



## Cours ICP-MS

Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif  
*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*

Partie 4: Applications

**Laëtitia KASPRZAK** ([laetitia.kasprzak@cea.fr](mailto:laetitia.kasprzak@cea.fr))

**DES, ISAS, Département de Recherche sur les Matériaux et la Physico-Chimie**  
pour les énergies bas carbone,

**CEA, Université Paris-Saclay**, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

Nantes, le 01 Mars 2024



# PLAN DU COURS - PARTIE 4

1. ICP-QQQ
2. Mesures isotopiques
3. Études de spéciation

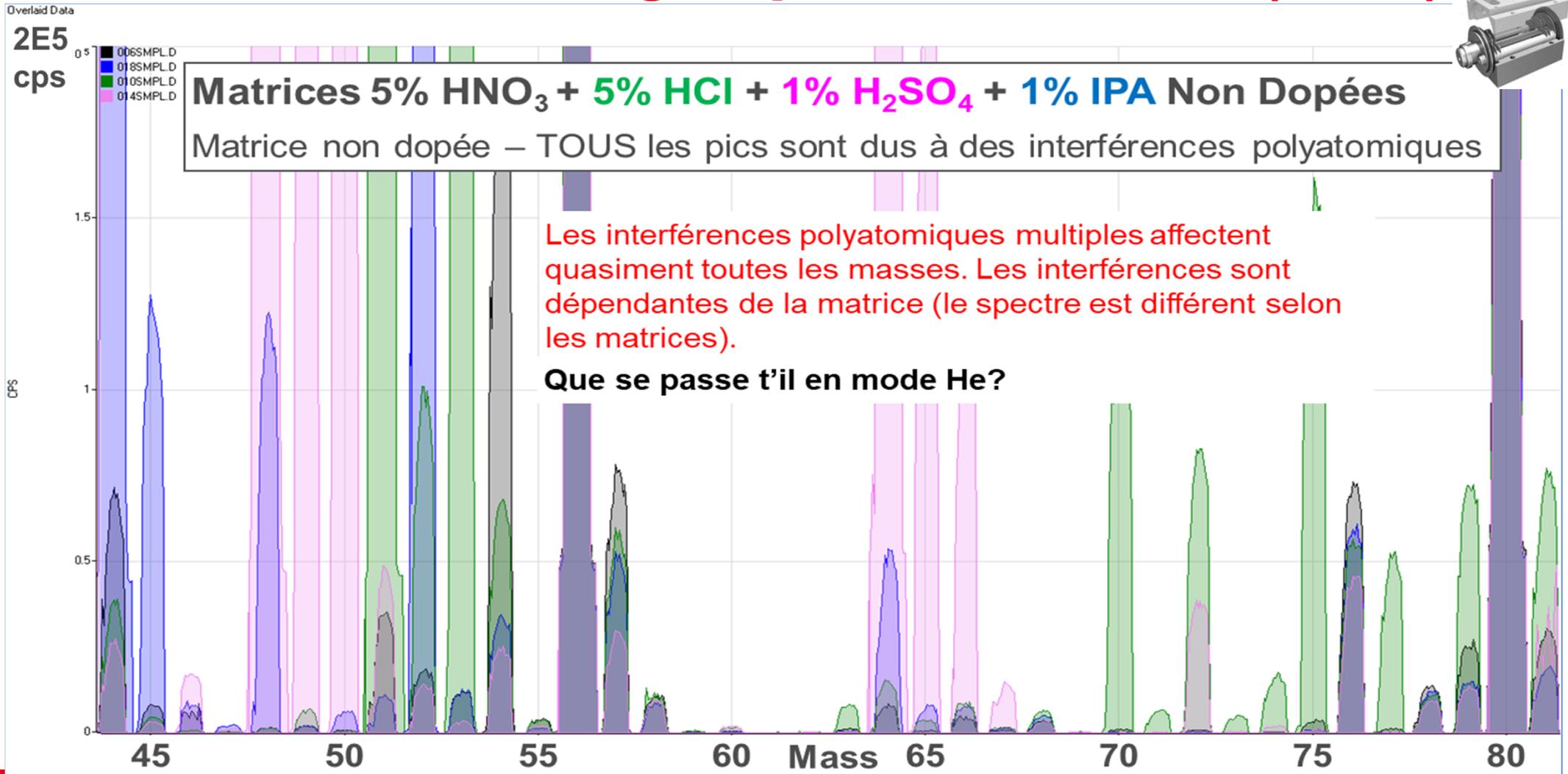




