les patients n'ait pu être démontré de la présence de gadolinium dans le cerveau, l'EMA a décidé début 2018 de suspendre les autorisations pour la classe des linéaires à l'exception de l'examen du foie. De son côté, la FDA recommande d'évaluer le bénéfice/risque pour le patient sans pour autant interdire l'usage d'une catégorie de produits. En attendant, les investigations doivent se poursuivre pour élucider le mécanisme de passage du gadolinium dans le cerveau, identifier sous quelle(s) forme(s) le gadolinium est présent et continuer à rechercher des effets indésirables à long terme pour les patients. L'objectif de cette étude est de déterminer la spéciation du gadolinium dans le cerveau à l'état de trace. Deux modes complémentaires SEC et HILIC avec une détection élément-spécifique et extrêmement sensible (ICP-MS) sont choisis en première intention. Le point clé de cette approche est la préparation d'échantillon. L'extraction de toutes les espèces de gadolinium formées in vivo d'une matrice biologique complexe tout en préservant leur état natif reste à l'état actuel un défi. Afin d'effectuer une spéciation exhaustive, différents protocoles de traitement d'échantillon sont testés. Les premiers résultats d'analyse SEC-ICP-MS des extraits de cervelet de rats obtenus après injection répétée des différentes classes des GBCAs seront présentés.

**Contact auteur : STRZEMINSKA Izabela / i.strzeminska@univ-pau.fr**



### **O 5-13 : Spéciation multi-élémentaire dans le vin rouge**

VACCHINA Véronique <sup>(1)</sup>, EPOVA Ekaterina <sup>(2)</sup>, MEDINA Bernard <sup>(3)</sup>, BERAIL Sylvain <sup>(2)</sup>, DONARD Olivier F.X. <sup>(2)</sup>, SEBY Fabienne <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> ADERA/Ultra Trace Analyses Aquitaine (UT2A), Pau, France

<sup>(2)</sup> IPREM, Pau, France

<sup>(3)</sup> Société des Experts Chimistes de France, Paris, France

L'origine des éléments trace dans le vin peut être multiple : (1) une présence naturelle de ces éléments dans les sols sur lesquels pousse la vigne, (2) une contamination atmosphérique, (3) une utilisation (préalable) et persistance d'herbicides ou de pesticides à base de ces éléments et (4) une contamination durant le processus de vinification. Par la suite, l'utilisation de bactéries et/ou levures durant le processus de vinification peut induire des changements au niveau de la spéciation de ces éléments trace et par conséquent de leur biodisponibilité ou de leur toxicité. D'où l'intérêt de pouvoir évaluer cette spéciation dans le vin. Le développement, la validation et l'application de méthodes de spéciation à plusieurs éléments, dont l'arsenic, l'étain et le mercure, seront donc présentés et discutés.

**Contact auteur : VACCHINA Véronique / veronique.vacchina@univ-pau.fr**



## **O 5-14 : Spéciation des métaux essentiels dans l'eau de noix de coco par l'HILIC-ICP MS/l'ESI ORBITRAP MS**

ALCHOUBASSI Ghaya ; BIERLA Katarzyna ; GODIN Simon ; SZPUNAR Joanna

*IPREM UPPA, Pau, france*

Les métaux tels que Fe, Mn, Ni, Zn et Co jouent un rôle important dans le cycle de vie des plantes qui ont développé plusieurs mécanismes permettant de contrôler et de réguler l'absorption, le transport et le stockage des nutriments minéraux. Ceux-ci sont essentiels pour les fonctions cellulaires, l'activation enzymatique, la formation osseuse, l'expression génique et le métabolisme des acides aminés, lipides et glucides. Le cocotier, capable de s'adapter aux conditions climatiques extrêmes pousse facilement sans engrais ni pesticides. Cette culture naturellement «bio» est source de matières premières renouvelables. La partie liquide de l'endosperme de la noix de coco (*Cocos nucifera*) appelée « eau de coco » est une boisson largement consommée dans les pays exotiques. L'eau de coco, renfermée dans son enveloppe, est stérile et comprend des composés organiques et inorganiques qui contribuent à ses propriétés isotoniques. Ce travail présente le développement d'une méthodologie analytique pour la caractérisation de formes chimiques (la spéciation) de Mn, Fe, Zn Ni, Co et Cu dans l'eau de coco. L'analyse a été effectuée sur les eaux de coco provenant de différentes régions du monde, en l'occurrence la Côte d'Ivoire et la Thaïlande, et pour les stades différents de maturité de la noix afin de comprendre la variabilité de la spéciation en fonction de l'environnement de culture. L'approche analytique présentée dans ce travail est basée sur le couplage de la chromatographie d'interactions hydrophile (HILIC) à l'ICP-MS proposée récemment au laboratoire pour l'analyse de spéciation de métaux dans le xylème et phloème de plante [1]. En parallèle, électrospray- Orbitrap MS haute résolution a été utilisé pour la détection et l'identification structurale des complexes métalliques. Les résultats montrent l'abondance du fer, nickel, cuivre, zinc et manganèse dans l'eau de coco, en particulier dans les échantillons en provenance de la Côte d'Ivoire. L'analyse menée par HILIC-ICP-MS a permis de détecter de différents complexes de métaux, parmi lesquels, Fe<sub>3</sub>Cit<sub>2</sub>Mal<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Cit<sub>3</sub>Mal<sub>1</sub>, Fe<sub>3</sub>Cit<sub>1</sub>Mal<sub>3</sub> et Fe<sub>1</sub>Cit<sub>3</sub> ont été identifiés.

**Contact auteur : ALCHOUBASSI Ghaya / ghaya.chou@hotmail.com**



## **O 6-1 : Evaluation des performances d'une source à décharge lumineuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution pour l'analyse de surface**

TABARANT Michel

*CEA Saclay -DEN / DANS / DPC /SEARS / LANIE, Gif sur Yvette, France*

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS pour Glow Discharge Mass Spectrometry) constitue une des techniques de référence pour l'analyse d'éléments à l'état de traces et d'ultra traces dans différents types de matrices solides (métaux, alliages, semi-conducteurs, céramiques...). La grande stabilité de la source d'ionisation en fait également une technique bien adaptée à la détermination de rapports isotopiques notamment dans le cas de céramiques extrêmement difficiles à mettre en solution. Une autre forte potentialité de la GDMS est de pouvoir déterminer la composition élémentaire d'échantillons solides, avec une très grande sensibilité, en fonction de la profondeur analysée. Le contrôle des paramètres de fonctionnement de la source à décharge (lampe de Grimm) permet d'obtenir des cratères dont le fond est le plus parallèle à la surface initiale de l'échantillon plan. Cette source à décharge, couplée à un spectromètre de masse haute résolution permet d'atteindre des résolutions en profondeur inférieures à 3 nanomètres avec des limites de détection de l'ordre de 50 à 100 nanogrammes par gramme. Différents cas d'analyses de surfaces seront présentés tels que : analyse de dépôts multi-couches, ainsi que l'évaluation de l'efficacité de traitement par laser de surfaces. La comparaison avec d'autres techniques d'analyses tel que la GD-OES permet de mettre en évidence les performances de la méthode. Dans le cadre d'étude de mécanismes de corrosion, l'utilisation de traceurs isotopiques peut se révéler d'une grande aide pour la compréhension des phénomènes de diffusion comme la diffusion du chrome dans des alliages chromés. La GDMS, en alliant les performances de l'analyse isotopique à celles de la caractérisation des surfaces peut apporter une réponse analytique à cette problématique.

