

Retour aux bases de la spectrométrie d'absorption atomique : Conseils et astuces pour la maintenance et l'analyse des instruments

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique instrumentale robuste pour l'analyse élémentaire qui peut fournir des résultats cohérents et précis à long terme avec quelques protocoles clés de maintenance et de vérification du système.



Auteur

Eric Vanclay,
Agilent Technologies, Inc.

Introduction

Les différentes itérations de la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) sont connues depuis longtemps comme des instruments indispensables à l'analyse élémentaire. Qu'il s'agisse d'une atomisation à flamme ou dans un four graphite, le système AAS est simple à utiliser et permet d'obtenir des résultats reproductibles, sensibles et exacts en temps voulu. Cependant, comme pour tous les types d'instruments de spectroscopie, un certain degré d'entretien est nécessaire pour garantir que les systèmes AAS conservent leurs performances analytiques. Quelques aspects fondamentaux de la maintenance d'AAS offrent des avantages très intéressants en termes de fonctionnement du système et de réduction des temps d'indisponibilité, notamment l'entretien du nébuliseur d'échantillons, la propreté des composants du système d'introduction d'échantillon, la préparation d'étalons analytiques précis, l'optimisation de la source lumineuse incidente et la vérification de la sensibilité analytique. Étant donné la plus grande prévalence de l'atomisation à flamme par rapport aux systèmes de fours graphite, le présent résumé se concentrera principalement sur le maintien des plateformes d'AAS à flamme, avec des recommandations applicables à tous les instruments d'AAS.

Méthodes pour la préservation des performances du nébuliseur

Le bon fonctionnement des nébuliseurs d'échantillons est essentiel pour le fonctionnement de l'AAS - les nébuliseurs bouchés peuvent être un problème courant. La solution d'échantillon résiduelle, si elle est laissée dans le capillaire d'échantillon du nébuliseur, peut se cristalliser et ainsi obstruer le nébuliseur. En outre, les bouchages peuvent également être causés par des particules non dissoutes dans les solutions d'échantillon, quelle que soit leur origine, y compris les sédiments, les précipités, la poussière ou même les peluches des lingettes utilisées dans le laboratoire. Du point de vue de l'efficacité de la maintenance, l'approche la plus simple consiste à prévenir les bouchages du nébuliseur, plutôt que de passer plus de temps à éliminer les bouchages lorsqu'ils se produisent. S'assurer que les lignes d'introduction des échantillons sont rincées avec une solution de blanc avant d'éteindre la flamme est une approche simple qui peut aider à prévenir les bouchages. Pour les échantillons qui contiennent des particules en suspension dans la solution, il peut être nécessaire de filtrer, de centrifuger ou de laisser les particules en suspension se déposer avant l'aspiration. Toutefois, si un nébuliseur se bouche, il est possible de déboucher. Cela nécessite un démontage complet du nébuliseur, suivi d'une sonication des composants dans une solution détergente, d'un rinçage à l'eau déionisée et d'un remontage avant de vérifier l'élimination du bouchage.

Parallèlement à ces approches de la manipulation des échantillons, certains paramètres du système et de la méthode AAS peuvent minimiser les bouchages tout en ajustant la sensibilité et la sélectivité en fonction des besoins de chaque application. Pour obtenir des performances optimales, il est recommandé d'installer des hélices de mélange dans la chambre de nébulisation, de positionner la bille d'impact pour une meilleure sensibilité et d'utiliser un capillaire d'introduction de l'échantillon de petit diamètre. Toutefois, ces composants de la méthode doivent être modifiés pour augmenter la sensibilité lors de l'aspiration d'échantillons à faible concentration nécessitant une sensibilité accrue, ou dans le cas de solutions à forte teneur en solides dissous totaux, la bille d'impact doit être ajustée plus près du nébuliseur pour minimiser l'impact des particules en suspension aspirées par le capillaire d'introduction de l'échantillon. En outre, à la fin de chaque journée, le système doit être soigneusement rincé par aspiration d'une solution de rinçage acide, la flamme étant toujours en fonctionnement, suivie d'un rinçage à l'eau de l'ensemble de la chambre de nébulisation.