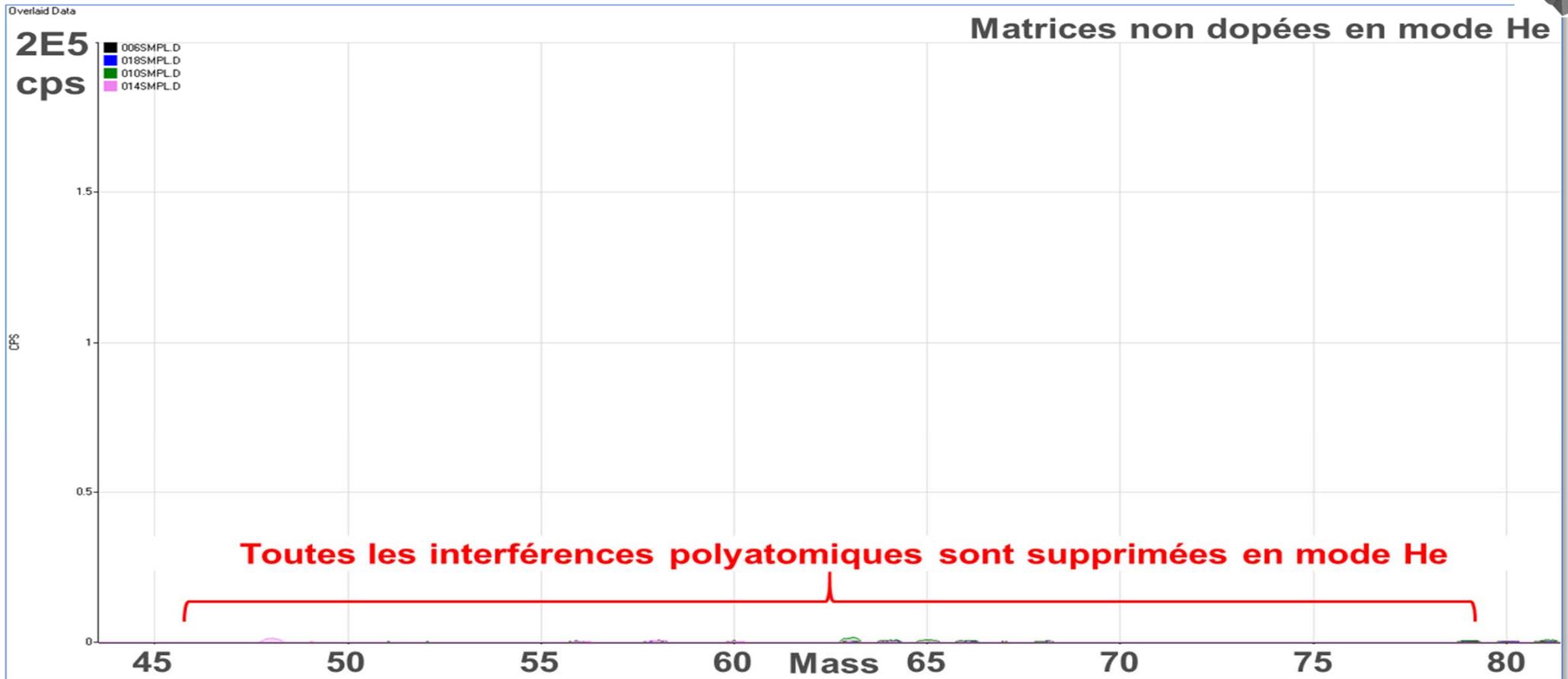
# 1 ■ ICP-QQQ

Agilent 8900

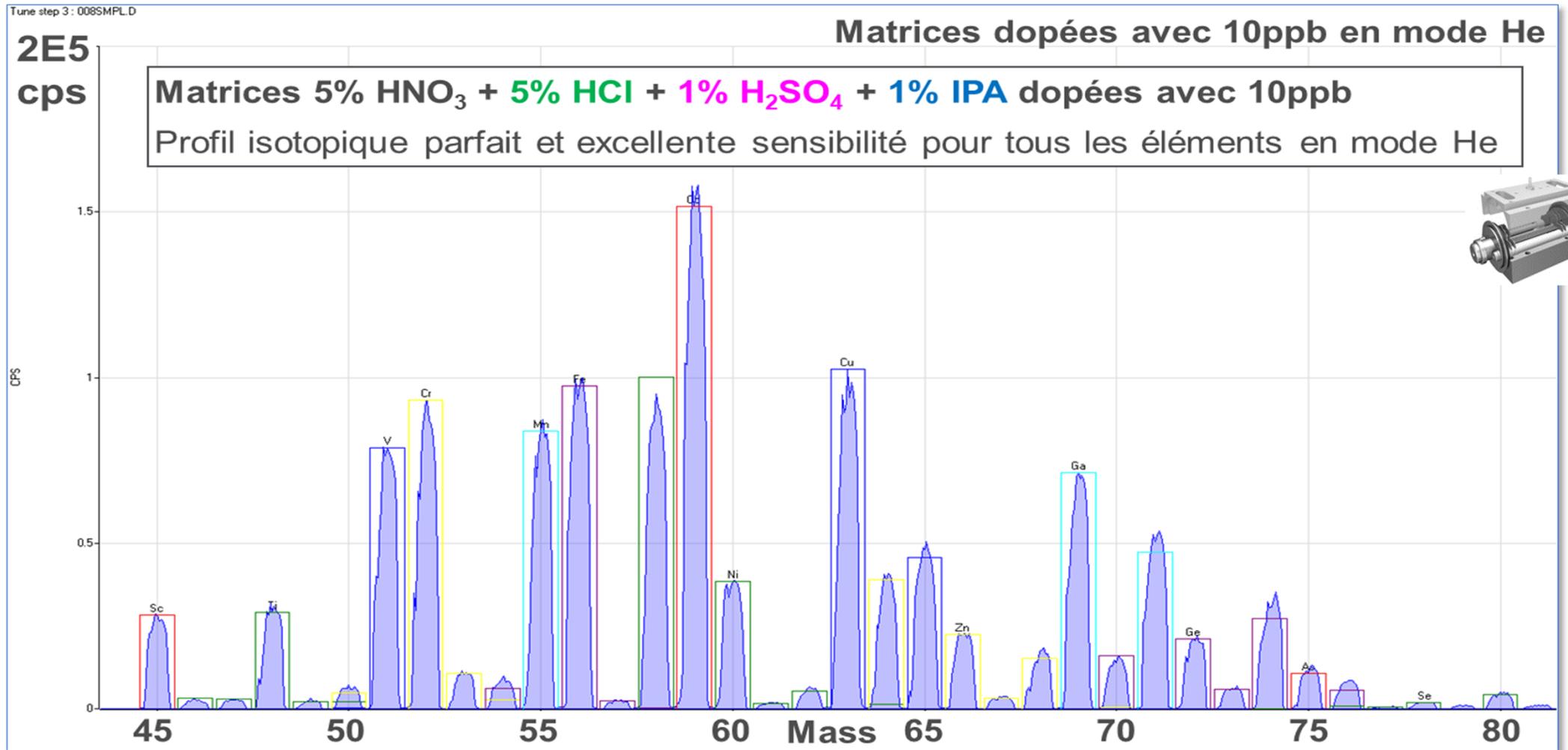
# Matrices acides et organique - Mode NoGas (ORS\*)



# Matrices acides et organique - Mode He (ORS<sup>\*</sup>)



# Matrices acides et organique - Mode He (ORS<sup>\*</sup>)





## Mode de réaction - Exemple H<sub>2</sub>

### Transfert de charge

Ar<sup>+</sup> (40amu)

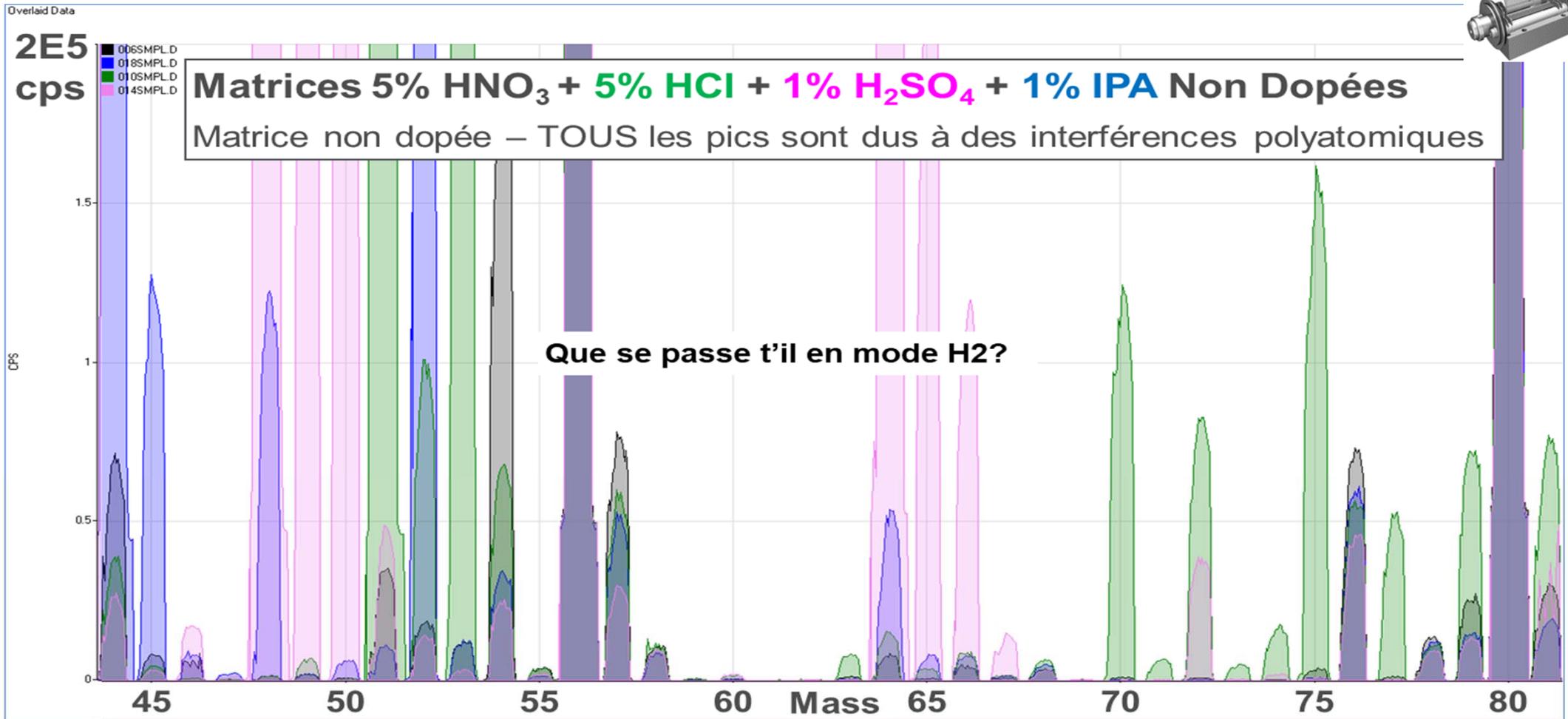
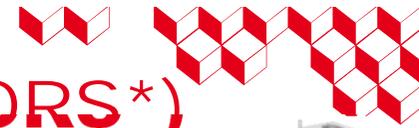


### Transfert de masse

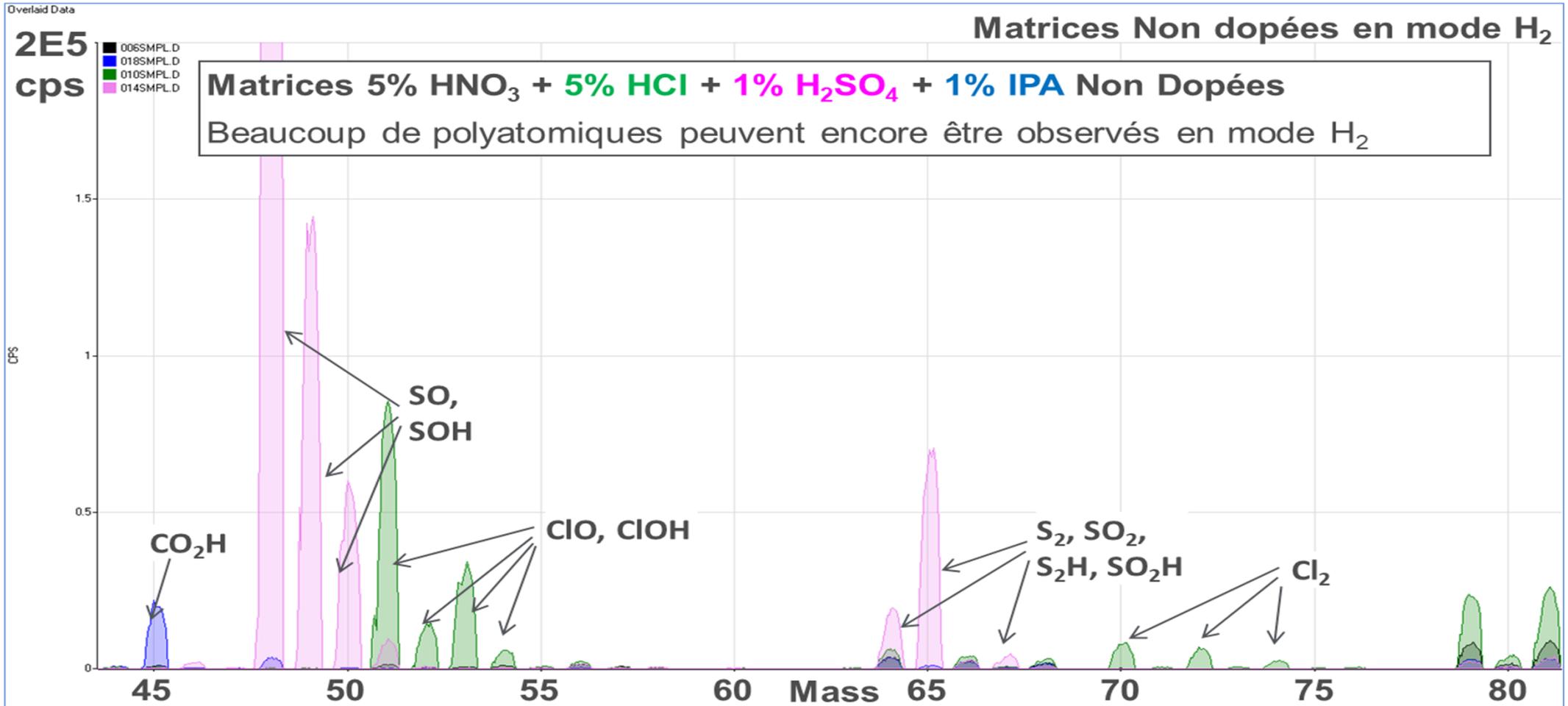
ArO<sup>+</sup> (56 amu)