**Contact auteur : TABARANT Michel / [michel.tabarant@cea.fr](mailto:michel.tabarant@cea.fr)**



## **O 6-2 : Intérêt de l'ablation laser femtoseconde pour l'analyse élémentaire et isotopique par LA-ICP-MS?**

POITRASSON Franck ; D'ABZAC François-Xavier

*GET-CNRS, Toulouse, France*

La spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif et ablation laser (LA-ICP-MS) est une technique bien établie pour l'analyse élémentaire et isotopique ponctuelle de solides. Cependant, l'un de ses développements majeurs impliquant l'utilisation des lasers ultrarapides délivrant des impulsions de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes (fs) n'a pas encore totalement émergé, quinze ans après son introduction. L'absence d'utilisation généralisée de ces lasers fs dans l'analyse LA-ICP-MS semble surprenante puisque cette technologie élimine presque tous les inconvénients des lasers nanosecondes (ns): (1) à des fluences appropriées, l'ablation laser fs est presque athermique ; (2) les lasers fs ablatent les matériaux indépendamment de leurs propriétés optiques et (3) ils produisent des particules ayant une distribution modale proche de  $\sim 0,1-0,2$  micromètres, facilement décomposables dans la torche ICP. Ces propriétés résultent en un fractionnement chimique significativement réduit. Par conséquent, l'utilisation de lasers fs supprime la nécessité d'une calibration avec des étalons ayant la même matrice que les échantillons pour les analyses de concentration élémentaire et de rapport isotopique. C'est un avantage décisif pour les matériaux naturels, souvent chimiquement complexes et hétérogènes. En outre, le rendement d'ablation est plus élevé sous le régime fs que sous le régime ns, ce qui améliore la sensibilité de la technique LA-ICP-MS. Cependant, des stratégies ont été développées pour obtenir des données fiables en utilisant le LA-ICP-MS couplé à un laser ns pour les rapports élémentaires, les isotopes radiogéniques, ou encore en géochronologie U-Pb. Ceci rend les propriétés avancées des systèmes d'ablation laser fs, plus coûteux et plus compliqués à faire fonctionner, moins intéressantes pour ces applications. Cependant, pour des déterminations de concentration absolue d'éléments dans les matrices complexes ou pour des études d'isotopes stables de métaux et de métalloïdes, les travaux récents démontrent l'avantage décisif de l'analyse de LA-ICP-MS fs en termes de polyvalence, justesse, précision et résolution spatiale améliorée.

**Contact auteur : POITRASSON Franck / Franck.Poitrasson@get.omp.eu**



### **O 6-3 : Spectroscopie d'auto-absorption induite par laser pour l'analyse isotopique directe du lithium**

TOUCHET Kévin <sup>(1)</sup>; CHARTIER Frédéric <sup>(1)</sup>; HERMANN Jörg <sup>(2)</sup>; SIRVEN Jean-Baptiste <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> CEA Paris-Saclay, Gif-Sur-Yvette, France ;

<sup>(2)</sup> Aix Marseille Université, CNRS, LP3, Marseille, France

La LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire directe, rapide et à pression atmosphérique d'échantillons de toute nature (solides, liquides, gaz, aérosols). Elle trouve ainsi des applications dans le domaine du suivi en ligne et du contrôle de procédé, ou encore dans la mesure in-situ en environnement hostile, par des systèmes compacts voire portables. La LIBS permet également l'analyse isotopique des éléments. Cependant cette analyse est limitée par le faible décalage isotopique, qui peut être masqué par l'élargissement spectral des raies dû à l'effet Stark. Nous proposons de surmonter cette limitation en tirant profit du phénomène d'auto-absorption, généralement considéré comme indésirable, mais qui est exploité ici à des fins analytiques. Ce phénomène correspond, dans le cas d'un plasma non uniforme (cas sous air) à l'absorption des photons émis par le cœur du plasma par les couches périphériques du plasma. Dans les cas les plus marqués, il se traduit dans le spectre LIBS par le renversement de la raie en son centre. L'analyse isotopique est alors possible grâce à la détermination précise de la longueur d'onde du creux d'absorption qui est corrélée avec la proportion isotopique de l'élément. Notre étude vise donc à optimiser et évaluer les performances analytiques de cette technique dans le cas du lithium. Cette optimisation passe par une étude paramétrique (longueur d'onde laser, fenêtre temporelle optimale, gaz ambiant...) et l'évaluation des performances analytiques par comparaison avec les techniques de spectrométrie de masse. Notre stratégie d'étude et de développement est axée sur deux aspects importants, qui sont l'expérimentation avec l'analyse d'échantillons de référence dans des conditions expérimentales fixées et la modélisation. Ce deuxième aspect a pour but de permettre une meilleure compréhension du phénomène impliqué mais également une quantification sans étalonnage. Les résultats obtenus seront présentés et la stratégie détaillée. Notre objectif à plus long terme est de développer un moyen d'analyse isotopique rapide, à pression atmosphérique et sans étalonnage, en utilisant un système LIBS classique.

**Contact auteur : TOUCHET Kévin / Kevin.TOUCHET@cea.fr**



#### **O 6-4 : Imagerie élémentaire par LIBS : Avancées récentes et perspectives**

MOTTO-ROS Vincent

*Institut Lumière Matière UCBL, Villeurbanne, France*

L'imagerie élémentaire à haute sensibilité reste encore aujourd'hui un challenge technologique qui fait généralement appel à des équipements spécifiques et complexes comme l'imagerie par rayonnement synchrotron (SXRF) ou des systèmes d'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à torche de plasma (LA-ICP-MS). Notre équipe a mis au point une technique d'imagerie originale multi-élémentaire, tout-optique et rapide. La technologie utilisée est celle de la spectrométrie de plasma induit par laser (LIBS). Elle permet d'imager les éléments du tableau périodique au sein de tissus biologiques ou d'échantillon solides avec des niveaux de sensibilité ( $\sim$  ppm) et de résolution ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) intéressants, et une instrumentation entièrement compatible avec les systèmes de microscopie standard. Nous avons dans un premier temps validé cette méthodologie en étudiant la distribution tissulaire de nanoparticules de quelques nm de diamètre. Les résultats obtenus ont été confrontés avec succès aux techniques conventionnellement utilisées dans ce type d'étude. Plus récemment, le champ applicatif de cette technologie a été élargi à d'autres domaines, tel que l'analyse d'échantillons géologiques, industriels ou médicaux. Dans cette présentation, nous décrirons tout d'abord le principe de l'imagerie LIBS ainsi que l'instrumentation mise en place. Plusieurs exemples de résultats seront donnés pour illustrer le potentiel de cette méthode et les performances qu'elle peut atteindre. Nous donnerons pour finir quelques perspectives, comme la possibilité de réaliser de l'imagerie 3D ou de pouvoir analyser de grandes surfaces.

**Contact auteur : MOTTO-ROS Vincent** / [vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr](mailto:vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr)



## **O 6-5 : L'ablation laser : un outil pour l'exploration pétrolière**

CLAVERIE Fanny <sup>(1)</sup>; HOAREAU Guilhem <sup>(2)</sup>; GRIJALBA MARIJUAN Nagore <sup>(1)</sup>, TEINTURIER Stéphane <sup>(3)</sup>; CHAILAN Olivier <sup>(3)</sup>; PECHEYRAN Christophe <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *CNRS/UPPA/IPREM, Pau, France*

<sup>(2)</sup> *UPPA/IPRA, Pau, France*

<sup>(3)</sup> *TOTAL S.A., Pau, France*

La recherche et l'exploration de nouveaux réservoirs pétroliers demeurent cruciales, en raison d'une demande accrue de pétrole et de l'épuisement des réserves existantes. Or cela implique de gros investissements et un risque financier élevé. C'est pourquoi, la compréhension des systèmes pétroliers, depuis la formation des hydrocarbures jusqu'à leur migration apparaît comme un point clef. Du point de vue géochimique, la détermination de l'âge de génération, de l'âge de migration des hydrocarbures (datation par géochronomètre) et de la composition en éléments traces des roches, des minéraux, des inclusions fluides et des produits pétroliers en général, sont des outils primordiaux. Les métaux traces permettent, en effet, de caractériser la roche mère, d'obtenir des informations sur les processus de migration et d'avoir accès aux niveaux de biodégradations de l'huile brute. La datation, quant à elle, est importante pour évaluer l'âge de mise en place des failles et/ou de fractures, qui sont de possibles voies de migration, ou encore celui des ciments diagénétiques qui sont souvent à l'origine de la destruction de la porosité dans les réservoirs. Elle permet en outre de préciser l'évolution géologique des bassins sédimentaires et de leurs systèmes pétroliers, et donc d'améliorer l'efficacité de l'exploration. Enfin, le contenu moléculaire, notamment les biomarqueurs présents dans les inclusions hydrocarbonées donnent des informations clés sur ces fluides en terme de maturité, sourcing et altération, afin de mieux contraindre et prédire la présence et l'origine des hydrocarbures dans les bassins, identifier les processus ayant ou ayant eu cours dans les réservoirs et le long des chemins de migration. Il existe donc un besoin analytique clair dans les géosciences et en particulier dans le milieu pétrolier pour lequel l'ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit (LA-ICP-MS) peut apporter beaucoup. En effet, cette technique permet de sonder la matière à une résolution spatiale de quelques microns et donc de cibler l'inclusion ou le minéral d'intérêt au sein d'une roche ou encore de réaliser une imagerie élémentaire et isotopique à haute sensibilité.