Nettoyage du système d'introduction des échantillons

Pour minimiser davantage les temps d'indisponibilité et améliorer la durée de vie de l'instrument, une attention particulière doit être portée au maintien de la propreté du système d'introduction et d'atomisation de l'échantillon, notamment la chambre de nébulisation et les composants du brûleur. Pour nettoyer la chambre de nébulisation, il faut démonter le système et laver les composants dans une solution de détergent, puis les rincer et les sécher. Lors du remontage de la chambre de nébulisation, l'état physique de chaque composant doit être examiné. Les pièces de la chambre de nébulisation sont essentielles pour obtenir une sensibilité et un fonctionnement optimaux. Par conséquent, tout signe d'endommagement ou d'usure – comme des piqûres sur la surface de la bille d'impact en verre ou des entailles ou autres dommages sur les joints toriques – indique que ce composant est endommagé et doit être remplacé. Pour le brûleur utilisé avec l'AAS à flamme, la principale préoccupation concerne la propreté de la fente du brûleur. L'utilisation de flammes riches en combustible ou la mesure d'échantillons contenant des niveaux élevés de sels dissous peuvent créer une accumulation de dépôts sur le brûleur, ce qui peut réduire l'efficacité de l'atomisation et diminuer la sensibilité. Ce type de résidu peut être éliminé de la surface du brûleur en polissant l'intérieur et l'extérieur de la fente du brûleur à l'aide d'un produit de polissage recommandé pour le nettoyage du laiton. Il existe des bandes spéciales non métalliques de nettoyage des brûleurs qui peuvent être utilisées pour introduire le produit de polissage dans la fente du brûleur. Après avoir poli la fente du brûleur, rincez-le soigneusement à l'eau et laissez-le sécher avant de la remonter sur l'instrument.

Préparation précise des étalons analytiques

Comme toute corrélation entre les signaux d'AAS et la concentration du composé dépend de l'exactitude des données d'étalonnage, les résultats quantitatifs ne peuvent pas être plus précis que les solutions standard d'étalonnage que vous avez préparées. Les erreurs dans la quantification des composés peuvent se produire de nombreuses façons, notamment à cause de problèmes de préparation, de contamination ou liés à l'origine des échantillons. Outre le risque d'obtenir des résultats inexacts, l'utilisation d'étalons de référence inadéquats peut entraîner une perte de temps pour la résolution des anomalies, un temps d'indisponibilité excessif des instruments et la nécessité de préparer de nouveaux étalons et de réanalyser les échantillons. En outre, les erreurs dans la préparation des étalons peuvent même contribuer à la détérioration prématurée des composants des instruments, à l'échec des audits de contrôle de qualité et à la perte éventuelle d'accréditation ISO.

Toutefois, ces difficultés peuvent être surmontées par une sélection délibérée de matériaux de référence certifiés de haute qualité, tels que ceux fabriqués par Agilent, comme indiqué dans la figure 1. Les matériaux de référence certifiés d'Agilent sont produits dans un établissement certifié ISO Guide 34, certifié ISO 9001, en utilisant des composants bruts de haute pureté dans des solvants purifiés avec la pureté maximale disponible, généralement > 99,999 %. Ces conditions de fabrication irréprochables sont étayées par des tests d'assurance qualité qui utilisent le protocole de spectroscopie haute performance mis au point par le National Institute of Standards and Technology (NIST). Les matériaux de référence certifiés par Agilent sont certifiés ISO/CIE 17025 avec des certificats d'analyse indiquant les concentrations de plus de 68 impuretés à l'état de traces. De même, toutes les valeurs de concentration et d'incertitude des matériaux de référence certifiés

En outre, l'inefficacité des méthodes de préparation du composé dans le contexte de matrices complexes peut donner des échantillons dans lesquels le composé n'est que partiellement mis en solution.

Agilent sont directement traçables aux étalons de référence NIST SRM 3100 afin de garantir la plus grande exactitude et traçabilité. En outre, tous les matériaux de référence certifiés par Agilent sont conditionnés dans des conteneurs PTFE ou HDPE pré-nettoyés. Le soin méticuleux apporté par Agilent à la production de matériaux de référence certifiés se traduit par une durée de conservation prolongée, dont la plupart sont de 18 mois ou plus.