# Matrices acides et organique - Mode NoGas(ORS\*)



# Matrices acides et organique - Mode H<sub>2</sub> (ORS\*)

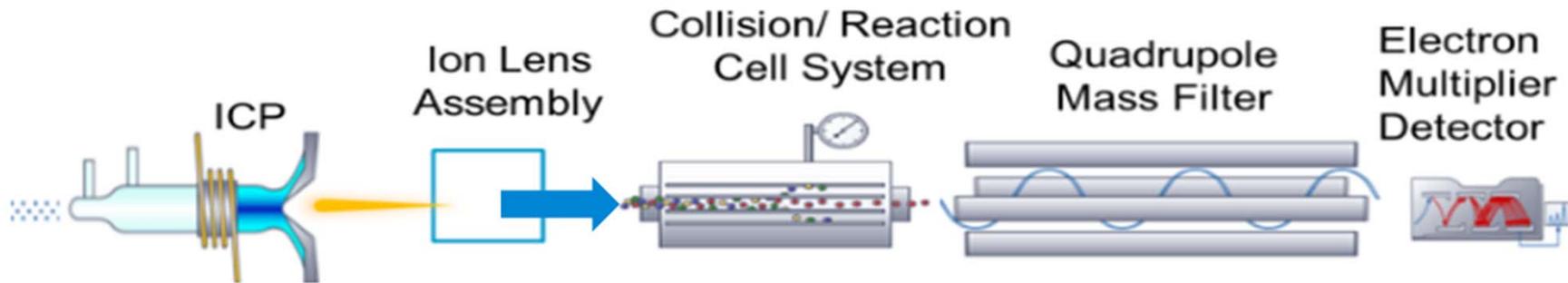




# Cellule: technologie et fonctionnement

	Mode Collision	Mode Réaction
Gaz	Hélium	H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> ...
Mécanisme de suppression	Phénomène Physique (universel)	Réaction chimique (non universel)
Amélioration LD	<b>1 à 5 ordres</b>	<b>1 à 6 ordres</b>
Utilisation	<b>Facile – Peu ou pas de développement de méthode</b>	<b>Difficile – Développement de méthode nécessaire</b>
Application	<b>Globale – multi-élémentaire, indépendante de la matrice</b>	<b>Limité – mono-isotopique, dépendant de la matrice</b>

# Limitation des gaz de réactions en ICP-MS



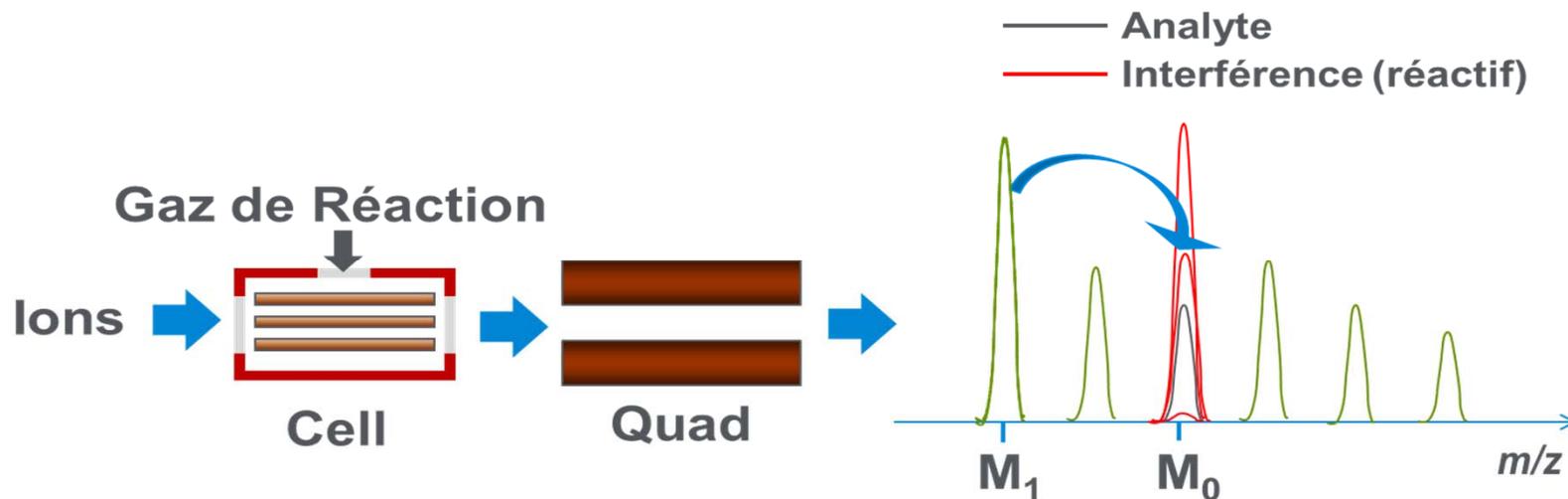
## Tous les ions entrent dans la cellule:

- Créations de nouvelles interférences,
- Impossibilité de supprimer les interférences isobariques pour les produits formés dans la cellule