**Contact auteur : CLAVERIE Fanny / fanny.claverie@univ-pau.fr**



# COMMUNICATIONS AFFICHÉES



# **ETAT DE L'ART ET PERSPECTIVE DE LA SPECTOMETRIE ATOMIQUE**



## **P 1-1 : Qualification et optimisation de l'ICP-AES Agilent Technologies 5100 SVDV au Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques du CEA Cadarache**

LABET Alexandre ; SATTIN Vianney ; WINKELMANN Christophe

*CEA Cadarache, Saint-Paul-Lez-Durance, France*

Le LARC (Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques) du CEA Cadarache dispose de plusieurs équipements de type ICP-AES, dont un a été remplacé suite à l'acquisition et l'installation d'un nouvel appareil de la société Agilent Technologies modèle 5100 SVDV. La qualification de l'appareil constitue une étape fondamentale pour assurer la fiabilité des résultats obtenus. Elle est indispensable avant toute validation de méthode. Elle a été réalisée dans les conditions d'utilisation standard et en s'appuyant sur différentes expériences afin d'étudier : le temps de stabilisation, la stabilité à long terme, la répétabilité et sensibilité, la résolution, les limites de détection et de quantification, la justesse et le temps de dépollution de l'appareil. L'optimisation des paramètres d'utilisation de l'appareil quant à elle permet d'utiliser celui-ci de manière à obtenir les meilleures mesures possibles en termes de performances. Elle a été basée sur la variation du débit de solution, du débit de gaz de nébulisation, de la puissance et sur le choix de la visée. Les résultats obtenus sont très intéressants et précieux pour le laboratoire, car ils permettent de choisir les conditions optimales en fonction de la problématique analytique. Le LARC a ensuite participé avec succès à un circuit interlaboratoires (organisé par la CETAMA), exercice contribuant à la finalisation de la validation des performances de ce nouvel appareil. Le travail mené dans cette étude a pu être mis à profit. De nombreux échantillons d'origines diverses ont été analysés au moyen de ce nouvel appareil pour différents programmes analytiques du laboratoire.

**Contact auteur : LABET Alexandre / alexandre.labet@cea.fr**



## **P 1-2 : Validation de méthodes par ICP-AES sur différentes matrices**

MASSET Adeline ; FICHET Pascal ; COLIN Christele ; CRUCHET Céline ; PLOUZENNEC Hélène ;  
MOUGEL Caroline

CEA Saclay DEN/DANS/DPC/SEARS/LASE, Gif Sur Yvette, France

Le Laboratoire d'Analyses en Soutien aux Exploitants (LASE) au CEA Saclay est chargé de la caractérisation d'effluents et déchets nucléaires des producteurs de déchets du CEA de Saclay, notamment des analyses chimiques. Dans ce cadre, les toxiques chimiques sont analysés par les appareils ICP-AES ou ICP-MS du laboratoire sur des matrices variées composant les déchets nucléaires telles que des effluents, terres, résines, métaux, huiles. Pour améliorer notre système qualité et se mettre en conformité vis-à-vis de la norme NF EN ISO/CEI 17025 (2017), un dossier de validation selon la norme NFT 90-210 (2009) a été réalisé pour les analyses par ICP-AES des éléments identifiés dans les spécifications d'acceptation des exutoires, sur de l'eau milliQ dopée. Les différents plans de la norme ont été suivis : fonction d'étalonnage, limites de quantification, interférences, exactitude. Un bilan a été dressé sur une trentaine d'éléments. Grâce à cette validation et au retour d'expérience important des circuits d'intercomparaisons auxquels le laboratoire participe, les incertitudes associées aux mesures ont été réévaluées. Du fait de la diversité des échantillons et des différents paramètres à analyser, les circuits d'intercomparaison permettent de valider nos méthodes, qualifier nos appareils, habiliter le personnel et surtout vérifier la justesse des résultats en intégrant les différentes étapes de la préparation des échantillons à l'analyse. Les écarts entre la valeur vraie et la valeur de consensus ou certifiée sont analysés en termes de z-score. Certaines matrices comme les huiles sont à l'étude. Depuis 2014, le LASE a eu un flux croissant de nouvelles demandes d'analyses de déchets organiques. Des premières participations à des circuits d'intercomparaisons ont permis d'évaluer la justesse des analyses. Les perspectives sont de réaliser cette validation sur des matrices plus complexes après minéralisation en utilisant des MRC (matériaux de référence certifiés) ou des matrices reconstituées si besoin.

**Contact auteur : MASSET Adeline / [adeline.masset@cea.fr](mailto:adeline.masset@cea.fr)**



### **P 1-3 : Préparation d'un cahier des charges « type » et bilan des tests réalisés pour l'acquisition d'un ICP-OES**

LONGUET Laurence ; VIELLE Karine

*CEA, DAM, Le Ripault, MONTS, France*

Ce poster illustre la mise au point d'un cahier des charges pour l'acquisition d'un nouveau spectromètre ICP-OES, ainsi que l'exploitation globale des différents tests réalisés au travers d'une consultation initiée en 2016 au CEA/Le Ripault. Ces tests portaient à la fois sur des essais de performance standard et sur des analyses dans des matrices spécifiques proches d'échantillons réels destinés à être analysés sur cet instrument. De plus, une comparaison a été effectuée entre les mesures réalisées en visées axiale et radiale dans le cadre de la détermination des limites de quantification de plusieurs matrices. Un focus particulier est présenté sur l'exploitation globale des résultats des tests de performance standard qui sont tous inspirés du chapitre 5 du guide CETAMA « La validation de méthode en spectrométrie d'émission optique à source plasma (ICP-OES) : de l'échantillon au résultat ». Cette démarche de cahier des charges « type » sera mutualisée dans le cadre du groupe de travail N° 6 de la CETAMA (Commission d'ÉTABlissement des Méthodes d'Analyses du CEA).

**Contact auteur : LONGUET Laurence** / [laurence.longuet@cea.fr](mailto:laurence.longuet@cea.fr)



#### **P 1-4 : Comparaisons inter-laboratoires pour analyse de traces : exemple du circuit EQRAIN traces de la CETAMA**

PICART Sébastien <sup>(1)</sup> ; BRENNETOT René <sup>(2)</sup> ; PILON Fabien <sup>(3)</sup> ; ROUDIL Danièle <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze, France