En plus de la sélection des matériaux de référence certifiés optimaux, les méthodes de manipulation des échantillons et les protocoles d'utilisation de mélanges étalon sont essentiels pour maintenir l'exactitude et la précision des matériaux certifiés jusqu'à leur utilisation finale. Les matériaux de référence utilisés ne doivent pas dépasser la date d'expiration indiquée, après laquelle la stabilité et la pureté du composé ne peuvent être garanties dans les limites certifiées par le fabricant. Les erreurs dues à la manipulation réelle des échantillons peuvent être minimisées en calibrant régulièrement les pipettes et en utilisant

La plus haute accréditation ISO	Fabriqué dans un établissement certifié ISO 9001 et ISO Guide 34 et certifié dans un laboratoire d'analyse certifié ISO 17025
Haute pureté	Fabriqué à partir de matières premières et de solvants de haute pureté dont les impuretés sont testées
Traçables au NIST	Certifié selon les protocoles de test ICP-OES haute performance du NIST Directement traçable aux SRM du NIST série 3100
Sans contamination	Conditionnement en bouteilles HDPE pré-nettoyées et de haute pureté Expédié dans des sacs en polyéthylène scellés
Longue durée de conservation	La plupart offrent une durée de conservation de 18 mois Soutenu par des études de stabilité à court et à long terme
Confirmation minutieuse	Analyse des impuretés à l'état de traces à l'aide de l'ICP-MS d'Agilent Concentration réelle indiquée sur le CoA pour un maximum de 68 impuretés à l'état de traces

Figure 1. Valeur des matériaux de référence certifiés d'Agilent.

des fioles jaugées de classe A, tandis que la contamination par les solvants peut être minimisée en utilisant de l'eau déionisée à 18 M Ω -cm ou des solvants organiques de haute pureté. Pendant le processus de dilution, les fortes dilutions lors de la fabrication d'étalons de faibles concentrations à partir d'une solution mère concentrée doivent être remplacées par des étapes de dilution en série jusqu'à ce que la concentration cible soit atteinte. Une fois dilués, les mélanges étalons à faible concentration ($\mu\text{g/L}$) doivent être refaits régulièrement pour s'assurer que la concentration soit connue et stockés dans des bols en plastique PFA ou FEP avec ajout d'acide pour stabiliser les analytes.

D'autres voies possibles de contamination et d'inexactitude des échantillons peuvent même se situer en dehors des matériaux et des contenants d'échantillons. Les composants en plastique tels que les embouts-pipettes jetables et les tubes à centrifugeuse avec une coloration ajoutée doivent être évités. Les agents colorants des produits en plastique peuvent être lixiviés dans une solution pendant la préparation ou le stockage des échantillons, cette voie étant souvent responsable de l'introduction d'impuretés de Cu, Fe, Zn et Cd. De même, les embouts-pipettes ne doivent jamais être insérés dans des solutions mères, surtout avec des acides. La contamination par particules peut également provenir de gants poudrés et de poussières en suspension dans l'air. Une perte de composé peut même être observée dans le cas de composés hautement volatils. En outre, l'inefficacité des méthodes de préparation d'un composé dans le contexte de matrices complexes peut donner des échantillons dans lesquels le composé n'est que partiellement mis en solution. L'utilisation de blancs de réactifs et de méthodes dans les lots d'échantillons, combinée au dopage des échantillons (pré et post-digestion) et à l'utilisation d'un matériau de référence standard d'une matrice similaire tout au long de votre processus de préparation des échantillons, sont autant de moyens précieux de noter les problèmes introduits par vos méthodes de préparation, mais aussi la contamination potentielle des réactifs et des récipients avec lesquels vous travaillez.