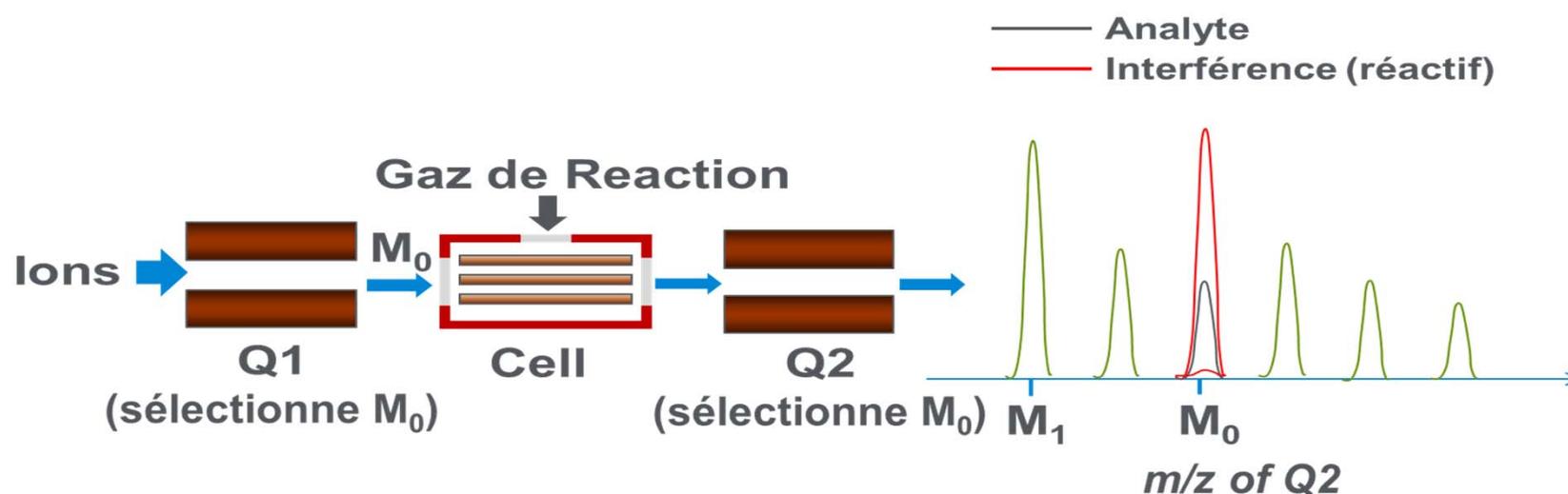


# Pourquoi la spectrométrie en tandem?

Configuration  
Simple Quad



Configuration  
MS/MS

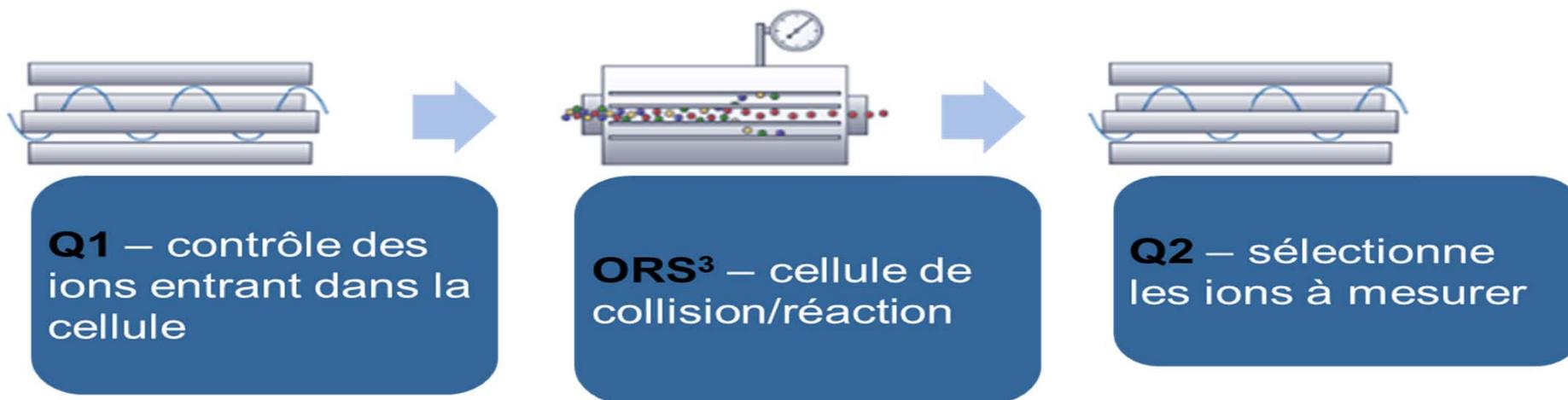




# Configuration ICP-MS/MS



Source ICP et Interface: génère et extrait les ions de l'échantillon



EM (détecteur): mesure les ions issus du quadrupole



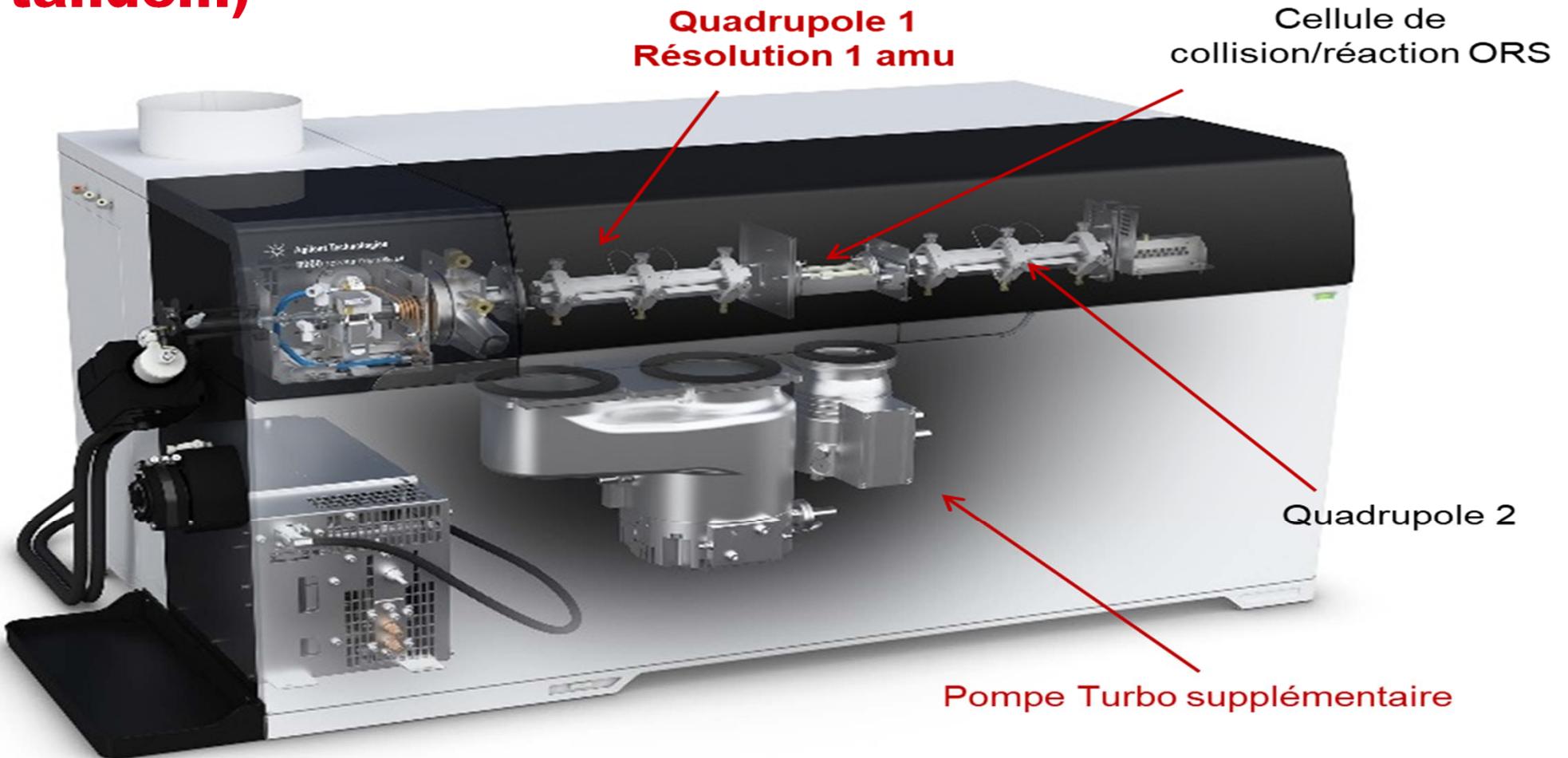
## Definition IUPAC (Term 538):

### **538. triple quadrupole mass spectrometer**

*Tandem mass spectrometer comprising two transmission quadrupole mass spectrometers in series, with a (non-selecting) RF-only quadrupole (or other multipole) between them to act as a collision cell.*

From [78].

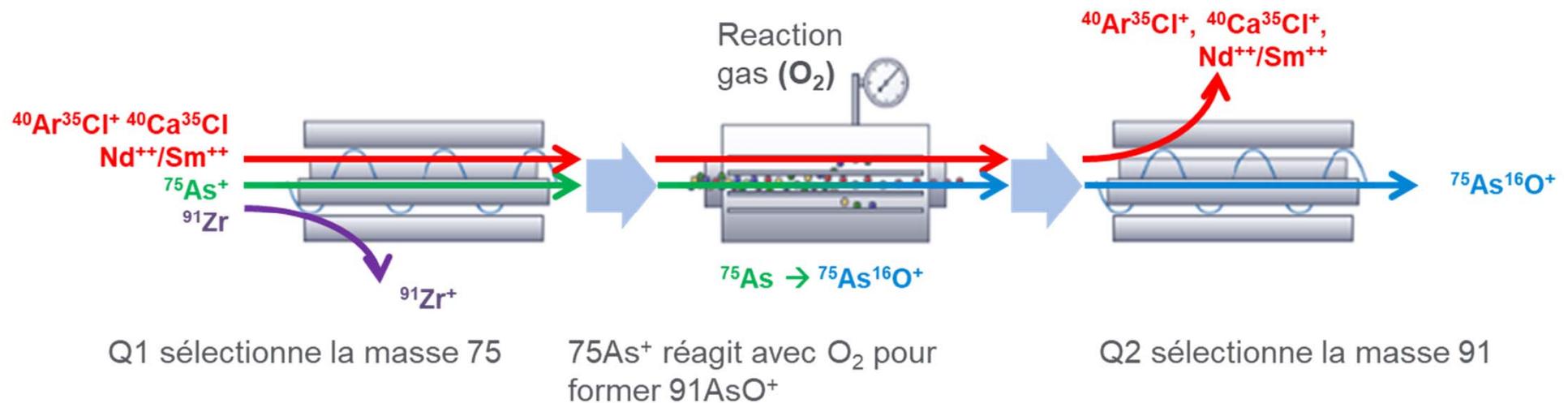
# Présentation de l'ICP-MS/MS 8900 (spectrométrie en tandem)