<sup>(2)</sup> CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France

<sup>(3)</sup> CEA Le Ripault, Monts, France

Une des missions de la Commission d'ETAbissement des Méthodes d'Analyse (CETAMA) du CEA est l'organisation et l'interprétation de comparaison inter-laboratoires au service des acteurs du cycle du combustible nucléaire et des partenaires en charge de la gestion des déchets et de la mesure des radionucléides dans l'environnement. Ce programme, intitulé « Evaluation de la Qualité des Résultats d'Analyse dans les Installations Nucléaires » (EQRAIN), coordonne à fréquence annuelle ou biennale des essais d'aptitude pour l'analyse de l'uranium, du plutonium, d'anions/cations et de multiéléments à l'état de traces. Le circuit EQRAIN « Traces » s'adresse notamment aux laboratoires d'analyse mettant en œuvre des techniques de spectrométrie atomique, tant optique que de masse, et désirant évaluer la justesse et la fidélité de leur mesures spectroscopiques pour des éléments au niveau de traces comprises entre 0,1 et 15 mg/L. Pour la 23<sup>ème</sup> édition du circuit EQRAIN Traces, la solution multi-élémentaire contient 15 éléments à doser dont l'uranium (Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Nd, Rh, Si, Sr, U, Zn et Zr). L'enjeu pour les laboratoires est soit de répondre à des engagements de suivi qualité vis à vis d'organisme d'accréditation ou soit d'évaluer les performances d'une nouvelle méthode ou d'un nouvel équipement. Le choix des éléments « cibles » est fait en concertation avec les différents partenaires réunis en groupe de travail (GT), notamment le GT6 dédié à la spectroscopie d'émission optique et le GT12 consacré à la spectrométrie de masse. Au terme du circuit, le traitement statistique global du test d'aptitude est présenté lors de réunions plénières des GT6 et GT12 où les scores de performances sont rendus de manière anonyme pour chaque élément analysé et pour l'ensemble des laboratoires. Ce circuit est aussi l'occasion de réaliser une analyse de variance pour chaque méthode spectroscopique et de pointer les évolutions en terme de performances des techniques et des méthodes mises en œuvre. Une synthèse est alors éditée et distribuée sous forme de note technique et vient clôturer le circuit.

**Contact auteur : PICART Sébastien / [sebastien.picart@cea.fr](mailto:sebastien.picart@cea.fr)**



# **APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES, INDUSTRIELLES ET BIOLOGIQUES**



## **P 2-1 : Optimisation de l'analyse de traces de métaux nobles dans le domaine du semi conducteur par ICP-MS-MS Agilent 8800**

ENYEDI Virginie ; BOUTRY Delphine ; AUTILLO Delphine

*CEA LETI, Grenoble, France*

Dans le domaine de la microélectronique, l'utilisation des métaux nobles est de plus en plus courante pour de multiples dispositifs, notamment pour les contacts électriques et les interconnexions (NiPt, Au, SnAg...). Ces métaux sont contaminants à de très faibles concentrations et leur présence à certaines étapes de fabrication a des effets néfastes. Le suivi rigoureux de la contamination des substrats de silicium au cours de la production est donc obligatoire. Les techniques d'analyse doivent être de plus en plus performantes avec des limites de détection les plus basses possibles,  $<1E08$  at/cm<sup>2</sup> sur une plaque de Si de diamètre 300mm. Ce contrôle s'effectue principalement par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) précédé d'une collecte des contaminants par VPD-DC (Vapor Phase Decomposition-Droplet Collection). La collecte des métaux nobles sur plaque de silicium nécessite l'utilisation de solutions d'attaque agressives constituées d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'eau régale. L'objectif de ce poster est de présenter les conditions d'analyse optimisées sur un ICP-MS-MS Agilent 8800 qui nous ont permis d'atteindre des seuils de détection ultimes de métaux nobles en chimie HF/Eau régale chargée de Si dissous. Les conditions d'analyse des métaux nobles Au, Ag, Ru, Ir, Pd, Rh, Pt ont tout d'abord été optimisées et comparées dans différents modes (no gas, cool, He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) avec une configuration recommandée pour ce type de matrice. Les meilleures limites de détection mesurées étaient inférieures à 10ppt sauf pour l'or et le platine. En modifiant la configuration de l'équipement, le seuil de détection en Pt est passé de 800ppt ( $7,9E09$ at/cm<sup>2</sup>) à 2,9ppt ( $2,8E07$ at/cm<sup>2</sup>) et celui de l'Au de 20,6ppt ( $7,8E08$ at/cm<sup>2</sup>) à 1,5ppt ( $1,5E07$ at/cm<sup>2</sup>). Au final, cette nouvelle configuration abaisse d'au moins d'une décade les limites de détection de tous les métaux étudiés.

**Contact auteur : ENYEDI Virginie / virginie.enedi@cea.fr**



## **P 2-2 : Etude préliminaire de la composition métallique de matériaux adsorbants**

CHASPOUL Florence ; WAFO Emmanuel ; BELLIARDO Catherine ; BERGE LEFRANC David

*Aix Marseille Université, Marseille, France*

Les pesticides organochlorés largement utilisés lors des dernières décennies comportent de nombreux polluants organiques persistants. Ces composés représentent un problème environnemental, sanitaire et socio-économique majeur. Aussi, l'utilisation de matériaux adsorbants peut être envisagée afin de lutter contre cette pollution dans les eaux. Parmi ces matériaux, ceux issus de filières de valorisation présenteraient un intérêt particulier tant en termes de capacités d'adsorption qu'économique. Cependant, l'utilisation de certains de ces matériaux est conditionnée à l'absence d'impact environnemental notamment concernant le relargage d'espèces métalliques. C'est le cas notamment des résidus d'incinération, ou d'autres « co-produits » issus de procédés chimiques. Cette étude consiste à mettre en évidence la présence de ces éléments métalliques, à l'état de traces ou non, afin d'obtenir une indication à la fois sur le potentiel polluant de ces matériaux ainsi qu'une meilleure connaissance de leur stabilité et de leurs structures. Les éléments métalliques sont analysés par spectrométrie de masse à plasma induit par couplage (ICP-MS). L'ICP-MS permet l'accès à la composition en éléments métalliques et non métalliques. Pour cela, les échantillons sont traités par minéralisation au moyen d'un système micro-onde afin d'obtenir leur composition moyenne en éléments métalliques et non métalliques. Dans un premier temps, des lixiviations ont été réalisées, et ensuite des extractions séquentielles sont envisagées. Ces dernières fournissent des informations à différentes échelles sur la distribution des différents éléments au sein du matériau. Dans un deuxième temps, les matériaux sont mis au contact de solutions contenant le pesticide organochloré d'intérêt. Les mêmes essais de lixiviation et d'extractions séquentielles sont réalisés après adsorption de l'organochloré. Les éléments sont analysés par ICP-MS, et les rendements avant et après adsorption seront examinés. Le suivi des espèces métalliques permettra d'appréhender les modifications physico-chimiques liées au mécanisme d'adsorption qui pourraient engendrer un relargage de composés toxiques. Les résultats préliminaires obtenus pourront fournir des informations sur les sites d'adsorption, qui seront caractérisés ultérieurement par d'autres techniques physico-chimiques. Par ailleurs ces résultats seront intégrés aux études de biocompatibilité qui seront menées dans ce projet.

**Contact auteur : CHASPOUL florence / [florence.chaspoul@univ-amu.fr](mailto:florence.chaspoul@univ-amu.fr)**



### **P 2-3 : Analyse des éléments du groupe du platine (Pt, Pd, Rh) dans des mousses par ICP-MS après mise en solution avec et sans acide fluorhydrique**

MASSON Pierre <sup>(1)</sup>; LEBLOND Sébastien <sup>(2)</sup>; MEYER Caroline <sup>(2)</sup>; SOULE Patrice <sup>(1)</sup>; DALIX Thierry <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> INRA-USRAVE, Villenave D'Ornon, France

<sup>(2)</sup> MNHN, Paris, France

Nous présentons ici l'analyse du palladium, du platine et du rhodium dans les mousses provenant de différents pays européens pour le projet BRAMM (Biosurveillance des Retombées Atmosphériques Métalliques par les Mousses) soutenu par le Muséum National d'Histoire Naturelle et l'ADEME. Ces trois éléments, issus généralement des pots catalytiques automobiles, doivent être considérés comme des polluants émergents potentiels et doivent donc être suivis dans l'environnement. Les mousses sont connues pour être de bons indicateurs environnementaux des contaminations. Etant donné les très faibles teneurs recherchées, l'étude a été menée un spectromètre de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS). Elle comprend également l'analyse des interférences isobariques (Cu et Sr pour Rh, Cu et Zn pour Pd) et la recherche de la meilleure sensibilité de mesure. Les éléments du groupe du platine sont aussi connus pour avoir une chimie complexe. Les échantillons de mousses étudiés ici ont été mis en solution selon deux méthodes, utilisant ou non l'acide fluorhydrique, afin de récupérer l'ensemble des éléments de manière quantitative. Ce réactif permet, en effet, de savoir si tel ou tel élément reste adsorbé sur la silice souvent présente en quantité importante (entre 0,1 et 10 % de la matière sèche) dans les végétaux.

