

Chimia 44 (1990) 93–96
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Comparaison des limites de détection obtenues à l'aide d'un plasma HF (ICP) utilisé comme source de photons ou d'ions en analyse élémentaire

Emmanuelle Poussel et Jean Michel Mermet*

Introduction

Le plasma à couplage inductif (ICP) est largement utilisé comme source d'excitation en spectrométrie d'émission atomique. Son succès s'explique par de nombreux avantages:

- bonne efficacité d'atomisation due à la température élevée du plasma (> 5000 K) et au confinement de l'échantillon le long de l'axe,
- limites de détection dans la gamme 1–10 ng/ml,
- faibles interférences physicochimiques (effets de matrice, effets interéléments),
- grand nombre d'éléments déterminables.

Néanmoins l'ICP en émission connaît certaines limitations:

- limites de détection encore insuffisantes pour certains éléments, en particulier les éléments lourds,
- interférences spectrales pour certaines matrices riches en raies (U, W, Mo, terres rares, ...),
- quelques éléments difficilement déterminables (Cl, Br, O), les raies de résonance étant localisées en dessous de 150 nm.

A l'origine, un plasma, par définition, est avant tout une source d'ions et d'électrons. L'ICP du fait de sa bonne efficacité

d'atomisation et de l'énergie d'ionisation élevée de l'argon est également une très efficace source d'ionisation. Plus de la moitié de la classification périodique est ionisée à plus de 90% [1]. C'est pourquoi, dans les années 1980, un couplage ICP avec la spectrométrie de masse a été proposé [2] comme alternative à la spectrométrie d'émission. Parmi les avantages que l'on a retenus de ce couplage figurent les très basses limites de détection obtenues, du niveau de celles observées en absorption atomique avec four de graphite.

Nous nous proposons d'illustrer la comparaison des limites de détection obtenues en spectrométries d'émission et de masse et de justifier les améliorations observées avec le couplage spectrométrie de masse.

Concept de limites de détection

En supposant une distribution gaussienne du bruit du fond, on admet que le signal sera significativement différent du fond lorsque le rapport signal sur fond est au moins égal à trois fois l'écart type s du fond. La limite de détection c_L est alors calculée en utilisant la droite d'étalonnage avec l'hypothèse que celle-ci est linéaire jusqu'au voisinage de c_L . La limite de détection est reliée au signal S obtenue pour une concentration c .

$$c_L = 3 c s / S$$

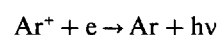
En spectrométrie d'émission, on préfère généralement l'exprimer en fonction de l'écart-type relatif $RSD(B)$ sur le fond B , égal à s/B .

$$c_L = 3 c RSD(B) / SBR$$

SBR étant le rapport signal sur fond. Il est évident que les deux formules sont strictement équivalentes. Comme l'écart-type relatif en émission est très souvent de l'ordre de 1%, cela revient à optimiser le rapport signal sur fond SBR pour améliorer les limites de détection.

Origine du fond et de son bruit

Toute amélioration de la limite de détection va être limitée par la présence d'un fond et surtout de ses fluctuations ou bruit. En spectrométrie d'émission, le fond dans le domaine de l'UV – visible est essentiellement dû au phénomène de recombinaison radiative [3]:



Ce fond passe par un maximum vers 450 nm. Il est très important à cause de la densité électronique élevée d'un tel plasma. Au niveau du détecteur (tube photomultiplicateur), les photons émis par le fond vont produire des électrons par l'intermédiaire de la photocathode (photoélectrons). Du fait de l'agitation thermique dans cette photocathode, des électrons sont également émis, même en l'absence de radiation (courant d'obscurité). L'ensemble de ces deux émissions est affectée de fluctuations correspondant au bruit de grenaille (shot noise). Ce bruit est un bruit blanc (c'est à dire que l'amplitude est indépendante de la fréquence). Par contre, l'amplitude est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité du signal. L'influence du bruit du courant d'obscurité sera d'autant plus importante que le signal du fond sera faible: domaine spectral dans l'UV (en dessous de 200 nm) et haute résolution correspondant à une faible bande passante du système dispersif.