# Mesure de l'arsenic en mode O<sub>2</sub>



**Et Q1 rejette <sup>91</sup>Zr<sup>+</sup> pour éviter l'interférence isobarique <sup>91</sup>AsO<sup>+</sup>**



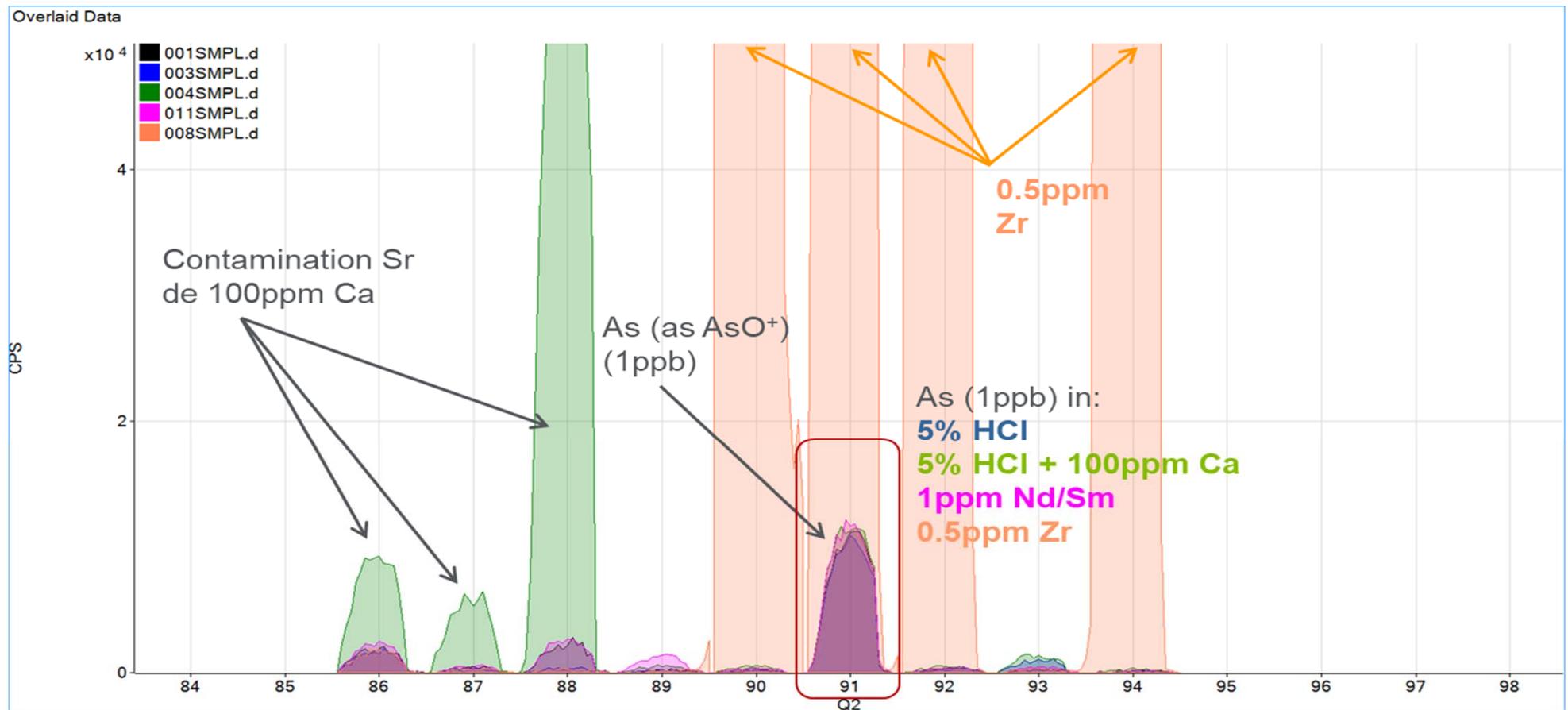
**➔ Action combinée des 2 quad supprime toutes les interférences !**



# Mesure de l'arsenic en mode simple Quad

## Mesure des solutions:

1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm, +0.5ppm Zr

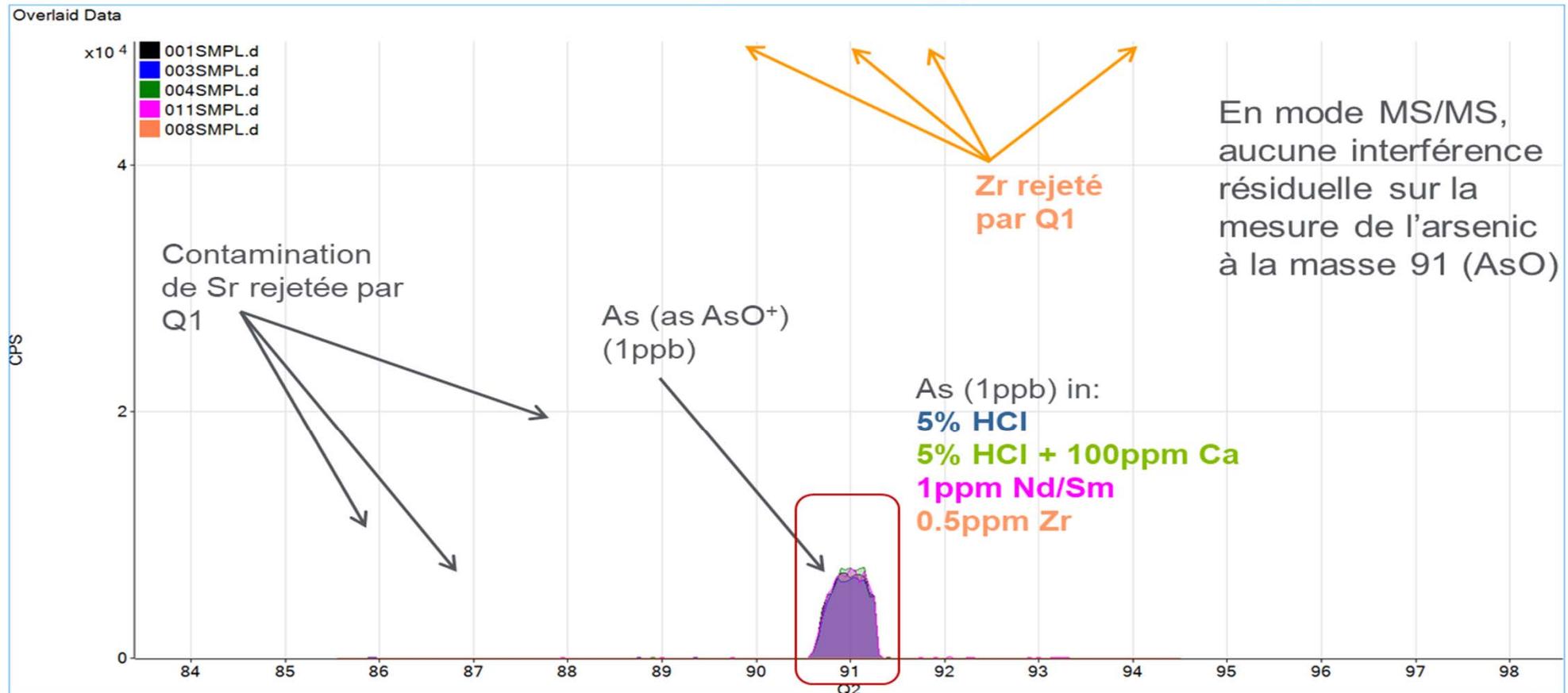




# Mesure de l'arsenic en mode MS/MS

## Mesure des solutions:

1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm, +0.5ppm Zr





# Mesure des terres rares par ICP-MS/MS

## Problématique pour leur dosage au niveau de traces:

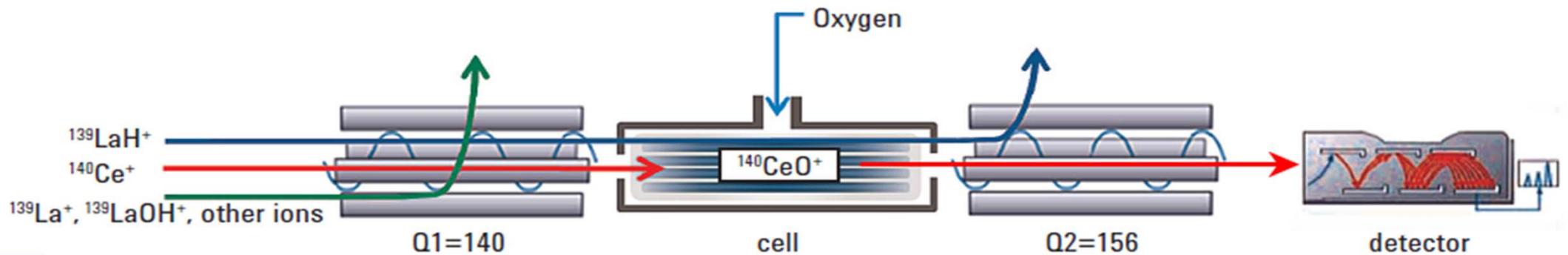
interférences entre terres rares (M) à cause des hydrures ( $MH^+$ ) ou oxydes ( $MO^+$ ).

### Exemple:

$^{139}BaH^+$  sur  $^{139}La^+$  ;  $^{140}LaH^+$  sur  $^{140}Ce^+$  ;  $^{159}GdH^+$  sur  $^{159}Tb^+$

Impossible de résoudre ces interférences par ICP-MS Simple quad ou même par système de Haute Résolution (résolution de 10 000 non suffisante).

Est-ce que l'ICP-MS/MS peut nous aider?