Conditions de fonctionnement et sensibilité du système AAS

Après avoir pris en compte les facteurs de confusion courants, le fonctionnement d'un système de AAS dans son ensemble doit être vérifié pour s'assurer qu'il est dans les conditions de fonctionnement optimales. Chaque composant de l'instrument doit être pris en compte pour garantir le fonctionnement optimal de l'ensemble du système, mais une attention particulière doit être accordée à la position du brûleur, du nébuliseur et des billes d'impact ainsi qu'à la composition de la flamme. L'alignement du brûleur doit être tel que la population maximale de composés provenant de l'atomiseur de flamme soit exposée au faisceau lumineux incident. Les cartes d'alignement du brûleur fournies avec les systèmes AAS Agilent comportent une région cible pour faciliter le positionnement optimal du brûleur. Lorsque le brûleur est en place et qu'un étalon est nébulisé au débit approprié de ~ 5 mL/min, optimisez l'emplacement du brûleur en ajustant la hauteur, la rotation et la position latérale tout en surveillant le signal de sortie maximal. De la même manière, la position de la bille d'impact peut être ajustée pour se rapprocher ou s'éloigner du nébuliseur afin de maximiser la sensibilité, en fonction du signal résultant pendant l'aspiration d'une solution étalon. Pour les systèmes de AAS utilisant un mélange gazeux acétylène/protoxyde d'azote pour l'atomiseur de flamme, il peut être nécessaire d'augmenter le débit d'acétylène jusqu'à 8 L/min pour obtenir une puissance de signal idéale. Ce rapport plus élevé d'acétylène est nécessaire pour obtenir la flamme « riche » (figure 2) qui est souhaitable pour les éléments plus réfractaires, qui nécessitent la flamme d'acétylène/protoxyde d'azote, tels que Al, Mo et Si.



Appauvrie
Débit d'acétylène réduit



En proportions stœchiométriques



Enrichie
Ajoutez de l'acétylène supplémentaire

Figure 2. Optimisation de la flamme de protoxyde d'azote/acétylène.

Sélection des lampes pour une performance optimale

Le choix approprié et l'optimisation des lampes à cathode creuse complètent les moyens d'améliorer les performances du l'AAS. Les lampes à cathode creuse produites par Agilent comprennent des variétés codées et non codées, les variantes codées comportant des broches supplémentaires sur la base pour l'identification automatisée de l'élément par les systèmes Agilent. Bien que les lampes à cathode creuse Agilent non codées ne permettent pas la reconnaissance automatique des éléments, ces lampes offrent le meilleur rapport qualité-prix et sont compatibles avec les systèmes AAS de la plupart des autres fabricants d'AAS (à l'exception de PerkinElmer - Agilent propose également une gamme de lampes spécifiques pour les instruments AAS PerkinElmer). Les lampes de plus forte intensité, comme la série de lampes UltraAA d'Agilent, sont bénéfiques pour l'analyse des traces en raison de la plus grande sensibilité aux composés et de la réduction des limites de détection résultant d'une plus grande émission de la source et d'un bruit de fond plus faible. L'avantage notable des lampes Agilent en termes de longévité, qui est de l'ordre de > 5 000 mAh pour les cathodes creuses conventionnelles et de > 8 000 mAh pour les lampes UltraAA, provient d'une approche de traitement exclusive visant à maximiser le remplissage de gaz et à maintenir une grande pureté du matériau. De même, les systèmes AAS équipés

de lampes à cathode creuse Agilent bénéficient de sources lumineuses stables et de spectres à faible bruit, ce qui permet d'obtenir des mesures cohérentes et précises. La stabilité à court et à long terme des lampes à cathode creuse Agilent donne confiance dans le comportement prévisible des lampes Agilent par rapport aux concurrents (Figure 3). De même, par rapport aux lampes moins coûteuses produites par d'autres fabricants, les lampes à cathode creuse Agilent offrent des gammes dynamiques très compétitives et des limites de détection inférieures, comme le montrent deux exemples d'éléments, le plomb et le cadmium (Figure 4).