**Contact auteur : MASSON Pierre / pierre.masson@inra.fr**



#### **P 2-4 : Analyse des composés organiques volatils par SIFT-MS: applications potentielles à l'analyse de l'air, au suivi biologique et au contrôle des émissions dans l'industrie**

GHISLAIN Mylène <sup>(1)</sup>; LE BÉCHEC Mickaël <sup>(1)</sup>; COSTARRAMONE Nathalie <sup>(2)</sup>; LACOMBE Sylvie <sup>(1)</sup>; PIGOT Thierry <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> IPREM, Pau, France

<sup>(2)</sup> UT2A, Pau, France

La technique SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry) est particulièrement adaptée à l'analyse directe et rapide (quelques secondes) de composés organiques volatils (COV) en faibles concentrations (gamme du ppb) en phase gazeuse pour des applications dans les domaines médical, agroalimentaire, industriel et environnemental. Le principe repose sur une ionisation chimique, en conditions contrôlées, des analytes couplée à la spectrométrie de masse. Si l'ionisation avec des précurseurs positifs ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$  and  $\text{O}_2^+$ ) est bien développée pour différentes classes de molécules organiques : aldéhydes, cétones, alcools, alcanes, alcènes, composés aromatiques..., celle-ci n'est pas toujours adaptée pour d'autres familles de molécules. De ce fait, des développements ont récemment débuté en ionisation négative (avec les ions précurseurs  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ) afin d'élargir le spectre des molécules organiques, mais aussi inorganiques, analysables tels que les composés soufrés ou halogénés. Ce poster présente les premiers résultats issus du projet ALCOVES (Analyse des Composés Organiques Volatils et impact sur l'Environnement et la Santé). L'analyse par SIFT-MS de COVs cibles (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, n-heptane, toluène) représentatifs de la pollution de l'air intérieur a tout d'abord été validée par comparaison avec des méthodes plus conventionnelles (ATD-GC-MS et HPLC-UV). Dans un second temps, un exemple concret d'application sur l'évaluation de l'efficacité de systèmes et de matériaux pour le traitement de l'air sera également présenté.

**Contact auteur : COSTARRAMONE Nathalie / [nathalie.costarramone@univ-pau.fr](mailto:nathalie.costarramone@univ-pau.fr)**



# GEOCHIMIE ET ISOTOPIE



### **P 3-1 : Développement analytique pour l'analyse directe des terres rares à l'état d'ultra-traces par ICP-Q-MS**

DUMOULIN David ; TROMMETTER Guillaume ; BILLON Gabriel

*Université de Lille - LASIR (UMR CNRS 8516), Villeneuve d'Ascq, France*

Les terres rares représentent la famille des lanthanides à laquelle on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Malgré leur nom, ces éléments sont présents dans la croûte terrestre à des concentrations bien supérieures à celles des métaux précieux par exemple. Leurs propriétés leur confèrent un attrait pour les industries de haute technologie (aimants permanents, lasers, etc.). Les terres rares sont par ailleurs de bons traceurs géochimiques, pédologiques mais également des activités anthropiques comme par exemple dans le cas du gadolinium (Gd) utilisé en imagerie médicale et qui peut se retrouver dans les eaux. Parmi les techniques analytiques à disposition pour quantifier les terres rares, l'ICP-MS se révèle être un outil de choix de par sa grande sensibilité en dépit des nombreuses interférences spectrales existantes sur ces éléments. La formation d'ions polyatomiques de type (hydr-)oxydes de terres rares et de baryum constituent les interférences principales. En conséquence, les oxydes de terres rares légers peuvent interférer dans la quantification des plus lourds. L'étude présentée ici est axée sur le développement d'une méthode d'analyse directe des terres rares à l'état d'ultra-traces par ICP-MS simple quadripôle (Agilent 7900) muni d'un système d'introduction classique pour des applications environnementales. La maîtrise des interférences spectrales est permise par l'utilisation d'une chambre de collision/réaction octopolaire associée à une discrimination en énergie cinétique. Les niveaux de concentrations des interférents ont été définis par rapport aux proportions susceptibles d'être rencontrées dans les échantillons environnementaux. La méthode mise au point offre des limites de quantification inférieures au ng/L (pour l'eau) et permet l'analyse directe des terres rares dans des eaux et des extraits de sédiment sans traitement préalable. Les performances ont été validées à l'aide d'eaux de rivière et de sédiments certifiés.

**Contact auteur : DUMOULIN David / david.dumoulin@univ-lille.fr**



### **P 3-2 : Stratégies d'analyses pour la détermination de la composition isotopique du mercure lors des processus de combustion des forêts Amazoniennes**

RICHTER Larissa <sup>(1)</sup>; BÉRAIL Sylvain <sup>(1)</sup>; BARRE Julien <sup>(1)</sup>; TESSIER Emmanuel <sup>(1)</sup>; FOSTIER Anne Hélène <sup>(2)</sup>; AMOUROUX David <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> CNRS/UNIV Pau & Pays Adour, IPREM, UMR 5254, Pau, France

<sup>(2)</sup> Institute de Chimie, Université d'État de Campinas, Campinas, Brésil

Le brûlage des forêts est un phénomène important dans la région amazonienne qui émet du mercure (Hg) dans l'atmosphère et représente une source importante dans le cycle de cet élément. Lors des processus de combustion et de sa libération vers l'atmosphère, la spéciation du mercure peut changer fortement. Il peut aussi être sujet à un fractionnement isotopique dépendant (MDF) ou indépendant (MIF) de la masse. Ces processus ont un grand intérêt pour la compréhension du cycle biogéochimique du mercure. Toutefois, des défis restent à relever concernant les analyses isotopiques du Hg des matrices affectées ou non par la combustion (litière, sols et cendres). Les objectifs de ce travail sont de proposer une méthode pour étudier les variations de la composition isotopiques du Hg au cours d'expériences de brûlage de parcelles de forêts en Amazonie Brésilienne (cultures sur brûlis). Durant ces expériences, les échantillons suivants ont été recueillis : litière, sols avant et après brûlage et cendres après brûlage. Les stratégies d'analyses évaluées se composent de deux méthodes de décomposition des échantillons en milieu acide (Hot-Block et High Pressure Asher) et de deux procédures d'analyse : par "cold vapor generation, multicollector ICPMS" (CVG-MC-ICP-MS) pour les échantillons avec [Hg] > 25 ng g<sup>-1</sup> (1) et par préconcentration en ligne CVG et amalgamation sur or couplée au MC-ICP-MS pour des échantillons avec des concentrations plus faibles (2). L'exactitude et la précision des protocoles de préparation d'échantillons et des deux méthodes d'analyses ont été évaluées et validées en utilisant des matériaux de référence ayant une composition isotopique du Hg bien documentée dans la littérature. Les mesures préliminaires des échantillons Amazoniens montrent des différences significatives pour la litière et les sols, mettant en évidence les différents processus associés au Hg dans ces matrices. Les résultats ont également révélé des différences significatives entre la composition isotopique des cendres avec la litière et les sols avant la combustion.

