

## Tendances en spectrométries ICP-AES et ICP-MS

C. Pécheyran

Laboratoire de Chimie Bio-Inorganique et Environnement, CNRS EP 132, 2 avenue du Président Angot, Hélioparc, 64000 Pau, France

Cette année, la Pittcon s'est illustrée par l'apparition de nouveaux appareils sur le marché de l'instrumentation. De nouveaux ICPs proposant plutôt des améliorations des gammes précédentes que de réels bouleversements technologiques ont été présentés. En spectrométrie ICP-MS, l'introduction des ICP-MS « temps de vol » semble révolutionner ce domaine en pleine expansion.

### ICP-AES

La spectrométrie ICP-AES est maintenant une technologie en pleine maturité. Même si d'une manière générale les constructeurs n'ont pas présenté de véritable révolution technologique, ce secteur a témoigné d'un certain dynamisme. Ce dernier, probablement motivé en partie par le déclin de l'absorption atomique et la poussée des ICP-MS, s'est traduit par l'optimisation des gammes précédentes ainsi que par certaines innovations. Il en résulte des appareils de plus en plus conviviaux, plus stables et aux performances accrues.

Cette année Jobin Yvon-Horiba s'est sans nul doute distingué dans ce domaine en présentant deux nouveaux ICPs. Le premier, l'Ultima (Photo 1), est un ICP séquentiel à visée latérale haute résolution conçu sur la base du JY 238 ULTRACE. Il est équipé de deux détecteurs « haute dynamique » (HDD), comprenant deux photomultiplicateurs permettant de couvrir à eux seuls une gamme d'observation allant de 120 nm à 800 nm, avec une résolution inférieure à 5 pm. Le système HDD procure à l'appareil une gamme dynamique de plus de 10 ordres de grandeur. Ce système de détection est un nouveau brevet Jobin Yvon. Cet appareil est donc conçu pour l'analyse des halogènes et pour résoudre un grand nombre d'interférences spectrales apparaissant dans des matrices complexes. Il est par ailleurs doté du nouveau générateur à état solide à 40,68 MHz apportant des

améliorations en terme de limites de détection et de stabilité (un temps de préchauffage limité à une dizaine de minutes est désormais suffisant). Les limites de détections instrumentales sont inférieures à 50 ppb pour le chlore et à 2 ppb pour l'ensemble des éléments (à titre indicatif 1,5 ppb pour Pb, 0,09 ppb pour Cd) plaçant cet appareil en nette position d'avant garde par rapport aux autres instruments du marché. Signalons que cet appareil a fait parti des 20 nominés pour le Prix des Editeurs de la Pittcon 98. Nous notons que c'est le seul ICP-AES qui a été retenu pour la compétition et une touche de chauvinisme nous poussera à faire remarquer que c'est aussi le seul produit français. Le second appareil, est une version « benchtop » du PANORAMA avec la possibilité d'observation latérale ou axiale à prédéfinir à l'achat. Rien de nouveau sur cet ICP à détection simultanée qui s'appuie sur les performances reconnues de l'ancien système. Notons qu'en terme de limites de détection, la version à visée axiale, procure des résultats comparables à l'Ultima. Enfin, Jobin Yvon a présenté sa nouvelle interface informatique d'acquisition et de traitement de données pour l'ensemble de ses ICPs : le logiciel V5. Il permet dans un environnement Windows 95 le pilotage complet de l'appareil. Le

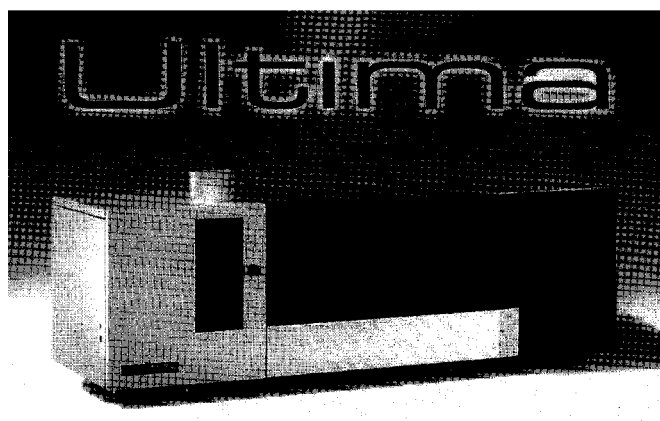


Photo 1. L'Ultima, le nouvel ICP-AES haute résolution (Jobin Yvon-Horiba).