Un autre aspect mal compris de la lampe à cathode creuse est le choix entre les lampes à un ou plusieurs éléments. Les lampes monoélément sont souvent choisies en fonction de l'idée que les lampes à plusieurs éléments ont une durée de vie plus courte et des performances analytiques réduites, mais les données d'utilisation réelles contredisent ces mythes. La large gamme de lampes multi-éléments proposées par Agilent – telles que les combinaisons Co/Mo/Pb/Zn, Cu/Zn, Na/K, Ag/Cd/Pb/Zn et Cr/Co/Cu/Fe/Mn/Ni - ont toutes une durée de vie supérieure à 7 500 mAh, soit une augmentation de 1,5 fois la durée de vie par rapport aux lampes conventionnelles à cathode creuse à élément unique. De même, les lampes multi-éléments offrent une sensibilité analytique et une précision de mesure comparables lorsqu'elles sont utilisées dans les conditions de fonctionnement recommandées, comme le montre la Figure 5.

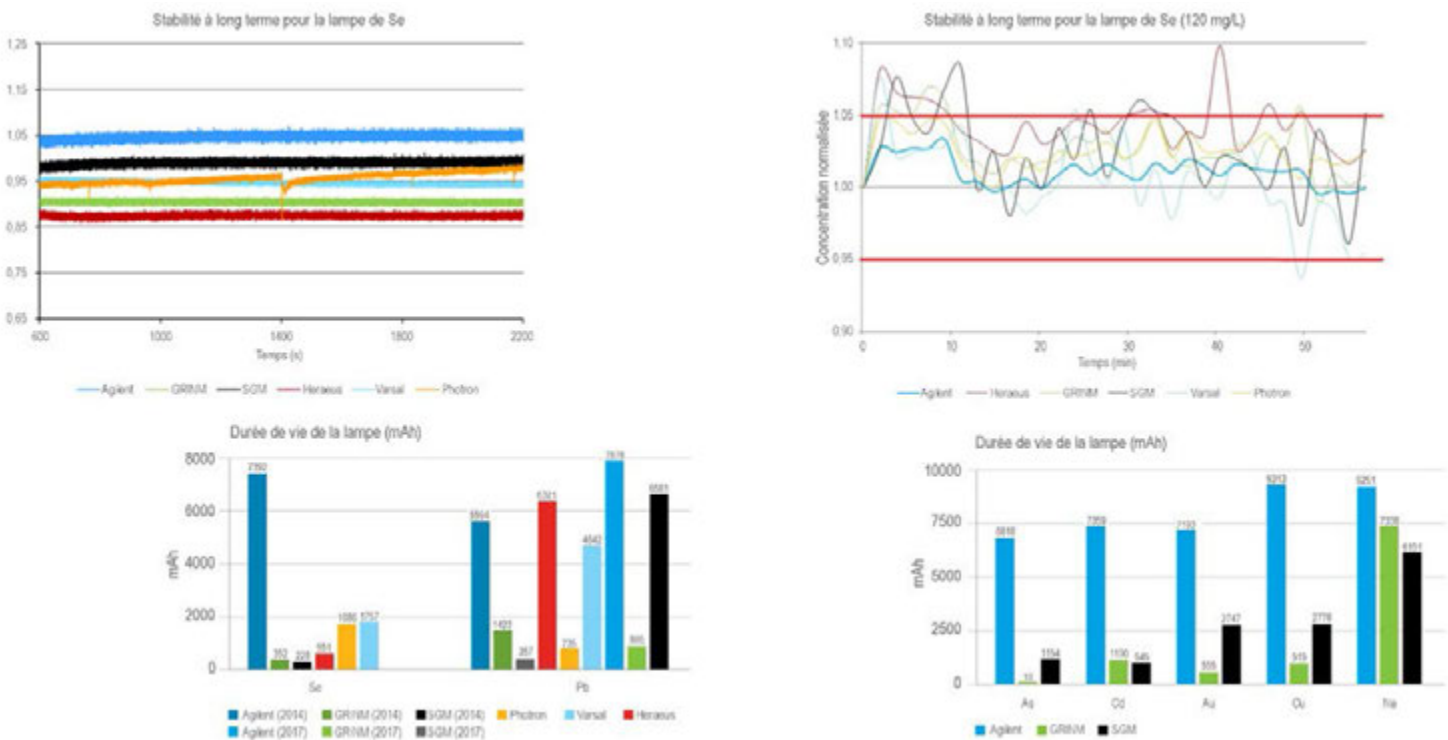


Figure 3. Performance des lampes HC d'Agilent. La stabilité à court terme a été mesurée après un temps de préchauffe de 10 minutes, et la stabilité à long terme a été déterminée par la lecture d'un étalon qui a donné un bon rapport S/B de façon répétée pendant une heure. La durée de vie de la lampe a été déterminée en faisant fonctionner la lampe en continu jusqu'à ce qu'elle tombe en panne.