**Contact auteur : RICHTER Larissa / larissa.richter@univ-pau.fr**



### **P 3-3 : Mise en place d'un couplage ETV – ICP-MS quadripolaire**

FAURE Joel ; DAMBRE Maxime ; TESTUD Veronique

*CEA/DEN/DMRC/SA2I/LMAC, Bagnols sur Ceze, France*

De très faibles volumes de solution sont parfois fournis au laboratoire d'analyse ou imposés par les règles d'exploitation des laboratoires nucléaires (limitation des quantités de matières radioactives manipulables ou limitation du débit de dose). Afin de répondre à cette problématique le couplage d'un four électrothermique de vaporisation (ETV) a été réalisé avec un ICP-MS quadripolaire. La mise en place du couplage suivi de l'optimisation des paramètres machine a permis d'obtenir un signal exploitable mais très instable. L'ajout d'un gaz modificateur fluoré facilitant le transfert des espèces entre l'ETV et le plasma a également été investigué, mais non retenu car trop agressif vis-à-vis de l'appareil d'analyse. L'utilisation d'un standard interne compensant les fluctuations de signal a permis d'aboutir à la définition d'une méthode quantitative. Une droite de calibration parfaitement linéaire a été obtenue entre 5 et 15  $\mu\text{g/L}$  à partir de seulement 5  $\mu\text{L}$  de prise d'essai de chaque étalon. Un tel couplage ouvre également d'autres perspectives : analyse de solutions en matrice organique en utilisant des étalons et diluants appropriés, séparation de certaines espèces selon leur température de vaporisation, et couplage d'un tel système d'introduction sur un ICP-AES pour la mesure des alcalins à très basses teneurs.

**Contact auteur : FAURE Joel / joel.faure@cea.fr**



# **LES SOLUTIONS PROPOSEES PAR LES CONSTRUCTEURS**



#### **P 4-1 : Apports de l'ICP-MS/MS 8900 dans le domaine du nucléaire**

DESPREZ Alain <sup>(1)</sup> ; WOODS Glenn <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Agilent Technologies France, Les Ulis, France*

<sup>(2)</sup> *Agilent Technologies UK, Cheshire, United Kingdom*

De par sa grande sensibilité et sa capacité à mesurer les différents isotopes d'un élément, l'ICP-MS est un outil précieux dans le domaine du nucléaire et de l'étude de la radioactivité. Il existe cependant un certain nombre de défis analytiques que les ICP-MS Simple Quadripôle ou les ICP-MS Haute Résolution ne peuvent résoudre. L'utilisation de l'ICP-MS/MS 8900 permet de relever ces défis en permettant par exemple l'élimination des interférences  $UH^+$  qui vont détériorer la justesse des mesures de l'isotopie de l'uranium ou de radionucléides comme le Neptunium ou le Plutonium. La sensibilité en abondance très élevée va permettre d'éviter la contribution d'un signal intense, qui peut être lié à la matrice de l'échantillon, sur les masses adjacentes. Enfin, la possibilité de travailler avec des gaz de réaction, en ayant un contrôle total des masses entrantes et sortantes de la cellule, permet l'élimination d'interférences isobariques qui classiquement sont gérées par des préparations d'échantillon longues et fastidieuses en amont des analyses. C'est le cas par exemple du Strontium 90 interféré par le Zirconium 90.

**Contact auteur : DESPREZ Alain / [alain.desprez@agilent.com](mailto:alain.desprez@agilent.com)**



#### **P 4-2 : Utilisation de l'ICP-MS/MS 8900 pour la mesure de nanoparticules de fer**

DESPREZ Alain <sup>(1)</sup> ; SHIMAMURA Yoshinori <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Agilent Technologies France, Les Ulis, France*

<sup>(2)</sup> *Agilent Technologies Japan, Hachioji, Japan*

L'étude des nanoparticules et notamment la caractérisation de leurs tailles est un sujet qui a pris de l'ampleur au cours des dernières années. En effet, ces composés sont largement utilisés par diverses industries comme le pharmaceutique, l'agroalimentaire ou les matériaux. La caractérisation la plus complète possible (taille, forme, structure cristalline, porosité,...) reste toujours un défi difficile à relever qui requiert l'utilisation de différentes techniques analytiques dont l'ICP-MS va faire partie. Le single particle (SP) ICP-MS va permettre en quelques minutes de déterminer la répartition en taille des nanoparticules composant un échantillon, ce qui en fait un outil de screening très efficace. De par son excellente sensibilité et sa capacité à supprimer les interférences, l'ICP-MS/MS 8900 est un outil de choix pour l'analyse en mode SP ICP-MS. L'analyse de nanoparticules de fer en suspension dans l'eau a ainsi pu être développée pour des standards entre 15 et 30 nm.

**Contact auteur : DESPREZ Alain / [alain.desprez@agilent.com](mailto:alain.desprez@agilent.com)**



### **P 4-3 : Analyse d'impuretés élémentaires selon l'ICH-Q3D par ICP-OES 5110 Agilent**

ABDELNOUR Yolande ; DESPREZ Alain ; COSTEDOAT Maud

*Agilent Technologies, Les Ulis, France*

Le contrôle des impuretés élémentaires est une question essentielle pour l'industrie pharmaceutique pour ce qui concerne les répercussions négatives sur la santé humaine. Cependant, les traces d'impuretés inorganiques peuvent également réduire la stabilité et la durée de vie de nombreux produits pharmaceutiques. L'harmonisation récente entre les référentiels ICH Q3D et USP<232>, <233> en ce qui concerne la liste des éléments, les concentrations par rapport aux différentes voies d'administration sont directement liées aux données toxicologiques. L'ICP-OES 51100 Agilent est le système idéal pour les laboratoires pharmaceutiques fabricant des composés oraux et notamment ceux avec une teneur en sels dissous élevés. Avec sa torche verticale, l'ICP-OES permet l'analyse d'une vaste gamme d'échantillons, des solutions aqueuses aux composés organiques, y compris ceux dont la teneur en solides dissous totaux est supérieure à 25 %. La torche verticale améliore la stabilité analytique à long terme sur les échantillons les plus difficiles. Les caractéristiques matérielles et logicielles uniques de l'ICP-OES 5110 garantissent des performances sans aucun compromis et une vitesse d'exécution exceptionnelle afin de diminuer les coûts d'analyse.

**Contact auteur : ABDELNOUR Yolande / [yolande.abdelnour@agilent.com](mailto:yolande.abdelnour@agilent.com)**



# **ANALYSES DE NANOPARTICULES ET DE SPECIATION**



## **P 5-1 : Utilisation du mode "single particle" en MWP-OES pour la caractérisation de nanopoudres d'ITO : développement de méthode**

BARTOSIAK Magdalena <sup>(1)</sup>; GIERSZ Jacek <sup>(2)</sup>; JANKOWSKI Krzysztof <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *IPREM, Pau, France*

<sup>(2)</sup> *Ecole Polytechnique de Varsovie, Varsovie, Pologne*

L'utilisation de nanoparticules d'ingénierie en recherche et dans les biens de consommation progresse rapidement. Or, les techniques donnant accès à une information sur la taille, la distribution en taille, la composition élémentaire, la forme, la polydispersité, l'agglomération et l'agrégation de nanoparticules sont rares et de ce fait urgemment requises. Bien que des techniques soient disponibles pour mesurer le nombre de particules et leurs tailles (TEM, SEM, AFM, DLS), la caractérisation de nanopoudres reste un défi. Nous avons répondu à ce problème en développant une méthode par spectrométrie d'émission atomique à plasma micro-ondes en mode "single particle" (SP-MWP-OES) pour la détection et la mesure en taille de nanoparticules uniques. Bien que plusieurs aspects de la méthode doivent toujours être examinés, la SP-MWP-OES présente un grand potentiel comme méthode rapide et sélective pour l'étude des nanopoudres du fait de sa grande sensibilité, faible consommation d'échantillon, et la possibilité de calibrer la masse des nanoparticules à l'aide de standards. Le signal mesuré par cette technique donne accès au nombre de particules, leur distribution en taille et leur stœchiométrie. Dans cette étude, les résultats préliminaires sur l'utilisation de la SP-MWP-OES pour la caractérisation des nanopoudres sont présentés. La faisabilité de la technique SP-MWP-OES pour caractériser des particules inférieures à 50 nm à des temps d'intégration entre 4 et 10 ms est étudiée sur des échantillons contenant des nanoparticules d'oxyde d'indium dopées à l'étain (ITO). Ces nanoparticules sont en effet utilisées notamment dans les écrans tactiles et les électrodes pour écrans LCD. Une comparaison des résultats avec ceux obtenus en microscopie électronique est présentée. Pour un temps d'intégration de 10 ms, In et Sn dans les nanoparticules d'ITO sont détectées simultanément, avec une corrélation significative sur les profils d'In et Sn. Des données quantitatives ont été obtenues pour une spéciation basée sur la taille de nanopoudres d'ITO, une LOD de 10 nm a été obtenue pour un temps d'intégration de 10 ms.

