

Analyse par plasma haute fréquence

Le plasma comme source de photons et d'ions

Jacques Robin* professeur émérite, Christian Trassy* maître de conférence

Les générateurs de plasma induit par haute fréquence (*Inductively coupled Plasma, ICP*) à la pression atmosphérique se sont beaucoup développés depuis près de trente ans et sont utilisés avec profit en analyse élémentaire par spectroscopie d'émission ou par spectrométrie de masses. On peut évaluer à plus de 9 000 dans le monde et près de 500 en France le nombre d'installations vendues depuis l'apparition du premier appareillage commercial en 1975. C'est aujourd'hui une technique que l'on peut considérer comme classique et que plusieurs ouvrages [1-4] ou articles généraux [5-6] ont déjà décrite.

La présente mise au point a pour but de donner un aperçu général de la connaissance de ce type de plasma et de ses applications à l'analyse.

Spectroscopie et sources

La plupart du temps la spectroscopie évoque d'abord, pour un chimiste, un moyen non destructif de caractérisation des liaisons chimiques, donc d'analyse structurale ; éventuellement un moyen d'analyse quantitative fondé sur la mesure de l'intensité ou de l'absorbance d'un rayonnement propre à l'espèce considérée. Il s'agit là de spectroscopie moléculaire.

Si l'on veut faire l'analyse élémentaire d'un échantillon, il faut utiliser une des méthodes de la spectrométrie atomique.

En spectrométrie d'émission optique, on utilise directement les rayonnements visibles ou ultraviolets émis par les atomes excités dans une source spectroscopique dans laquelle on introduit l'échantillon à analyser. Un dispositif spectrométrique d'analyse des rayonnements et de mesure des intensités observées permet de remonter à la concentration de l'élément, à l'état atomique ou ionique, dans le volume observé dans le plasma (*figures 1 et 2*). En spectroscopie optique (par opposi-

tion à la spectroscopie de rayonnement X où les transitions électroniques concernent les couches profondes), ce sont les électrons des couches externes, ou électrons de valence, qui sont mis en jeu. Le rôle de la source est de créer des atomes libres ou des ions en rompant les liaisons chimiques. Il s'agit donc d'une méthode d'analyse destructive. Si on opérât par absorption, des atomes ou des ions dans l'état fondamental conviendraient. En spectroscopie d'émission, on a besoin d'atomes ou d'ions dans des états excités puisque c'est la désexcitation radiative qui va fournir le rayonnement servant à l'analyse.

En spectroscopie de masses, on observe tous les ions, qu'ils soient à l'état fondamental ou dans un état excité. C'est d'ailleurs cette spécificité de la spectroscopie de masses de prendre en compte la totalité des espèces ioniques qui explique la grande sensibilité obtenue avec une source plasma.

L'excitation et l'ionisation des éléments de l'échantillon sont produites par réaction avec les espèces énergétiques du plasma : électrons, atomes et ions. Le rendement de ce double processus, atomisation et excitation-ionisation, dépend beaucoup de la source et de la reproductibilité de ses conditions de fonctionnement ; l'un des paramètres les plus importants est le temps de séjour de l'échantillon dans le plasma qui conditionne les transferts d'énergie.

Finalement, pour une source donnée, la concentration X_i de l'élément à analyser i dans l'élément de volume dV observé dans la source est proportionnelle à sa concentration C_i dans l'échantillon de départ ; mais le coefficient de proportionnalité peut différer beaucoup d'une source à l'autre.

Du fait des hautes températures mises en jeu, entre 5 000 et

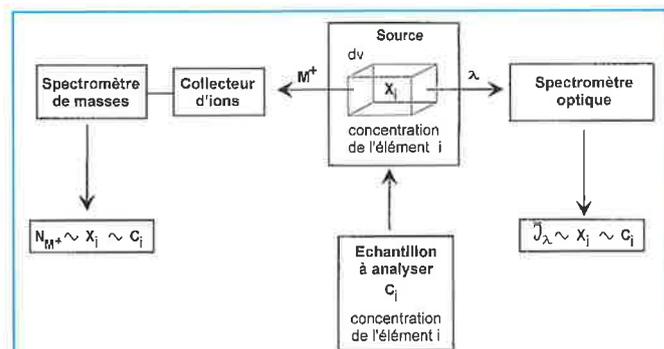


Figure 1 - Principe des analyses quantitatives par plasma (~ : proportionnel à).