Il est possible de diminuer les fluctuations au niveau de la lecture par augmentation du temps d'intégration, ce qui revient à augmenter la constante de temps du système. L'écart-type relatif s'améliore alors comme la racine carrée du temps d'intégration. On aura donc le même gain en passant de 0,1 s à 1 s que de 1 s à 10 s. On est donc très vite limité dans l'amélioration, les temps de mesure devenant rédhibitoires. D'autre part, pour des valeurs élevées du temps d'intégration, on ne peut plus négliger le bruit de scintillation (flicker noise), dû essentiellement au système de nébulisation. Typiquement des temps d'intégration entre 0,5 et 5 s sont utilisés pour la détermination des limites de détection. Les écarts-type couramment observés sur des systèmes commerciaux sont entre 0,7 et 2%.

Dans le cas de la spectrométrie de masse, il ne devrait pas y avoir de fond dû au plasma puisque les électrons ne sont pas reçus sur le détecteur. En fait, on est essentiellement limité par le bruit du détecteur, d'une part le courant d'obscurité, d'autre part le bruit produit par l'arrivée des photons. C'est pourquoi les installations com-

* Correspondence: Dr J. M. Mermet
Laboratoire des Sciences Analytiques
Bât. 308
Université Claude Bernard – Lyon I
F-69622 Villeurbanne Cedex

merciales fondées sur l'utilisation d'un filtre quadripolaire tentent d'éliminer l'arrivée de ces photons: dispositif d'arrêt des photons (photon stop) et détecteur hors-axe. L'utilisation d'une boîte de Bessel à la sortie de l'optique ionique permet d'arrêter la quasi totalité des photons mais introduit une sujétion supplémentaire dans la mesure où la transmission des ions est dépendante des réglages de la boîte.

Dans le cas d'un spectromètre de masse à double secteur, l'élimination des photons est très efficace à cause de la courbure naturelle du système.

Dans la mesure où le fond est très faible, le rapport signal sur fond *SBR* n'a plus grande signification et on préférera utiliser la première formule, c'est à dire évaluer l'écart-type du fond.

Signal

Il y a aussi une différence fondamentale entre les signaux obtenus en émission et en masse. En émission, jusqu'à présent, on isole une raie de l'élément parmi toutes les raies émises. Il y donc une perte d'information très importante, surtout dans le cas d'éléments ayant beaucoup de raies sensibles (ex. Ti). On peut la quantifier par la fonction de partition qui est la sommation du poids statistique sur tous les niveaux. De plus, les meilleurs résultats sont obtenus avec des raies ioniques. Pour les éléments où le spectre d'ions n'est pas observable (ex. As, B, ...), les résultats sont moins bons.

Dans le cas des ions, l'information est rassemblée dans un ou quelques pics, suivant la distribution isotopique de l'élément. Le signal permettra donc d'obtenir pratiquement la totalité de l'information disponible.

De la différence entre les signaux et le fond en émission et en masse, on va pouvoir déduire deux conséquences:

- d'une part, les limites de détection seront améliorées en spectrométrie de masse par augmentation du signal et diminution du fond et de son bruit,
- d'autre part, une meilleure homogénéité des limites de détection dans le cas de la détection des ions, les différences ne se trouvant qu'au niveau de l'efficacité d'ionisation, de la formation possible d'espèces moléculaires et de la composition isotopique. Il faudrait y ajouter la réponse en masse, qui devient de plus en plus plate sur les systèmes récents.

Le couplage ICP-spectrométrie de masse est donc la première technique permettant d'obtenir de très bonnes limites de détection sur le plus grand nombre d'éléments de la classification périodique.

Mode de détection

De façon traditionnelle, la détection en spectrométrie d'émission se fait générale-

ment à l'aide d'un tube photomultiplicateur et en mode analogique. Au bruit dû au courant d'obscurité, il faudra ajouter celui dû à l'émission des électrons secondaires au niveau des dynodes. De plus le mode analogique ne permet pas de distinguer les photoélectrons de ceux provenant du courant d'obscurité (moindre énergie pour ces derniers). L'avantage d'une telle détection est de présenter une grande dynamique. La présence d'auto-absorption sur une raie peut être palliée par le choix d'une raie beaucoup moins sensible (par exemple Mg II 279,0 nm à la place de Mg II 279,6 nm).