**Contact auteur : BARTOSIAK Magdalena / [mbartosiak@ch.pw.edu.pl](mailto:mbartosiak@ch.pw.edu.pl)**



## **P 5-2 : Caractérisation et identification des espèces du zinc dans la laitue (*Lactuca sativa* L.) par HPLC – ICP MS / ESI FT MSn**

WOJCIESZEK Justyna <sup>(1)</sup>; BIERLA Katarzyna <sup>(1)</sup>; GODIN Simon <sup>(1)</sup>; RUZIK Lena <sup>(2)</sup>; JAROSZ Maciej <sup>(2)</sup>; SZPUNAR Joanna <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *IPREM, Pau, France ;*

<sup>(2)</sup> *Ecole Polytechnique de Varsovie, Varsovie, Pologne*

Zinc (Zn), un élément trace essentiel pour les humains et les animaux, est apporté à l'organisme principalement par l'alimentation, ce qui inclut les plantes comestibles. Le Zn dans les plantes peut être présent sous la forme de diverses espèces dont la biodisponibilité peut varier. Ainsi, il est crucial d'identifier les formes chimiques du Zn et leur distribution dans les tissus comestibles des plantes. Les études existantes rapportent la présence de complexes du Zn, principalement avec la nicotianamine et des acides organiques dans les plantes hyperaccumulatrices. Les techniques à rayons X ont été utilisées pour l'étude de la spéciation du Zn dans les graines, cependant, elles présentent quelques limitations comme une faible sensibilité ou une dépendance aux étalons disponibles. Ce projet s'est focalisé sur le développement de méthodes analytiques multidimensionnelles pour la caractérisation complète des espèces du Zn dans des plantes non-hyperaccumulatrices – laitue (*Lactuca sativa* L.), après culture hydroponique en présence d'un sel de Zn. Dans un premier temps, la quantité totale de Zn dans les plantes témoins et traités a été déterminée par ICP-MS. Ensuite, les espèces de bas poids moléculaire ont été extraites avec un tampon neutre puis des traitements à base d'enzymes ont été appliqués pour une digestion contrôlée des espèces de hauts poids moléculaires présentes dans les plantes afin de les solubiliser. Il a été déterminé qu'une extraction séquentielle en trois étapes permettait une extraction de plus de 90% du Zn total et la distribution du Zn parmi différents groupes d'espèces a été établie. La chromatographie par exclusion stérique couplée à l'ICP-MS a été utilisée pour la fractionation initiale des espèces du Zn. Dans la seconde dimension chromatographique, une séparation par interaction hydrophile couplée à l'ICP-MS et l'ESI FT MSn a été utilisée pour l'identification des espèces du Zn dans la laitue. Les performances de la procédure chromatographique ont été contrôlées en vérifiant le bilan de masse de Zn sur l'élution. Plusieurs espèces du Zn ont été identifiées. Le projet a été supporté financièrement par le NSC, Pologne (n°2015/18/M/ST4/00257)

**Contact auteur : WOJCIESZEK Justyna / jwojcieszek@ch.pw.edu.pl**



### **P 5-3 : Evaluation des procédures utilisées pour les études sur modèle d'absorption et du métabolisme des nanoparticules à base de métal chez les plantes**

JIMENEZ-LAMANA Javier <sup>(1)</sup>; WOJCIESZEK Justyna <sup>(1)</sup>; KOZLOWSKA Kinga <sup>(2)</sup>; LOBINSKI Ryszard <sup>(1)</sup>; SZPUNAR Joanna <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *IPREM, Pau, France*

<sup>(2)</sup> *Ecole Polytechnique de Varsovie, Varsovie, Pologne*

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques, l'utilisation de nanoparticules (NPs) à base de métal a augmenté de façon exponentielle ces dernières années conduisant à leur présence dans l'environnement. En conséquence, les NPs peuvent interagir avec les plantes et leur impact sur la sécurité alimentaire doit donc être étudié. Malgré le développement de la recherche sur les NPs, les mécanismes de pénétration de la plante par les NPs d'ingénierie restent mal compris. Les études sur modèle basées sur la culture en milieu dopé en NPs sont une méthode bien établie pour l'étude de l'absorption, la bioaccumulation et le transport des NPs chez la plante. La procédure standard implique la culture de la plante avec des NPs en suspension, suivie par une récolte et la subdivision de la plante en différents tissus. L'étape suivante consiste en un traitement enzymatique afin de digérer la matrice organique et d'extraire les NPs sans altérer leurs propriétés. Une fois extraites, les NPs sont habituellement caractérisées par spectrométrie de masse à plasma induit en mode single particle (SP-ICP-MS). Il est important d'assurer des conditions expérimentales fiables car les espèces biologiquement pertinentes présentes dans le milieu de culture et/ou ajoutées durant la préparation d'échantillon peuvent interagir et affecter la stabilité des NPs. Ces phénomènes peuvent erroner l'interprétation des données ; ainsi, la dissolution est considérée comme un facteur contribuant significativement à la cytotoxicité des NPs et a été l'objet de nombreuses études. Ce travail présente une étude de la stabilité de quelques NPs (à base de Pt, ZnO, CeO<sub>2</sub>, CuO) dans des milieux de culture ainsi que durant l'étape de digestion enzymatique. Ces résultats montrent que, en fonction de leur nature, les NPs restent soit intactes durant la culture et la digestion enzymatique ou peuvent subir des transformations. La pertinence de la méthode standard actuelle a été confirmée dans le cas de NPs à base de métal noble, alors que les NPs à base de ZnO se sont-elles rapidement dissolues dans le milieu de culture standard. Le projet a été supporté par le NSC, Pologne (n°2015/18/M/ST4/00257)

**Contact auteur : JIMÉNEZ-LAMANA Javier** / [j.jimenez-lamana@univ-pau.fr](mailto:j.jimenez-lamana@univ-pau.fr)



#### **P 5-4 : Caractérisation des nanoparticules par sp-ICP-MS : défis métrologiques**

NOIREAUX Johanna <sup>(1)</sup> ; EBRARD Géraldine <sup>(2)</sup> ; FISICARO Paola <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *LNE, Département Biomédical et chimie inorganique, Paris, France ;*

<sup>(2)</sup> *LNE, Département Mathématiques et Statistiques, Trappes, France*

La sp-ICPMS ou spectrométrie de masse à plasma en mode particule unique, est une technique à fort potentiel pour la caractérisation des nanoparticules inorganiques en taille et en nombre. De nombreux paramètres entrent dans le calcul des diamètres et de la concentration en nombre et la sp-ICPMS. Faire de la sp-ICPMS une technique fiable et robuste requiert de réussir à harmoniser l'acquisition et le traitement des données. A partir de mesures de nanoparticules d'or par sp-ICPMS nous mettons en lumière l'impact des choix faits lors du traitement des données sur les résultats finaux dans plusieurs cas ; suspensions de nanoparticules seules, mélange de nanoparticules de deux tailles différentes, présence de nanoparticules d'or et d'or dissous simultanément. Par une analyse de sensibilité, nous montrons l'importance de la valeur de la limite entre bruit de fond et nanoparticules et du coefficient de nébulisation sur la détermination du diamètre moyen et de la concentration en nanoparticules.