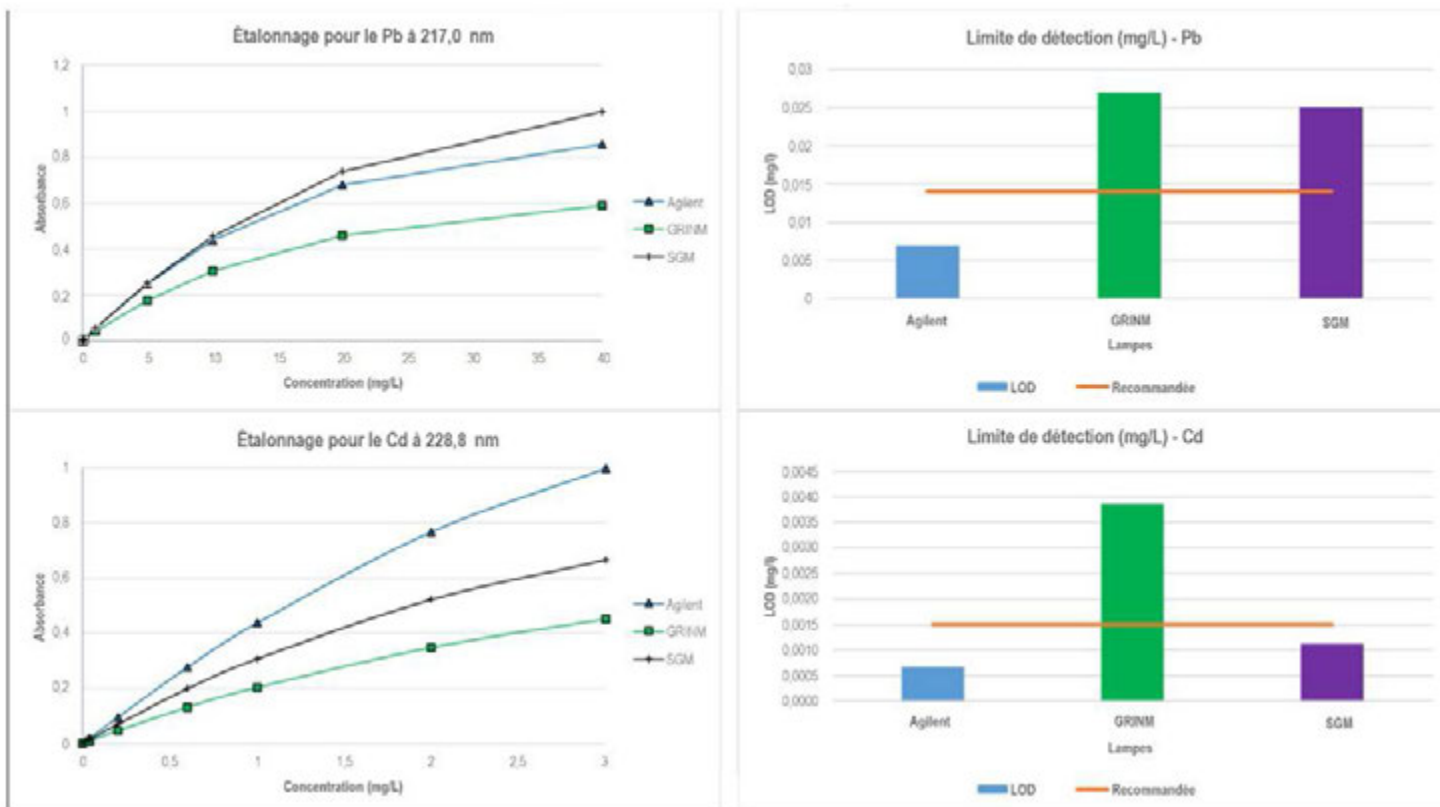


Figure 4. Performance des lampes HC d'Agilent. Comparaison des courbes d'étalonnage pour Pb et Cd. Les limites de détection de l'instrument (3 sigma) sont également indiquées.