Dans le cas de la détection en ions, le mode de comptage est classiquement uti-

lisé. C'est une façon logique d'opérer, car on effectue ainsi de la statistique sur un phénomène qui reste statistique. Un comptage de 10⁵ c/s sera typiquement obtenu pour des concentrations de 1 mg/l. Le fond, sur un spectromètre à filtre quadripolaire, est compris entre 5 et 20 c/s suivant les systèmes. L'écart-type, théoriquement très faible, est en fait limité par la digitalisation du comptage. Walsh et Hutton [4] ont évalué quel était le gain apporté par le mode comptage sur le mode analogique (fig. 1). Le mode analogique donne des fonds dont l'équivalent en c/s est d'environ 200. Les limites de détection sont alors au niveau du ng/ml. Bien que permettant

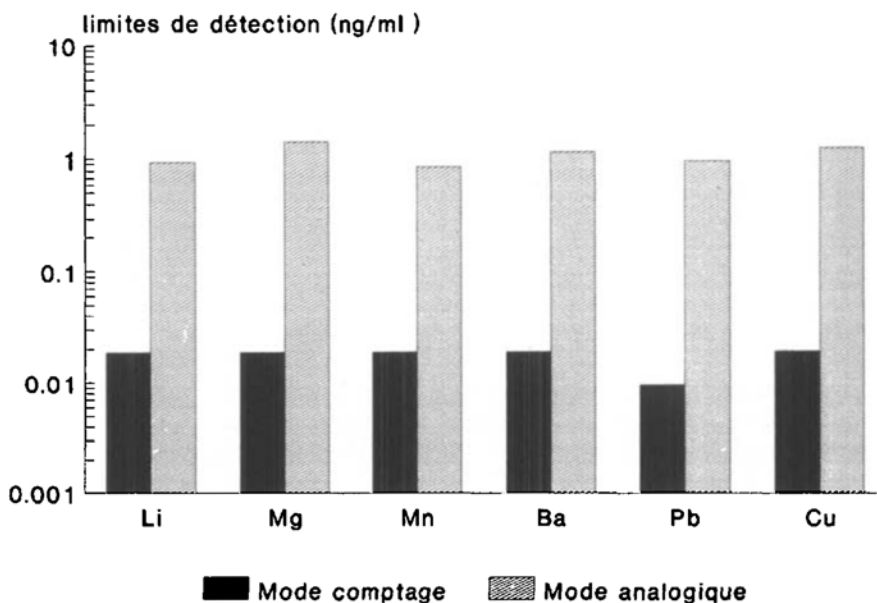


Fig. 1. Comparaison des modes comptage et analogique

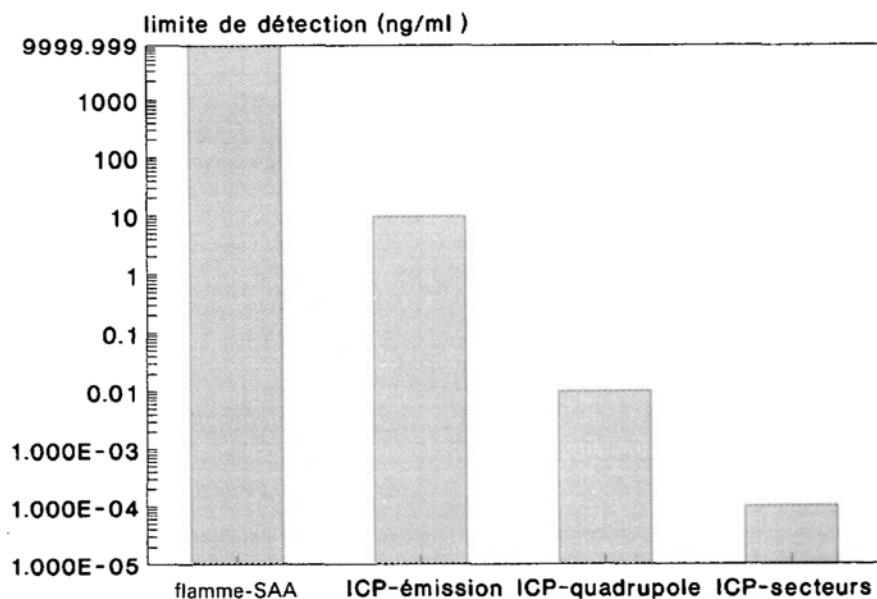


Fig. 2. Influence de la méthode sur la limite de détection de l'uranium

d'obtenir de très basses limites de détection, le mode comptage présente une limitation dans le domaine de la dynamique (environ 10^3). Pour les fortes concentrations, il sera nécessaire soit de passer en mode analogique, soit de dévier une partie des ions au niveau du filtre quadripolaire.