logiciel est apparemment souple et convivial, avec notamment un assistant « intelligent » pour la création de méthode et l'analyse d'échantillons inconnus. Il englobe les précédents logiciels fonctionnant sous Windows tels que IMAGE Navigator qui deviennent ainsi des modules au sein du programme principal. Ce logiciel intègre également une option permettant l'acquisition des signaux transitoires pour des applications de spéciation qui sera disponible prochainement.

Spectro a également présenté deux appareils. Le SPECTROFLAME COMPACT ICP est un ICP en format « benchtop » combinant une détection simultanée et séquentielle. Cet appareil est doté de trois systèmes optiques : deux polychromateurs et un monochromateur. Il permet de couvrir une gamme spectrale allant de 120 nm à 800 nm, et dispose de 43 canaux analytiques. Le SPECTROFLAME M120 E/S ICP est une version améliorée du SPECTROFLAME M120 qui a été équipé d'un monochromateur permettant de mesurer les émissions UV des halogènes (« UV PLUS option »).

TJA a sorti le Trace Air. C'est un ICP simultané mis au point pour la détermination en continu des métaux et métalloïdes (Ba, Fe, Tl, Ni, Se, Sb, As, Be, Cd, Cr, Pb) en sortie de cheminée d'incinérateurs. L'air est directement prélevé dans la cheminée, acheminé en condition isocinétique jusqu'à l'appareil et introduit dans le plasma d'argon : les métaux et métalloïdes présents en phase gazeuse et sur les aérosols liquides et solides sont donc analysés. Les limites de détection sont de l'ordre de 1 microgramme par mètre cube. Cet appareil a été approuvé par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (EPA).

### ICP-MS

Les principaux constructeurs d'ICP-MS n'ont rien présenté de nouveau par rapport à l'an dernier. Perkin Elmer continue à diffuser l'Elan 6000, Varian l'UltraMass 700, Hewlett Packard le HP4500 avec cependant un logiciel d'exploitation qui fonctionne désormais sous Windows 95, Spectro le Spectromass 2000, Thermo Optek VG le PQ3, etc.

Les nouveautés ont été présentées par le groupe Thermo Optek avec tout d'abord le POEMS III (Photo 2) de Thermo Jarrell Ash. C'est une version qui, comme la génération précédente (POEMS II), combine une détection par spectrométrie d'émission et par spectrométrie de masse. Dans cette troisième génération, TJA a abandonné son système de quadropole hyperbolique qui semblait poser problème dans la version précédente, pour le remplacer par le système quadripolaire du PQ3 de VG. Les performances analytiques de cet appareil en spectrométrie de masse ont donc été nettement améliorées et sont similaires à celles du PQ3. La partie optique n'a pas subi de modifications notables. Il s'agit toujours d'un ICP simultané à visée latérale, équipé d'un détecteur à transfert de charge type CID avec 7144 pixels, couvrant une gamme spectrale allant de 165 nm à 800 nm, identique à l'IRIS. Contrairement à certains de ses concurrents, la détermination des halogènes en émission n'est donc pas possible avec ce système. Comme dans la version POEMS II, trois modes d'analyses peuvent être sélectionnés : émission ou masse, émission et masse en simultané, émission et éventuellement masse (seulement pour les élé-



Photo 2. Le POEMS III, la nouvelle génération d'ICP-MS/AES (Thermo Jarrell Ash - Thermo Optek).

ments devant être analysés à des teneurs non détectables en émission). La combinaison de ces deux systèmes lui procure une gamme dynamique extrêmement étendue allant jusqu'à 11 ordres de grandeurs. L'environnement Windows 95 lui procure un aspect convivial. Il en résulte un appareil apparemment très réussi qui peut prétendre rivaliser avec ces concurrents en ICP-AES et ICP-MS. Le prix ? Environ 1,5 MF.