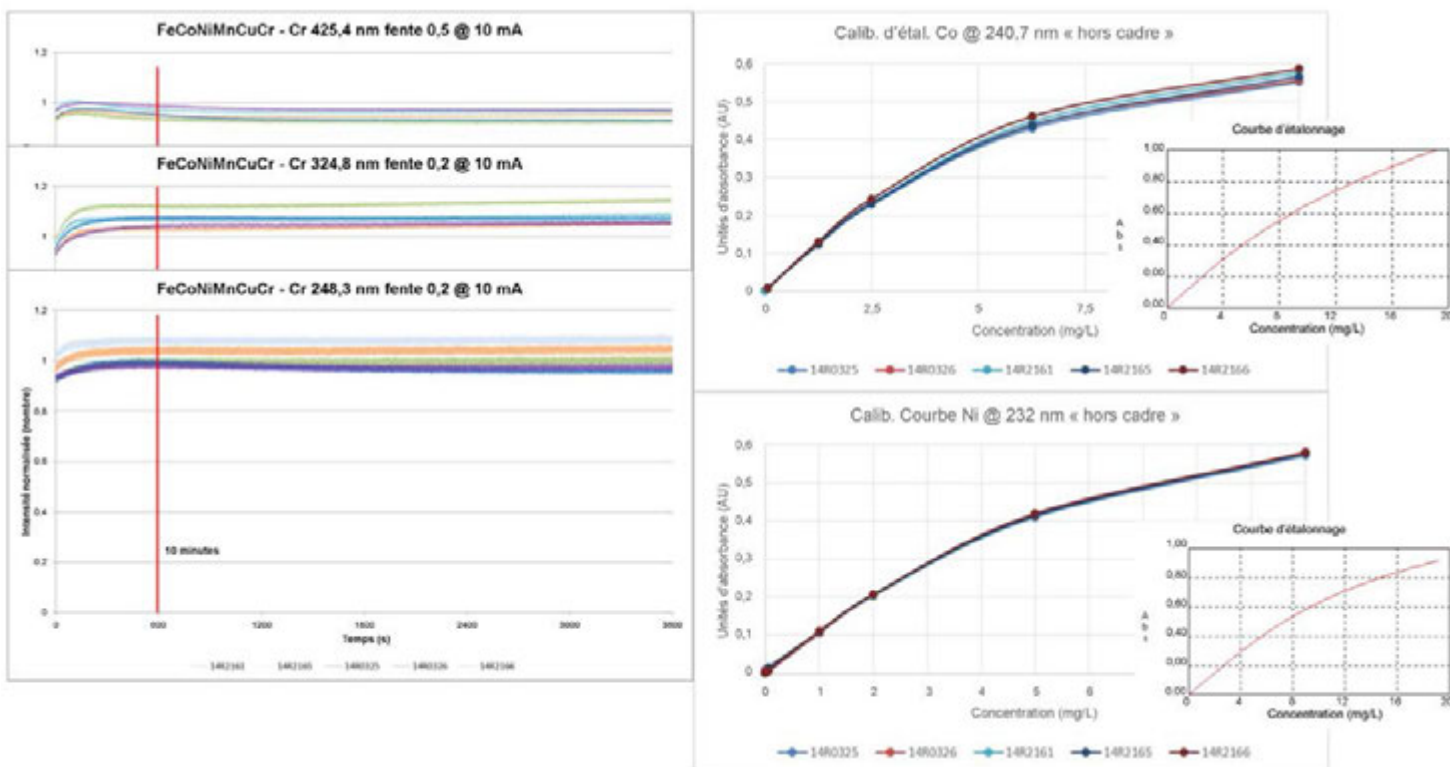


Figure 5. Lampes HC multi-éléments. La performance pour Co/Cu/Cr/Fe/Mn/Ni montre une bonne stabilité après un temps de préchauffe de 10 minutes et correspond à la performance attendue pour chaque élément comme indiqué dans le « livre de recettes » de la spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