Types de spectromètre de masse

Tous les constructeurs (*Perkin-Elmer, VG, Nermag, Seiko, Shimadzu, Yokogawa*) proposent un montage avec filtre quadripolaire. Récemment, l'introduction d'un montage à double secteur (*VG*) a permis encore de diminuer le comptage au niveau du fond. Il semble que l'on arrive typiquement à 0,3 c/s, ce qui correspond à une amélioration de la limite de détection (*fig. 2*) par rapport à un filtre quadripolaire. Sur cette figure, on peut voir l'amélioration obtenue sur l'uranium en partant de la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme jusqu'au couplage ICP – double secteur. On a ainsi progressé d'un facteur 10^8 .

Comparaison des limites de détection entre spectrométrie d'émission et de masse

Si on range par classe les limites de détection obtenues sur différents systèmes commerciaux, aussi bien en émission qu'en masse, on voit (*fig. 3*) que la majorité des limites de détection pour le couplage ICP-masse se trouve entre 0,01 et 0,1 ng/ml. Seuls quelques éléments se trouvent au delà de 1 ng/ml, essentiellement parce que l'isotope le plus sensible ne peut être utilisé (Ca, Fe). Par contre, dans le cas de la spectrométrie d'émission, la majorité des limites de détection se trouve au dessus de 1 ng/ml. Seuls quelques éléments (Ca, Mg, Sr) se trouvent au niveau de la spectrométrie de masse. Il est indéniable qu'au niveau de la solution, les limites de détection sont améliorées au moins par un facteur 100 par rapport à l'émission.

On peut illustrer cette comparaison à l'aide de quelques exemples (*fig. 4*). Cela confirme l'avantage du couplage ICP-spectrométrie de masse. Si l'on fait une comparaison similaire avec les éléments sensibles en spectrométrie d'absorption atomique avec four de graphite (*fig. 5*), on voit que le couplage ICP-masse donne des résultats voisins. On peut encore trouver des éléments (Ag) donnant de meilleures limites de détection avec le four, avec la restriction que le four est monoélémentaire et ne permet pas de déterminer les éléments réfractaires. Notons que le phosphore est un élément qui ne donne pas satisfaction quel que soit la méthode utilisée.

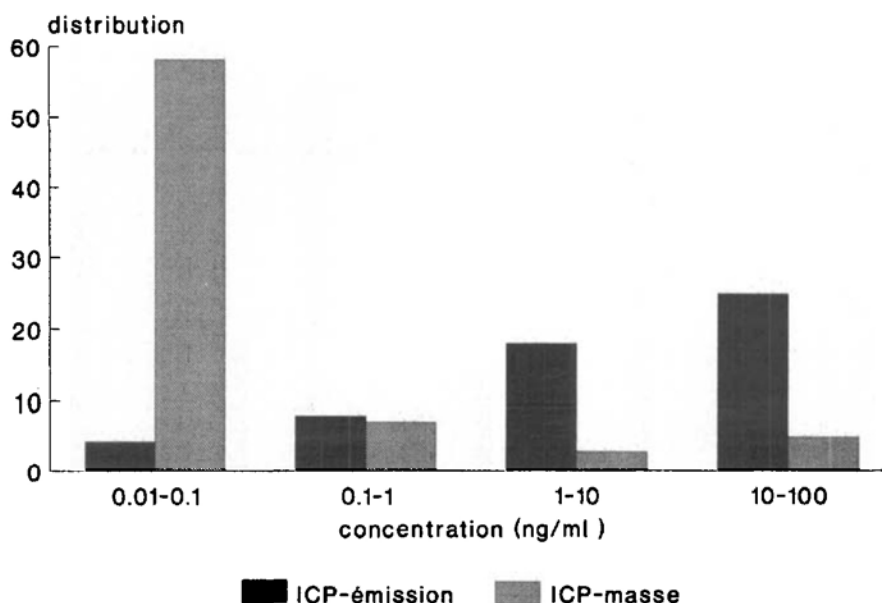


Fig. 3. Distribution des limites de détection (ng/ml)

Concentration en sel

Si les limites de détection obtenues en solutions sont très basses avec la spectrométrie de masse, il est nécessaire de relativiser ces résultats lorsque l'on est parti d'un solide. En effet, l'ICP en émission permet de travailler avec des concentrations pouvant atteindre 100 g/l. Par contre, sur les appareils existants en masse, il semble difficile de travailler de façon continue avec des concentrations supérieures à 1 g/l par suite du bouchage progressif du premier cône. Il faut donc que l'amélioration des limites de détection en solution soit supérieure à 100 pour avoir une amélioration similaire sur le solide. C'est donc une limitation sérieuse de la méthode.