Thermo Optek a d'autre part présenté sa nouvelle gamme d'ICP-MS haute résolution de VG, l'AXIOM (Photo 3). Il s'agit de la troisième génération d'ICP-MS haute résolution de ce constructeur. Les innovations dont témoigne cet instrument en font un appareil unique en son genre. Il existe en deux versions : Axiom SC (mono-collecteur) et Axiom MC (multi-collecteurs). L'Axiom SC est la version permettant de travailler spécifiquement en haute résolution. La géométrie de son secteur magnétique a cependant été conçue pour permettre des analyses en mode haute résolution et en mode multi-collection. C'est un appareil entièrement piloté par son logiciel d'exploitation. Il permet d'obtenir une résolution allant de 400 à 10 000 pour l'ensemble des éléments, ce qui en fait un outil de choix pour l'analyse dans des matrices complexes, dans la mesure où il permet de résoudre la plupart des interférences polyatomiques ou isobariques. Rappelons à titre d'exemple qu'une résolution de 2 500 est nécessaire pour résoudre l'interférence de  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  sur  $^{56}\text{Fe}^+$ , 8 000 pour résoudre  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  sur  $^{75}\text{As}^+$  et 9 700 pour résoudre  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  sur  $^{80}\text{Se}^+$ . VG annonce des limites de détection extrêmement basses (sub-ppb à ppq pour les métaux lourds, sub-ppq pour les actinides). L'Axiom MC est en fait une extension de l'Axiom SC. Il peut fonctionner en configuration simple collecteur pour les analyses en mode haute résolution, ou en configuration multi-collecteurs (en basse résolution) pour les analyses simultanées de rapports isotopiques. Le dispositif du multi-collecteurs reprend celui du VG Plasma 54. Cet appareil combine donc deux instruments en un seul. Notons également que des efforts importants ont été portés sur la réduction de l'encombrement spatial de l'enchaînement plasma/transfert optique/secteur

magnétique : c'est un appareil très compact qui a donc été présenté.

Finnigan Mat n'a pas présenté de nouveaux instruments, mais un dispositif ingénieux (« l'option CD ») qui s'adapte sur son ICP-MS haute résolution (l'ELEMENT), et exaltant la sensibilité générale de l'appareil de plus d'un facteur 10. Le corps de torche de l'ELEMENT a été modifié : une électrode cylindrique en platine reliée à la masse est insérée entre les spires d'induction et la torche. Ceci permet d'éviter les couplages capacitifs des spires vers l'ICP. Le plasma est ainsi entretenu par un couplage purement inductif et les décharges secondaires entre le plasma et le cône échantillonneur sont donc éliminées. La dispersion de l'énergie cinétique du faisceau d'ions s'en trouve réduite, assurant ainsi une meilleure focalisation (et donc une meilleure transmission) de ce dernier dans le spectromètre. En condition de plasma froid, ce système donne également des résultats tout à fait intéressants en terme de sensibilité.