**Contact auteur : NOIREAUX Johanna / johanna.noireaux@lne.fr**



## **P 5-5 : Approche multi-techniques pour la détermination de dithiocarbamates dans les denrées végétales par séparation HILIC et détection ESI-MS/MS ou ICP-MS**

DIRTU Alin-Constantin ; JITARU Petru ; INTHAVONG Chanthadary ; DUCROCQ Antoine ; GUERIN Thierry  
LAVISON-BOMPARD Gwenaëlle

*Université Paris-Est, Anses, Laboratoire de sécurité des aliments, Maisons-Alfort, France*

L'usage de substances phytopharmaceutiques dans l'agriculture intensive pose la question de la qualité des denrées alimentaires et leur éventuelle contamination par des substances parfois toxiques. Les dithiocarbamates (DTCs) sont une des familles de fongicides couramment employées pour leur large spectre d'usage et leur coût modéré. Ils peuvent être divisés en trois sous familles selon leur structure chimique : diméthyl-DTCs (thiram, ziram, ..), éthylène-bis DTCs (maneb, mancozeb,...) et propylène-bis DTCs (propineb). Une des particularités des DTCs est la présence de métaux dans leur structure (Fe, Mn et/ou Zn). La méthode de référence européenne pour l'analyse des DTCs est basée sur la détermination indirecte de la somme des DTCs. Elle ne permet pas de distinguer ni les contributions des DTCs par classe, ni de mesurer les métaux associés à ces composés. Les atomes de soufre dans la structure des DTCs donnent la possibilité d'avoir une approche multi-techniques de leur dosage à la fois basé sur la spectrométrie de masse organique (ESI-MS/MS) ou inorganique (ICP-MS). Cette étude vise à développer une méthode fiable et exacte pour l'analyse par classe des DTCs dans les denrées végétales. La stratégie retenue repose sur leur détermination sélective par chromatographie d'interaction hydrophile (HILIC) couplée à la spectrométrie de masse organique et inorganique. Plusieurs conditions de colonne et de composition de phase mobile ont été testées afin d'obtenir une séparation des DTCs par classe mais également de les séparer des stabilisants couramment employés lors de la préparation de l'échantillon. Une attention particulière a été apportée à la rétention des diméthyl-DTCs pour minimiser à terme les effets matrices reportés dans la littérature. En outre, les concentrations en métaux et en soufre ont été mesurées pour chaque DTC individuellement afin de mettre en évidence les apports du couplage HILIC-ICP-MS. Les résultats de cette étude permettent d'envisager l'analyse des DTCs par classe dans les denrées végétales avec une approche originale et complémentaire basée sur le couplage de l'HILIC avec l'ESI-MS/MS et l'ICP-MS.

**Contact auteur : DIRTU Alin-Constantin / [alin.dirtu@anses.fr](mailto:alin.dirtu@anses.fr)**



## **P 5-6 : Développement d'une méthode de détermination des produits de transformation des dithiocarbamates dans les denrées alimentaires d'origine végétales**

DIRTU Alin-Constantin ; LAVISON-BOMPARD Gwenaëlle ; INTHAVONG Chanthadary ; DUCROCQ Antoine ; HAMRAOUI Meryem ; GUERIN Thierry ; JITARU Petru

*Université Paris-Est, Anses, Laboratoire de sécurité des aliments, Maisons-Alfort, France*

Les dithiocarbamates (DTCs) sont une famille de composés chimiques d'usage industriel relativement large : myxobactéricides dans l'industrie papetière, agents de protection du bois, accélérateurs de transformation dans l'industrie du caoutchouc, etc. Ces composés ont également un usage médical dans le traitement de l'alcoolisme chronique et du cancer. Dans l'industrie agro-alimentaire, les DTCs sont largement utilisés pour leurs propriétés antifongiques, leur large spectre d'utilisation et leur coût limité. Ils se dégradent en deux principaux produits de transformation selon leur structure chimique : éthylène-thiourée (ETU) et propylène-thiourée (PTU). Cette transformation est favorisée par l'humidité ou l'emploi de hautes températures (procédés de cuisson). Or, ces produits de transformation sont carcinogènes et l'ETU est un perturbateur endocrinien de classe 1. Dès lors, compte tenu de la faible stabilité des DTCs et des potentiels effets toxiques de leurs produits de transformation, le contrôle et la surveillance des denrées alimentaires vis-à-vis de ces substances permettrait une meilleure évaluation du risque sanitaire. L'objectif de cette étude est de développer une méthode sensible, exacte et robuste pour la mesure de l'ETU et du PTU dans les denrées alimentaires végétales en utilisant la chromatographie liquide en phase inverse (RP-HPLC) ou chromatographie d'interaction hydrophile (HILIC) en tandem avec la spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray (ESI-MS/MS) ainsi qu'avec la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (détection du soufre). L'étude propose également la mise au point d'une méthode de mesure en une seule injection des DTCs et leurs produits de transformation (ETU et PTU) par une approche multidimensionnelle sur la séparation (RP vs HILIC) et sur la détection (ESI-MS/MS et ICP-MS).

**Contact auteur : JITARU Petru** / [petru.jitaru@anses.fr](mailto:petru.jitaru@anses.fr)



# **ANALYSE DE SOLIDES ET COUPLAGES LASER**



## **P 6-1 : Détermination directe des espèces de soufre dans les charbons du programme d'échantillons premium d'Argonne par ETV-ICP-OES**

VOGT Daniela <sup>(1)</sup> ; VOGT Thomas <sup>(1)</sup> ; WÜSTKAMP Dirk <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> *Institut de chimie analytique, Freiberg, Allemagne*

<sup>(2)</sup> *SPECTRO A.I. GmbH, Kleve, Allemagne*

La détection de soufre dans les combustibles solides comme le charbon et la biomasse est pertinente pour l'industrie de la transformation, en raison de son impact négatif sur la performance du système. Selon les espèces soufrées (minéraux sulfatés, minéraux sulfurés - principalement la pyrite - et la matrice organique) présentes dans les ressources énergétiques, il forme des dépôts dégradant le transfert de chaleur au cours du processus ou conduit à la désactivation des catalyseurs et à la corrosion à haute température des matériaux. En plus des problèmes rencontrés pendant le traitement, la connaissance de la répartition du soufre dans le charbon et de ses impuretés minéralogiques et des produits de conversion séparés (pyrolyse ou cendres) est nécessaire pour déterminer la pertinence d'une stratégie particulière de traitement ou de nettoyage du charbon. Il y a une forte influence des différentes espèces de soufre sur le comportement d'encrassement dans la chaudière et l'efficacité de désulfuration, c'est pourquoi la teneur totale en soufre ne fournira pas suffisamment d'informations pour évaluer la pertinence d'une méthode spécifique. Par conséquent, la détermination quantitative des différentes espèces de soufre est impérative. La méthode traditionnelle est un processus d'extraction à plusieurs étapes. Cette procédure standardisée nécessite un équipement très complexe, un effort de préparation, prend beaucoup de temps et coûte cher. Par conséquent, une analyse du process rapide est exclue. Pour une meilleure compréhension de la libération de l'élément au cours de la conversion thermo-chimique, l'Institute of Analytical Chemistry explore l'applicabilité de la spéciation d'éléments dans les solides par ETV-ICP-OES. Ce travail fait partie du projet financé par le BMBF Centre allemand pour les ressources énergétiques (DER) en coopération avec l'industrie du charbon. La recherche présentée montre la possibilité d'une analyse qualitative et quantitative des espèces soufrées par la méthode d'échantillonnage solide rapide, économique et écologique - ETV-ICP-OES. Sur la base de la décomposition thermique contrôlée du charbon dans une atmosphère d'argon, il est possible de déterminer les différentes espèces de soufre en plus du soufre élémentaire dans les charbons. Pour l'attribution des pics obtenus à partir du signal d'émission transitoire de soufre, plusieurs techniques analytiques (microscopie à lumière réfléchie, microscopie électronique à balayage avec spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie et diffraction des rayons X) ont été utilisées. La méthode d'échantillonnage direct sur solide développée permet une bonne précision et a été appliquée pour déterminer les formes de soufre dans les charbons Argonne de qualité, à des niveaux variables. La méthode générée est rapide et rentable et convient bien à la caractérisation rapide des espèces soufrées dans le charbon. Il peut être automatisé dans une large mesure et s'applique aux analyses accompagnant le process.

**Contact auteur : GIRBAL laurent / laurent.girbal@ametec.com**