Maximiser la performance des systèmes AAS pour fours graphite

Bien que l'atomisation à flamme soit le plus souvent rencontrée en AAS, une autre technique d'atomisation courante implique l'AAS à four graphite qui offre une meilleure sensibilité par rapport à l'AAS à flamme, et constitue le choix évident pour les applications d'analyse des métaux à l'état de traces utilisant l'AAS. Comme pour l'AAS à flamme, les systèmes de spectroscopie d'absorption atomique à four graphite bénéficient de la préparation de mélanges étalons précis fabriqués à partir de matériaux de référence certifiés ainsi que de l'optimisation de la lampe à cathode creuse. Toutefois, certains aspects de l'optimisation doivent être adaptés spécifiquement aux systèmes de four graphite, notamment les paramètres d'injection de l'échantillon, la programmation de la température du four et d'autres propriétés propres aux plateformes d'AAS à four graphite. Pour l'injection de l'échantillon dans le four graphite, la position de la tête du four doit être vérifiée comme étant appropriée pour faire passer le faisceau de la source lumineuse par le centre du tube en graphite. Pour ce faire, il faut aligner la lampe sans la tête du four, positionner la tête du four et révéifier l'alignement global. Le processus d'injection lui-même doit se dérouler à une profondeur soigneusement ajustée dans le four, l'embout du capillaire de distribution étant préalablement nettoyé à l'extérieur avec de l'isopropanol. Il est également recommandé d'acidifier la solution de rinçage utilisée dans le passeur automatique d'échantillons AAS pour four graphite avec dix gouttes d'acide nitrique et cinq gouttes d'un agent tensioactif approprié (tel que le Triton X-100) pour aider à nettoyer le capillaire de distribution entre les injections et améliorer les caractéristiques de distribution. En ce qui concerne le programme de température du four, l'optimisation passe d'abord par un ajustement des conditions de séchage des échantillons de manière à ce que la solution déposée sèche de manière uniforme et régulière sans bouillir. L'élimination de la matrice peut se faire pendant l'étape de décomposition, où la température de décomposition dépend de la matrice. L'objectif est d'éliminer la plus grande partie possible de la matrice tout en conservant le composé dans le tube en graphite. De plus, l'atomisation du composé doit se faire avec un chauffage rapide pour garantir un signal fort. Les températures optimales de décomposition et d'atomisation peuvent être déterminées automatiquement par l'assistant SRM, intégré au logiciel des instruments AAS Agilent à four graphite. L'assistant SRM utilise un modèle mathématique basé sur les résultats de 12 expériences pour déterminer les températures optimales de décomposition et d'atomisation pour la matrice spécifique des échantillons. Avant d'utiliser ces systèmes, le tube en graphite doit être conditionné afin d'éliminer toute contamination des surfaces éventuelle, de préparer le tube pour l'analyse et d'améliorer l'efficacité de l'atomisation en recouvrant l'intérieur du tube avec le modificateur sélectionné (si la méthode le prévoit). Cela garantit un fonctionnement efficace dès le début de l'analyse.

Conclusion

La spectroscopie d'absorption atomique à flamme et à four graphite est un système extrêmement sensible et précis, mais comme pour tout instrument, il est nécessaire de suivre des procédures d'entretien et d'optimisation spécifiques pour maintenir des performances optimales. L'introduction et la nébulisation des échantillons, la préparation précise des étalons analytiques, l'optimisation des paramètres opérationnels du système et le choix de la lampe à cathode creuse sont autant de domaines critiques à cibler pour l'entretien tout en minimisant les temps d'indisponibilité.

En savoir plus :
Centre de ressources de spectroscopie atomique Agilent
[explore.agilent.com/spectro-resource-hub](https://www.agilent.com/spectro-resource-hub)

www.agilent.com/chem

DE44413.8783449074

Ces informations peuvent être soumises à des modifications sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Imprimé aux États-Unis, le 2 septembre 2021
5994-3979FR