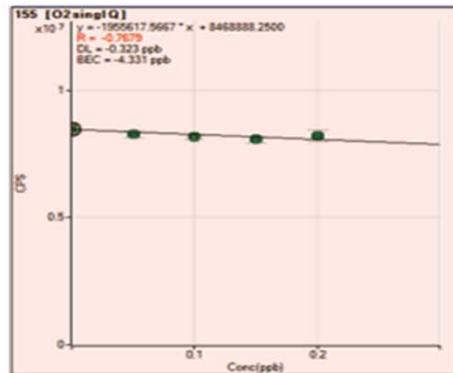




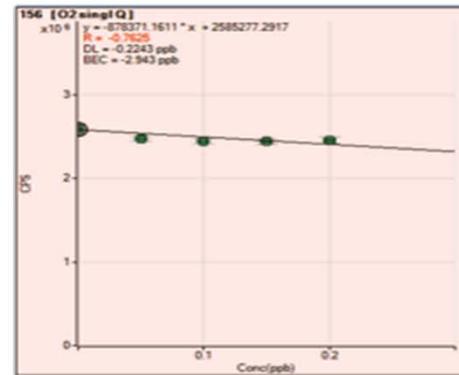
# Mesure des terres rares par ICP-MS/MS

Mode  
Simple  
Quad

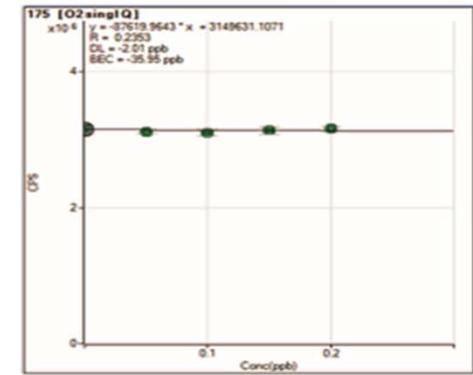
La dans 50 ppm Ba



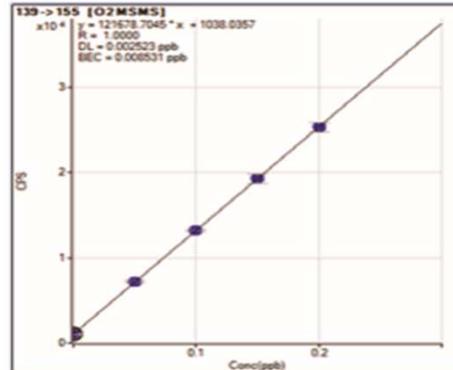
Ce dans 50 ppm La



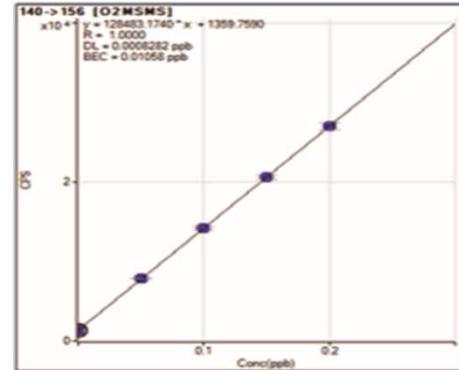
Tb dans 50 ppm Gd



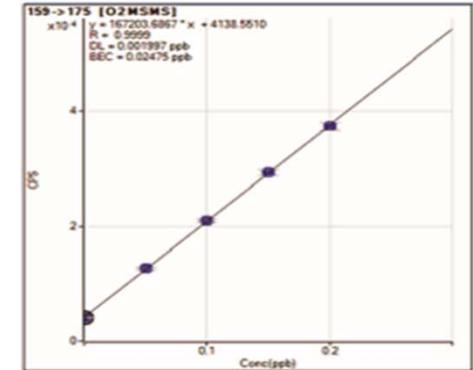
Mode  
MS/MS



BEC = 8.5 ng/L (ppt)



BEC = 10.6 ng/L (ppt)



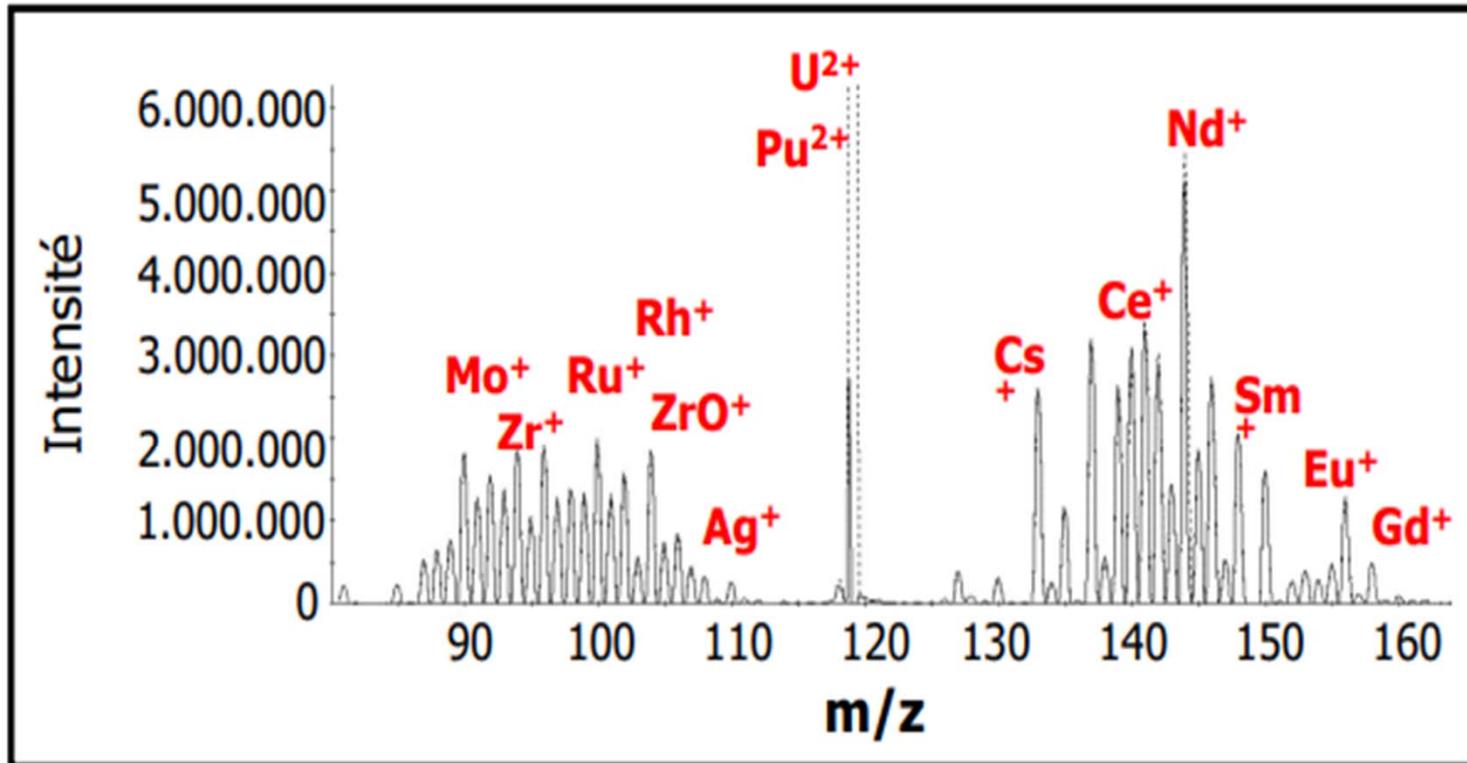
BEC = 24.8 ng/L (ppt)

[Source: Note d'application 5991-1481](#)



# 2. Mesures isotopiques

# Mesure de lanthanides dans un combustible



Spectre de masse d'un combustible irradié dans la zone 80 – 160 u

# Mesure de lanthanides dans un combustible



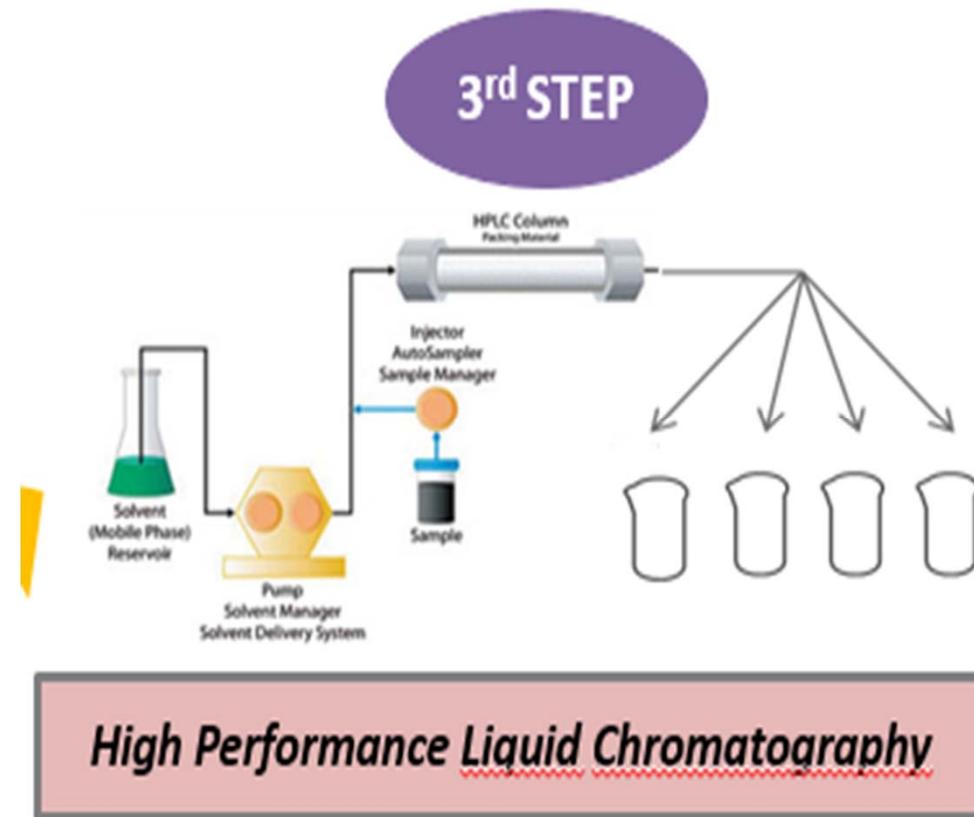
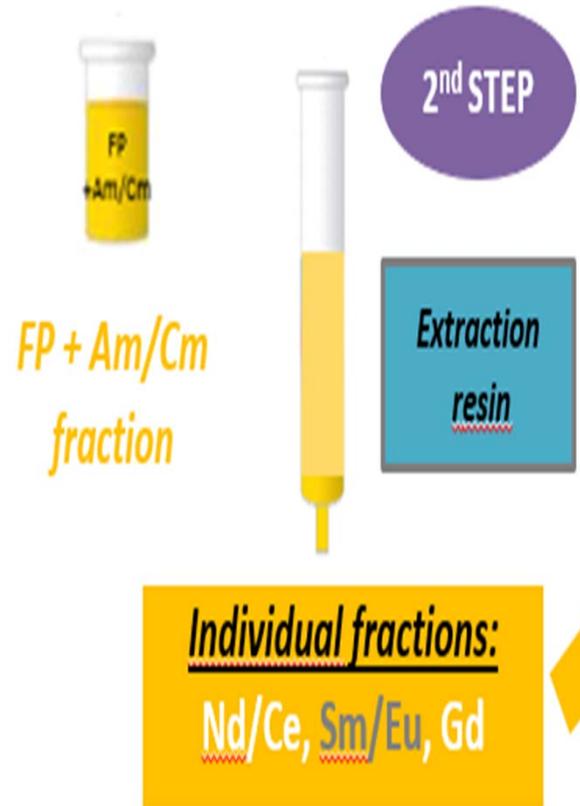
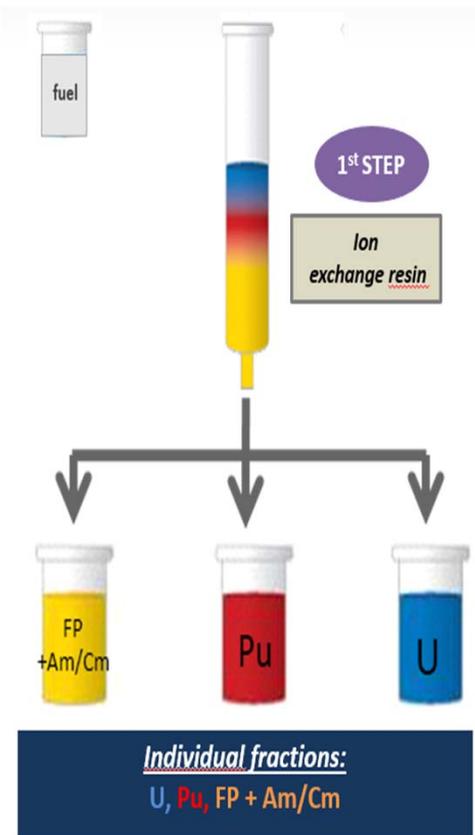
## Interférences à la mesure de Gd:

m/z	154	155	156	157	158	160
Gd	x	x	x	x	x	x
Sm	x					
Eu	x	x	x			

## Interférences à la mesure de Nd:

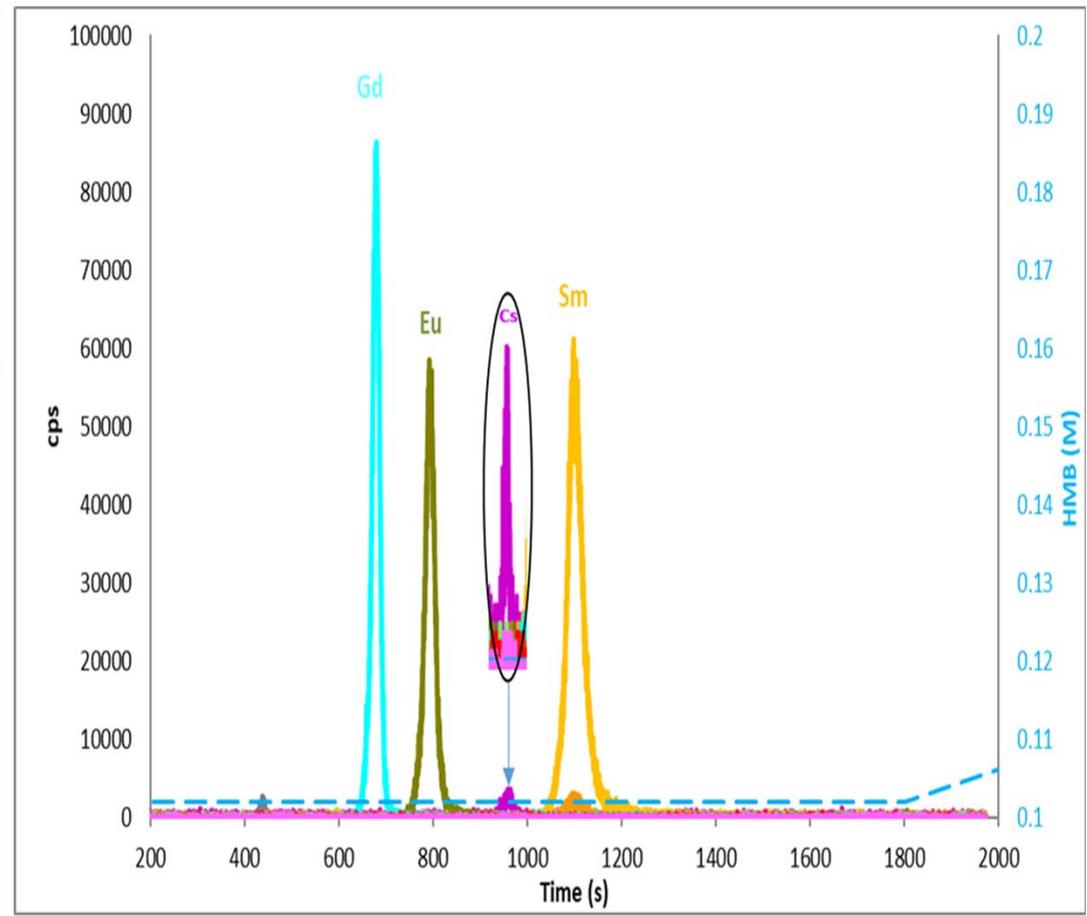
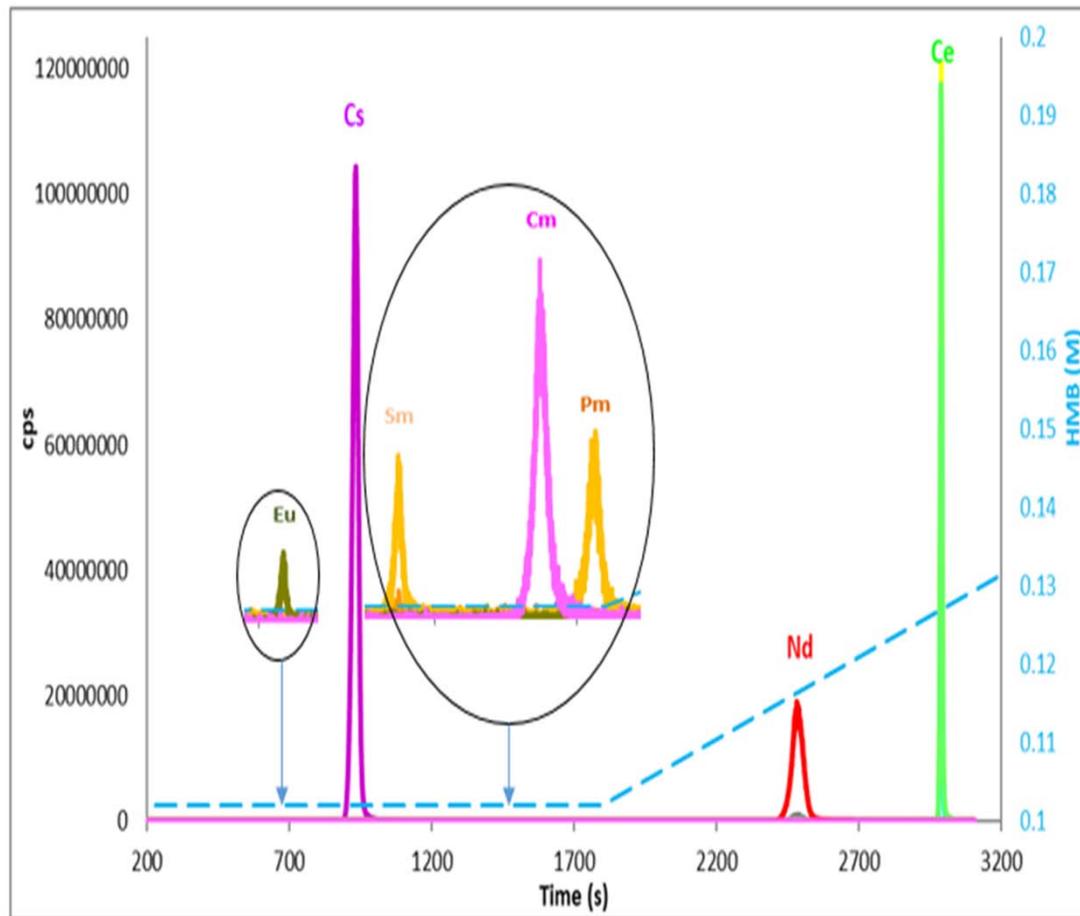
m/z	143	144	145	146	148	150
Nd	x	x	x	x	x	x
Ce		x				
Sm					x	x