* Laboratoire de physico-chimie industrielle, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, av. Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.43.83.83. Fax : 72.43.85.00.

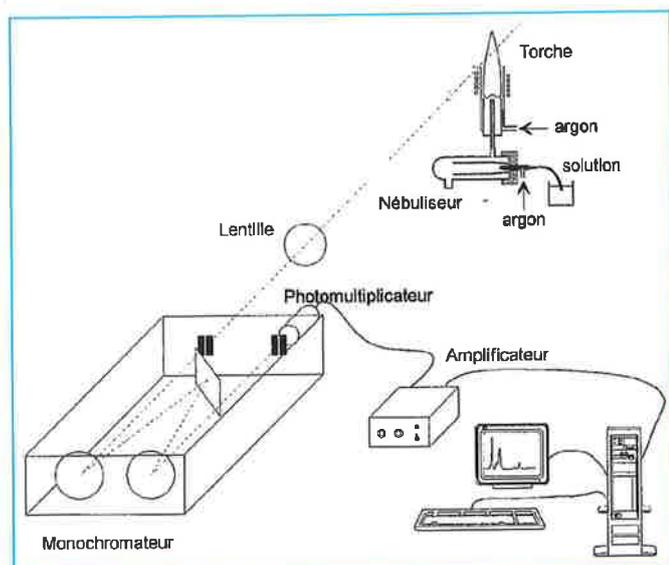


Figure 2 - Schéma de principe d'une installation d'analyse par plasma en spectrométrie d'émission.

9 000 K, le plasma induit par haute fréquence (ou plasma HF) constitue une excellente source à la fois de photons et d'ions. En spectrométrie optique, l'intensité I_λ émise à la longueur d'onde λ est proportionnelle à la concentration X_i .

En spectrométrie de masses (figure 3), un collecteur d'ions pénètre dans le plasma et permet de prélever une partie du gaz ; plusieurs orifices de faible diamètre placés en cascade et plusieurs étages de pompes permettent de passer de la pression atmosphérique du plasma à la pression réduite du spectromètre de masses. L'analyseur de masses le plus répandu est le filtre quadripolaire qui offre une résolution de l'ordre d'une unité de masse atomique. Le signal obtenu en sortie est proportionnel à la concentration d'ion X_i^+ dans le plasma

Le plasma HF

Un plasma est un gaz partiellement ou entièrement ionisé et macroscopiquement neutre ; c'est-à-dire qu'il comporte des charges positives et négatives en nombre égal. En laboratoire, on obtient un plasma, généralement, à partir d'une décharge électrique dans un gaz.

Mais le terme plasma peut recouvrir des réalités très différentes qui vont des réactions thermonucléaires au cœur des étoiles jusqu'aux aurores boréales en passant par les tubes fluorescents d'éclairage. Les paramètres physiques essentiels, d'ailleurs couplés entre eux, qui permettent de différencier les plasmas sont la pression et la densité énergétique (ou la température). Les plasmas thermiques, tels que ceux utilisés en analyse, sont des plasmas fonctionnant à la pression atmosphérique (ou à son voisinage) et dans lesquels on peut définir une température de l'ordre de 5 000 à 25 000 K suivant le type de source et la localisation dans la source. Il existe, en gros, trois principes de production : les arcs (transférés ou soufflés), les générateurs inductifs et les générateurs à couplage capacitif. Les puissances mises en jeu peuvent s'échelonner de quelques centaines de watts à plusieurs mégawatts.

En analyse, ce sont les générateurs inductifs de plasma d'argon d'une puissance de 1 à 2,5 kW et fonctionnant à 27 ou 40 MHz qui se sont imposés pour plusieurs raisons.

La raison du choix du mode inductif est l'absence de pollution par les électrodes : une bobine où circule le courant HF entoure un tube de silice parcouru par le gaz à ioniser. On peut ainsi obtenir un milieu de grande pureté, essentiel dans toute analyse de trace ou d'ultra-trace.

Le choix de la fréquence résulte d'un compromis entre plusieurs exigences. Les fréquences élevées favorisent le confinement des échantillons dans l'axe du plasma et diminuent le fond continu d'émission du plasma qui peut être perturbateur pour l'observation optique. Par contre, plus la fréquence augmente, plus la technologie des générateurs peut se révéler délicate et coûteuse.