### Ciel dégagé pour les temps de vol

Cette année la Pittcon aura été marquée par la présentation de deux ICP-MS « temps de vol », l'un par GBC (l'OPTIMASS 800 - Photo 4), l'autre par LECO (le RENAISSANCE - Photo 5). Ces appareils sont basés sur un nouveau concept de spectrométrie de masse fondamentalement différent de la filtration quadripolaire ou par secteur magnétique. Les ions formés dans le plasma sont refocalisés par un système d'optique ionique puis extraits par impulsion pour être acheminés jusqu'au détecteur. L'extraction des ions est réalisée au moyen de plaques répulsives et peut s'opérer soit dans l'axe du plasma (extraction axiale, type RENAISSANCE) soit perpendiculairement à l'axe (extraction orthogonale, type OPTIMASS 800). La discrimination entre les différents ions repose sur le fait que le temps mis par un ion pour parvenir au détecteur est proportionnel au carré de sa masse. Dans ces conditions, la durée d'un cycle d'extraction est conditionnée par les isotopes les plus lourds. Ce système se caractérise par une transmission très efficace des ions. L'un des principaux avantages de ce système réside dans la possibilité d'effectuer un nombre impressionnant de cycles par unité de temps. Les deux constructeurs annoncent typiquement une acquisition de 30 000 spectres de masse par seconde. Ceci en fait donc a priori un outil de choix pour l'acquisition de signaux transitoires avec des prédispositions évidentes pour des couplages de spéciation (GC/ICP-MS ou HPLC/ICP-MS) ou d'ablation laser. Le second pôle d'intérêt de ce type d'appareil repose sur la détermination quasi simultanée des ions qui permet d'obtenir une précision extrême sur les rapports isotopiques. A titre d'exemple, l'écart type relatif sur les rapports isotopiques est typiquement inférieur à 0,1 % pour l'OPTIMASS 800. La résolution en masse (environ 1 600 - 1 800) est nettement plus élevée que celle des ICP-MS quadripolaires mais demeure insuffisante pour séparer les pics de  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  et  $^{56}\text{Fe}^+$  (voir plus haut). En ce qui concerne les limites de détection instrumentales, les deux constructeurs annoncent des résultats voisins de ceux obtenus en ICP-MS quadripolaire. Aux cours des exposés sur le sujet, GBC a notamment précisé l'importance de l'élimination de certains ions majoritaires ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ , etc) qui peuvent réduire substantiellement la durée de vie du détecteur. Un arrangement de



Photo 3. L'AXIOM, le premier ICP-MS haute résolution et multi-collection du marché (VG - Thermo Optek).



Photo 4. L'OPTIMASS 800, l'ICP-MS temps de vol (extraction orthogonale) (GBC).

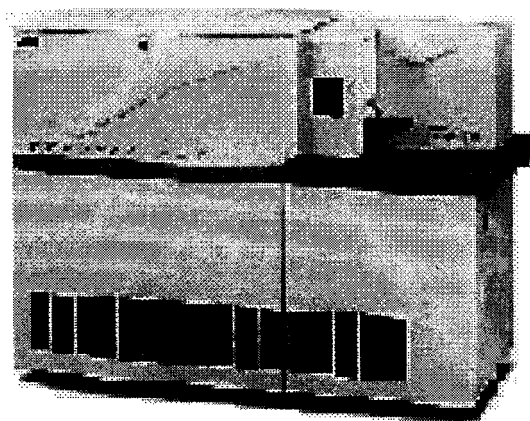


Photo 5. Le RENAISSANCE, l'ICP-MS temps de vol à extraction axiale (LECO).

plaques miniatures de déflexion, soumises à une tension pulsée au moment du passage des entités indésirables, permet de les écarter du faisceau d'ions.

L'apparition de ces deux appareils donne sans conteste un nouvel élan à la spectrométrie de masse ICP. Ce n'est pas le fruit du hasard si les deux appareils présentés ont été nominés pour le Prix des Éditeurs de la Pittcon 98. Tout laisse penser que ce type d'instruments va encourager le développement de couplages de spéciation et orienter le marché analytique vers de nouveaux horizons. Enfin ces appareils se posent en position de force pour les analyses de

rapports isotopiques et risquent dans ce domaine de concurrencer sérieusement les systèmes haute résolution ou multi-collecteurs de certains constructeurs. Cette technologie est cependant très récente et demande donc encore à faire ses preuves. La prochaine Pittcon devrait nous éclairer davantage sur ses potentialités ainsi que sur la réalité de l'engouement attendu, ou tout du moins espéré pour ces appareils.

---