Un moyen de résoudre ce problème est l'utilisation de systèmes d'introduction d'échantillons injectant des quantités limitées. On obtient des signaux transitoires, ce qui pose des problèmes en spectrométrie d'émission, soit que les logiciels ne soient pas encore adaptés à ce problème, soit qu'il soit nécessaire d'avoir un signal constant pour la recherche de pic (systèmes séquentiels). Par contre, en spectrométrie de masse, du fait de la possibilité d'acquisition rapide des spectres, il sera possible de travailler sur des signaux transitoires (de l'ordre de la seconde). Les deux systèmes les plus couramment utilisés sont l'injection de flux non segmentée (flow injection) [5-7] et la vaporisation électrothermique [8-13]. On pourra alors travailler avec des

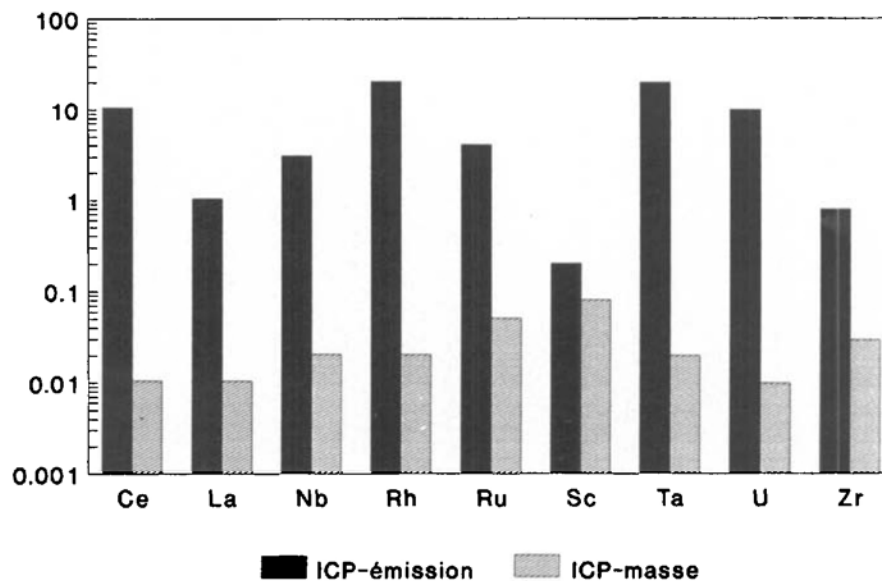


Fig. 4. Comparaison des limites de détection (ng/ml)

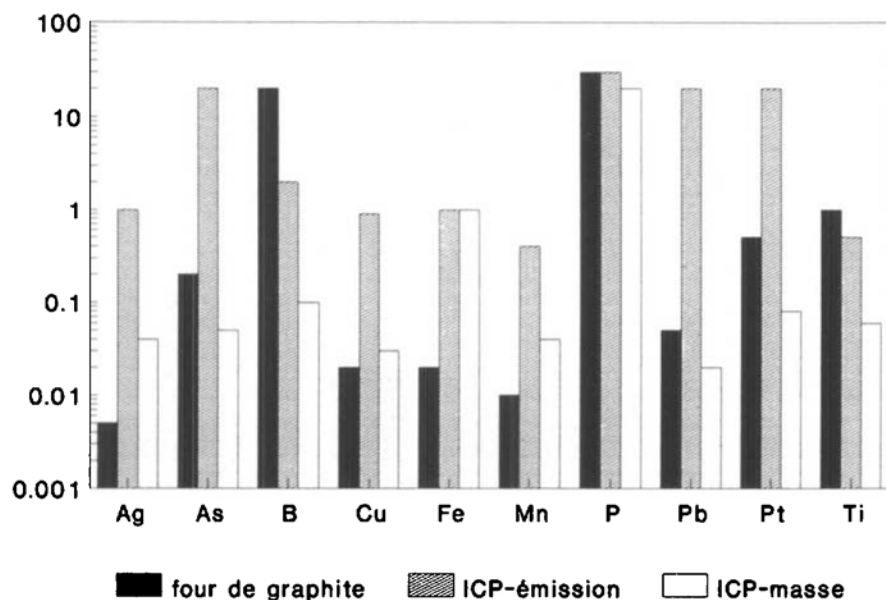


Fig. 5. Comparaison des limites de détection (ng/ml)