Le choix de l'argon en tant que gaz plasmagène est d'abord dû au fait qu'il est le moins cher des gaz facilement ionisables : l'existence de niveaux métastables en facilite l'ionisation. L'air a été utilisé mais au prix d'un surcoût pour le générateur et d'une perte sur les performances analytiques ; par contre, l'éventuel problème de l'approvisionnement en gaz se trouve résolu.

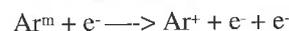
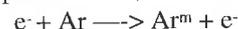
Le plasma est confiné dans une torche en verre de silice. Le rôle de cette torche est double : isoler le plasma de l'inducteur et assurer une distribution laminaire des gaz (figure 2).

Les flux laminaires sont indispensables pour éviter la dispersion de l'échantillon dans le volume du plasma et, donc, pour conserver une densité locale d'échantillon la plus élevée possible pour une même concentration initiale.

On utilise deux flux de gaz principaux : le flux d'alimentation destiné à la formation du plasma et le flux d'injection qui sert au transport de l'aérosol et l'introduit dans la zone axiale du plasma. Le plasma débouche à l'air libre à la partie supérieure de la torche.

Dans la très grande majorité des cas, on choisit de mettre l'échantillon en solution et de l'introduire dans le plasma sous forme d'aérosol par l'intermédiaire d'un ensemble de nébulisation (figures 2 et 3). Cette forme très divisée (les gouttes d'aérosol ont un diamètre de l'ordre de quelques μm au maximum) est indispensable pour avoir un transfert d'énergie efficace entre le plasma et l'échantillon, dont le temps de séjour dans le plasma est de l'ordre de 2 à 10 millisecondes (lié à la géométrie de la torche et au flux gazeux utilisés).

Un plasma HF et son inducteur constituent un transformateur : l'inducteur en est le primaire, le plasma constitue un secondaire à spire unique. C'est le champ HF qui accélère les électrons ; ceux-ci, par collision, excitent et ionisent l'argon :



où Ar^m désigne un niveau métastable de l'argon.

Ceci se passe dans la zone annulaire du plasma proche de l'inducteur, le champ électrique au centre est nul ; de-là vient l'importance du temps de séjour : il n'y a pas de transfert direct de l'énergie sur l'axe du plasma et les transferts avec la zone axiale, appelée canal central, sont essentiellement conductifs et dépendent du gradient de température et de la conductivité thermique du milieu.

L'échantillon pénètre dans l'axe du plasma à sa base. Les gouttelettes d'aérosol doivent d'abord être évaporées pour libérer les sels dissous, puis les sels en question doivent être volatilisés et dissociés. Cette étape nécessite un temps qui peut être évalué de l'ordre de quelques millisecondes, du même ordre de grandeur que le temps de séjour.

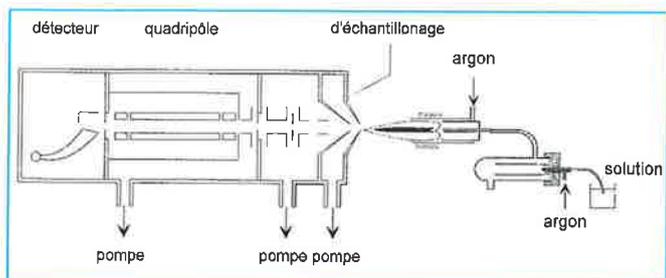


Figure 3 - Schéma de principe d'une installation d'analyse par plasma en spectrométrie de masses.

Les processus d'excitation et d'ionisation n'interviennent que lorsque la phase précédente est achevée ; généralement, l'échantillon est alors parvenu vers la sortie de l'inducteur et c'est là que se fait l'observation optique ou le prélèvement pour la spectrométrie de masses.

A la sortie de la torche, le contact avec l'atmosphère accélère l'extinction du plasma.

Capacités analytiques

Spectrométrie d'émission

Selon les énergies d'ionisation des éléments considérés, le plasma peut conduire soit à des états atomiques excités soit à des états ioniques excités. Il en résulte, en spectrométrie d'émission, que les choix des raies spectrales d'analyse, de leur domaine de longueur d'onde, et les limites de détection obtenues varient d'un élément à l'autre.