# Mesure de lanthanides dans un combustible





# Mesure de lanthanides dans un combustible par MC-ICP-MS





# 3. Etudes de spéciation



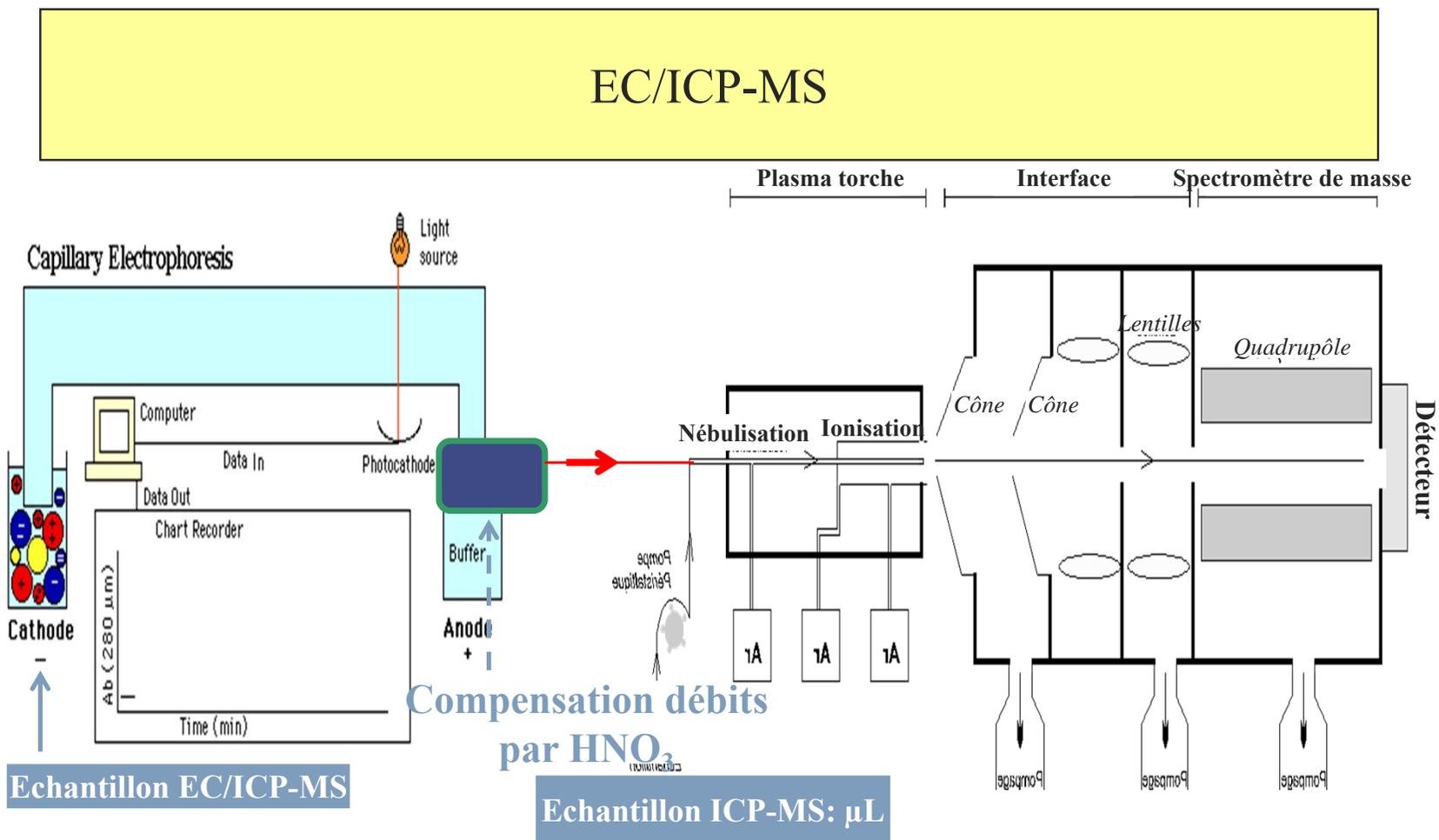
# Mesure de $^{99}\text{Tc}$ et spéciation

## Interférences possibles à la $m/z=99$

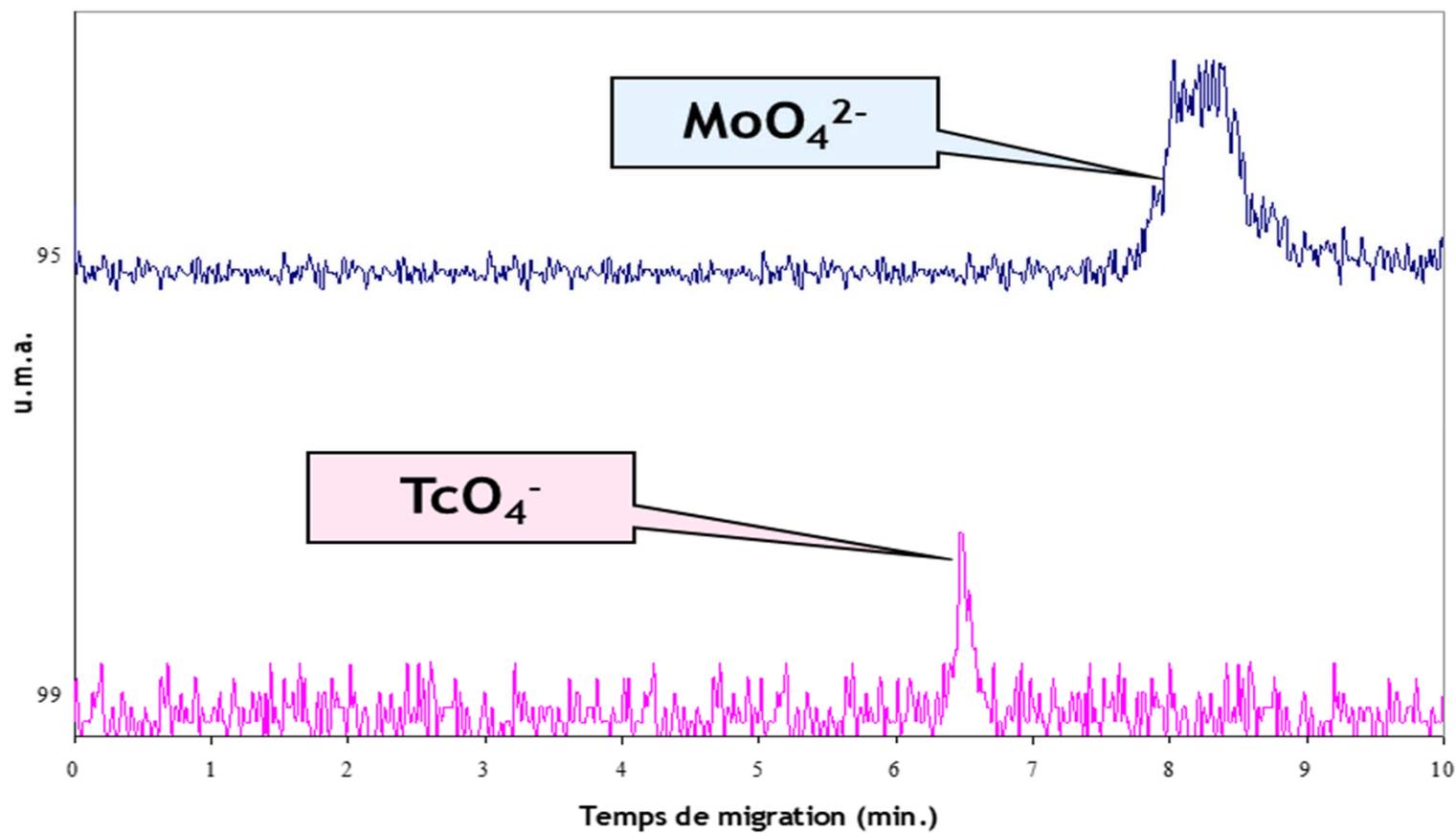
Oxyde	Dimère	Hydruure	Recombinaisons		Isobare	Ions doublement chargés
			Ar	Cl		
$^{83}\text{Kr}^{16}\text{O}$ (11,5%) $^{81}\text{Br}^{18}\text{O}$ (49,5%) $^{67}\text{Zn}^{16}\text{O}_2$ (4,1%) $^{51}\text{V}^{16}\text{O}_3$ (99,8%)	$^{59}\text{Ti}^{40}\text{Ti}$ (5,5%)	$^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ (23,8%) $^{98}\text{Ru}^1\text{H}$ (1,9%)	$^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$ (100%) $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}$ (69,1%)	$^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$ (3,6%) $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$ (48,6%)	$^{99}\text{Ru}$ (12,7%)	$^{198}\text{Pt}$ (7,2%) $^{198}\text{Hg}$ (10,0%)



# Mesure de $^{99}\text{Tc}$ et spéciation



# Mesure de $^{99}\text{Tc}$ et spéciation



@thèse L. Kasprzak 2007



# Références

- **Practical Guide to ICP-MS – A tutorial for beginners**
- **Cours "ICP-MS" de UT2A (Université de Pau) – Hugues Paucot**
- **Cours "ICP-MS à cellule de collision/réaction: Bilan d'applications à la séparation" de INSTN – Anthony Nonell**
- **Techniques de l'ingénieur:**
  - P2720 V3: "ICP-MS: couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse"
  - P3740 V2: "Analyses isotopiques par spectrométrie de masse – méthodes et applications"
- **Constructeurs: Agilent, Perkin Elmer, Analytik Jena, Thermo Fisher**



**Laëtitia KASPRZAK**

CEA Saclay  
DES/ISAS/DRMP/SCP/LANIE  
91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Remerciements: S. Sannac