Reçu: 7 février 1990

concentrations beaucoup plus élevées, puisque le spectromètre de masse ne recevra l'échantillon que pendant un temps très limité. Cela explique, dans le cas du couplage ICP-masse, l'intérêt porté à ces deux méthodes, alors qu'elles étaient pratiquement restées au stade de la recherche en émission.

Introduction directe de solides

Une alternative à l'utilisation de solutions est l'injection de particules produites par ablation laser. Les systèmes commerciaux (étudiés pour le couplage ICP-masse) utilisent un laser Nd-YAG à 1064 nm. Les quantités ablatées par pulse dépendent du mode de fonctionnement du laser (déclenché ou relaxé). Le mode relaxé permet d'obtenir entre 200 et 500 µg par pulse en contraste avec le mode déclenché qui est de l'ordre de 10 ng. Les limites de détection obtenues en émission sont entre 1 et 50

ppm dans le solide. L'utilisation du couplage avec la masse permet de descendre en dessous du ppm [14] [15]. Il semble que ces limites pourraient être améliorées en augmentant la quantité de matière ablatée et le taux de répétition du laser.

Conclusions

Le couplage ICP-spectrométrie de masse permet une amélioration importante des limites de détection en solutions. Cela est principalement dû à un signal rassemblant plus d'information, à un fond (et ses fluctuations) beaucoup plus faible et au mode de détection par comptage. L'amélioration se situe généralement entre 100 et 1000. Dans le cas d'une mise en solution à partir d'un solide et d'une injection continue, il est difficile de retrouver une amélioration importante au niveau du solide, à cause de la concentration limitée acceptée par le spectromètre de masse. Il est alors néces-

saire d'utiliser une introduction d'échantillons limitée dans le temps, comme l'injection de flux non segmentée ou la vaporisation électrothermique, ce qui évite le bouchage et permet d'obtenir le plein potentiel de la méthode. Un autre avantage est de minimiser les effets de mémoire.

Il semble donc qu'avec le couplage ICP-masse, on dispose d'une méthode extrêmement sensible, et cela sur un très grand nombre d'éléments. L'introduction de systèmes à double secteur, l'amélioration apportée au niveau de la détection font que la principale limitation est à présent au niveau de la préparation d'échantillons, les problèmes de pertes ou de contamination devenant très critiques à ces niveaux de concentration. Cela est d'autant plus vrai que l'on cherche à déterminer un grand nombre d'éléments.

- [1] R. S. Houk, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 97 A.
- [2] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Fleisch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2283.
- [3] A. Batal, J. Jarosz, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B* **1981**, *36*, 983.
- [4] A. Walsh, R. C. Hutton, Abstracts 3rd Surrey Conference on Plasma Source Mass Spectrometry, Guildford, 16-19 juillet 1989.
- [5] J. J. Thompson, R. S. Houk, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2541.
- [6] D. Beauchemin, K. W. M. Siu, S. S. Berman, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2587.
- [7] J. R. Dean, L. Ebdon, H. M. Crews, R. C. Massey, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1988**, *3*, 349.
- [8] D. A. Wilson, G. H. Vickers, G. M. Hieftje, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1987**, *2*, 365.
- [9] C. J. Park, G. E. M. Hall, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1987**, *2*, 473.
- [10] C. J. Park, J. C. Van Loon, P. Arrowsmith, J. B. French, *Can. J. Spectrosc.* **1987**, *32*, 29.
- [11] D. C. Gregoire, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1988**, *3*, 309.
- [12] C. J. Park, G. E. M. Hall, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1988**, *3*, 355.
- [13] G. E. M. Hall, J. C. Pelchat, D. W. Boomer, M. Powell, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1988**, *3*, 791.
- [14] A. L. Gray, *Analyst* **1985**, *110*, 551.
- [15] P. Arrowsmith, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1437.