En général, ces limites de détection correspondent à des concentrations très faibles, de l'ordre de 0,1 à 150 µg/L en spectroscopie optique lorsqu'il n'y a pas d'interférences spectrales, parfois beaucoup moins en spectrométrie de masses (tableau I). Ces très faibles concentrations mettent l'accent sur les risques de pollution accidentelle lors de la préparation et de la manipulation des échantillons !

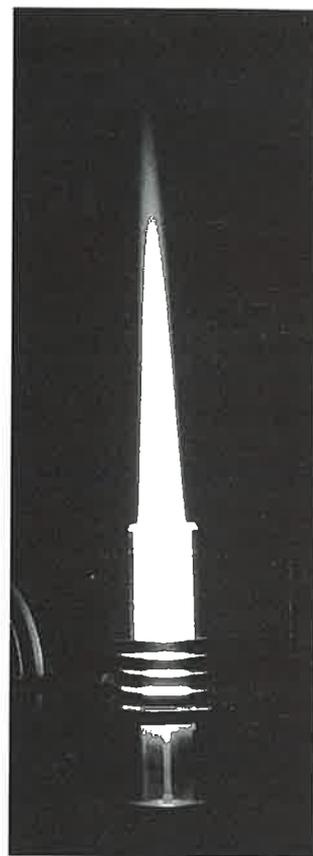
Pour des concentrations jusqu'à 10^4 à 10^5 fois la limite de détection, la relation intensité/concentration est généralement linéaire. Ceci rend très courante l'analyse multiélémentaire dans une même solution. L'étalonnage systématique est nécessaire ; il est réalisé en introduisant des solutions de concentration connue.

Finalement, l'analyse par plasma HF apparaît utilisable pour le dosage de près de 70 éléments, l'essentiel de la classification périodique à l'exception des éléments à potentiel d'ionisation supérieur au potentiel d'ionisation de l'argon (He, Ne, F) ou dont les raies sensibles sont situées dans l'ultraviolet moyen ou lointain (Cl, Br...), domaine de longueur d'onde non accessible aux spectromètres classiques. Les alcalins, qui sont pratiquement ionisés à 100 % dans le plasma, sont peu sensibles en comparaison des autres éléments : les raies ioniques ont une énergie d'excitation beaucoup trop élevée pour l'argon.

La précision de l'analyse, ou sa fiabilité, dépend non seulement du plasma proprement dit, mais aussi des traitements chimiques éventuels permettant de passer de l'échantillon à la solution à nébuliser. Suivant les concentrations des éléments à doser, la nature du milieu (matrice) ou le protocole mis en

œuvre, on pourra obtenir une fidélité globale de l'ordre de 1 à 2 %... ou bien pouvant excéder 50 % ! La précision est souvent obtenue au détriment du temps et du coût de l'analyse ; l'analyste est donc souvent amené à faire des choix susceptibles de mettre en cause la précision et la fiabilité du résultat final. S'il fallait annoncer un coût moyen d'analyse, il faudrait dire qu'un élément revient en moyenne entre 200 et 5 000 francs ; et, encore, ne s'agit-il là que d'une estimation faite sur des échantillons pas trop complexes.

L'une des limitations de la méthode apparaît liée aux interférences spectrales qui proviennent de la superposition des raies, plus ou moins élargies, des différents éléments en présence et peuvent dégrader considérablement les limites de détection. En effet, le plasma HF étant une source d'excitation très puissante, les spectres produits sont très riches en raies dont certaines ne sont pas répertoriées dans les tables. Ceci est particulièrement vrai pour les terres rares ou des éléments comme l'uranium : le spectre de l'uranium, en plasma HF, présente près de 3 000 raies, entre 300 et 400 nm, soit l'équivalent d'une vingtaine de raies dans l'intervalle du doublet jaune du sodium. La richesse de ces spectres constitue un obstacle très sérieux dans le cas de solutions chargées. L'exemple le plus caractéristique est celui des terres rares : bien que la limite de détection sur ces éléments soit très basse, de l'ordre du µg/L, il est à peu près impossible de doser à l'état de trace des impuretés d'une terre rare dans une autre terre rare. Les raies des différents éléments sont souvent superposées, même avec les spectromètres les plus résolvents, rendant très incertain tout dosage.



Plasma HF, 40 MHz, 1,5 kW utilisé en analyse spectro-chimique (avec injection d'un mélange de terres rares).

Spectrométrie de masses

Ces difficultés conduisirent, dans les années 80, au développement de la détection par spectrométrie de masses (ICP-MS) à la suite des travaux de Gray (1975). Les spectres obtenus sont beaucoup plus simples que les spectres optiques, puisqu'il n'y a qu'un pic par isotope. La principale difficulté technologique consiste à passer d'un plasma à pression atmosphérique avec une température de l'ordre de 6 000 K à la pression de 10^{-6} torr nécessaire au fonctionnement du spectromètre. Cela est obtenu en prélevant l'échantillon dans le plasma par un orifice de faible diamètre (< 0,5 mm) et en utilisant deux, voire trois étages de pompage. Le prix de l'installation est multiplié par un facteur 3 à 4, mais l'augmentation du pouvoir de détection est

parfois considérable : dans le cas des éléments peu sensibles en spectroscopie optique comme les métaux lourds, les terres rares ou les actinides, le gain peut dépasser souvent le facteur 100.

Simple dans le principe, cette technique de détection présente malgré tout des limitations sérieuses. On observe aussi en spectroscopie de masses des interférences spectrales ; elles ont deux origines principales : les isotopes et les ions moléculaires. En effet, malgré la haute température du plasma, il s'y forme des espèces moléculaires provenant des combinaisons des éléments que l'on introduit systématiquement : argon, oxygène et hydrogène provenant de l'eau de la solution, éventuellement azote et carbone dus à la diffusion de l'air ambiant dans le plasma. Cela conduit à la formation - en faible quantité, certes, mais suffisante pour être très gênante - d'espèces telles que N_2^+ , N_2H^+ , NO^+ , NOH^+ , O_2^+ , ArH^+ ... jusqu'à Ar_2^+ et Ar_2H^+ . Si on prend en compte le fait que chacun des éléments peut présenter plusieurs isotopes (l'argon lui-même en a trois de masses 36, 38 et 40), on voit que les spectres, en principe simples, peuvent l'être beaucoup moins dans la réalité.

En pratique, à moins d'utiliser un spectromètre à haute résolution, on doit considérer qu'en dessous de la masses 82 la spectrométrie de masse n'est que de peu d'utilité ; par contre elle est très performante dans le cas des terres rares ou des actinides (tableau I).

Évolution récente

Plusieurs tendances se manifestent ; une première, assez générale, est de chercher à généraliser la méthode à d'autres types d'échantillons que les liquides : milieux polyphasiques tels que les boues (slurries), solides variés ou gaz. L'introduction de l'échantillon dans le plasma ne pose souvent pas de problème insurmontable ; l'étalonnage, par contre, est souvent le talon d'Achille de ces techniques.

Si on prend l'exemple de l'ablation laser, l'aérosol obtenu lors de l'impact laser sur le solide est introduit sans difficulté dans le plasma ; le problème est de trouver un échantillon de composition connue permettant de produire un aérosol identique.

Récemment, la demande analytique s'est modifiée : les problèmes d'environnement ont mis l'accent sur les problèmes de spéciation (forme chimique sous laquelle se trouve l'élément à doser) et, à nouveau, sur les limites de détection. Il importe aujourd'hui de pouvoir détecter des polluants élémentaires à très faible concentration et, en outre, de préciser sous quelle forme chimique, ou au moins sous quel degré d'oxydation, ils se trouvent dans l'échantillon contrôlé. La toxicité d'éléments comme l'arsenic ou le chrome varie beaucoup d'une forme chimique à l'autre.

Les besoins de limites de détection plus basses peuvent trouver une réponse, onéreuse, par la spectrométrie de masses. Mais il existe une autre voie qui est le recours à des systèmes spécifiques d'introduction d'échantillons.

Les techniques électrothermiques (four) permettent, d'une part, d'opérer avec des quantités d'échantillon très faibles (de l'ordre de quelque dizaines de microlitres), mais aussi d'obtenir, sur les éléments suffisamment volatils, des améliorations considérables de limites de détection. Sauf à disposer d'un

Tableau I - Exemples de limites de détection (ng/ml).

Élément	Spectroscopie d'émission [3]	Spectroscopie de masse [8]
Li	0,3	0,1
B	3	0,4
Mg	0,15	0,7
Al	15	0,2
Cr	1,2	0,3
Mn	0,25	0,1
Co	1,5	0,01
Zn	0,5	0,2
Ge	12	0,02
As	20	0,04
Se	15	0,8
Ag	3	0,03
Cd	1	0,06
In	15	0,07
Te	40	0,09
La	3	0,05
Ce	30	0,05
W	30	0,05
Au	6	0,06
Hg	25	0,02
Pb	12	0,05
Th	10	0,02
U	50	0,03

appareillage optique simultané, ce gain se payera souvent de la perte du caractère multiélémentaire de la méthode.

La nébulisation ultrasonique permet d'obtenir des aérosols très denses et donc, en fait, d'introduire plus d'échantillon dans le plasma. S'il n'y a pas d'interférence gênante, les limites de détection peuvent être améliorées d'un ordre de grandeur. Ce type de développement permet de conserver les capacités d'analyse simultanée multiélémentaire.

On peut citer aussi des techniques particulières, comme la méthode des hydrures pour des éléments tels que As, Bi, Sb, Se, Pb, Ge, Sn ou la préconcentration en ligne sur colonnes échangeuses d'ions. Il s'agit de techniques relativement simples à mettre en œuvre ; cependant, elles doivent souvent être optimisées pour un cas analytique précis et, de ce fait, l'analyse par plasma perd un peu de son caractère général et multiélémentaire.

Le problème est de même nature dans le cas de l'utilisation du couplage de la chromatographie liquide avec le plasma. Le principe consiste à interposer une colonne chromatographique sur le circuit d'introduction de la solution dans le nébuliseur. La colonne effectue la séparation des constituants de l'échantillon. Le plasma joue, dans ce cas, le rôle d'un détecteur chromatographique. Ce couplage permet de répondre à certains problèmes de spéciation dans le cas de l'analyse élémentaire.

L'ensemble des techniques mixtes qui couplent en ligne une introduction d'échantillon relativement élaborée avec une installation d'analyse par plasma nécessite des compétences plus étendues pour leur mise en œuvre. Il faut, par ailleurs, effectuer une distinction entre des techniques d'usage relativement général, que l'on peut acquérir «clefs en main» comme la nébu-

lisation ultrasonique ou les générateurs d'hydrures, et les techniques de séparation ou de préconcentration qui vont exiger une mise au point spécifique pour chaque type de problème et donc une compétence chimique certaine de la part de l'utilisateur.

Références

- [1] Thompson M., Walsh J.N., *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Chapman and Hall, New York, **1983**.
- [2] Trassy C., Mermet J.M., *Les applications analytiques des plasmas HF*, Lavoisier, Paris, **1984**.
- [3] Boumans P.W.J.M., *Inductively Coupled Plasmas Emission Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, **1987**.
- [4] Montaser A., Golightly D.W., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH, New York, **1987**.
- [5] Mermet J.-M., Robin J., Trassy C., Excitation spectrographique. Plasmas induits par haute fréquence, *Techniques de l'Ingénieur*, **1988**, p. 2719.
- [6] Mermet J.-M., Les plasmas comme sources de photons et d'ions en analyse chimique : principe et mise en œuvre, *L'Actualité Chimique*, **1991**, 4, p. 279.
- [7] Amouroux J., Les procédés plasma et leur développement industriels, *L'Actualité Chimique*, **1994**, 3, p.5.
- [8] Date A.R., Gray A.L., Determination of trace elements in geological sample by inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Spectrochim Acta*, **1985**, 40 B, p. 115.



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CNRS Formation

au service de l'Entreprise

du 19 au 22 septembre 1994 à STRASBOURG (67)

**RMN haute résolution :
méthodes multi-impulsionnelles et RMN 2 D**

du 3 au 7 octobre 1994 à VILLEURBANNE (69)

Analyse quantitative de gaz par spectrométrie de masse

du 10 au 14 octobre 1994 à BONDY (93)

Spectrométrie d'absorption atomique. Initiation

du 24 au 28 octobre 1994 à SACLAY (91)

**Initiation aux méthodes nucléaires d'analyse élémentaires.
Application à la caractérisation des matériaux**

* Catalogue, programme et inscriptions :

CNRS Formation

1 place Aristide Briand- 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00