



Cours ICP-MS

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

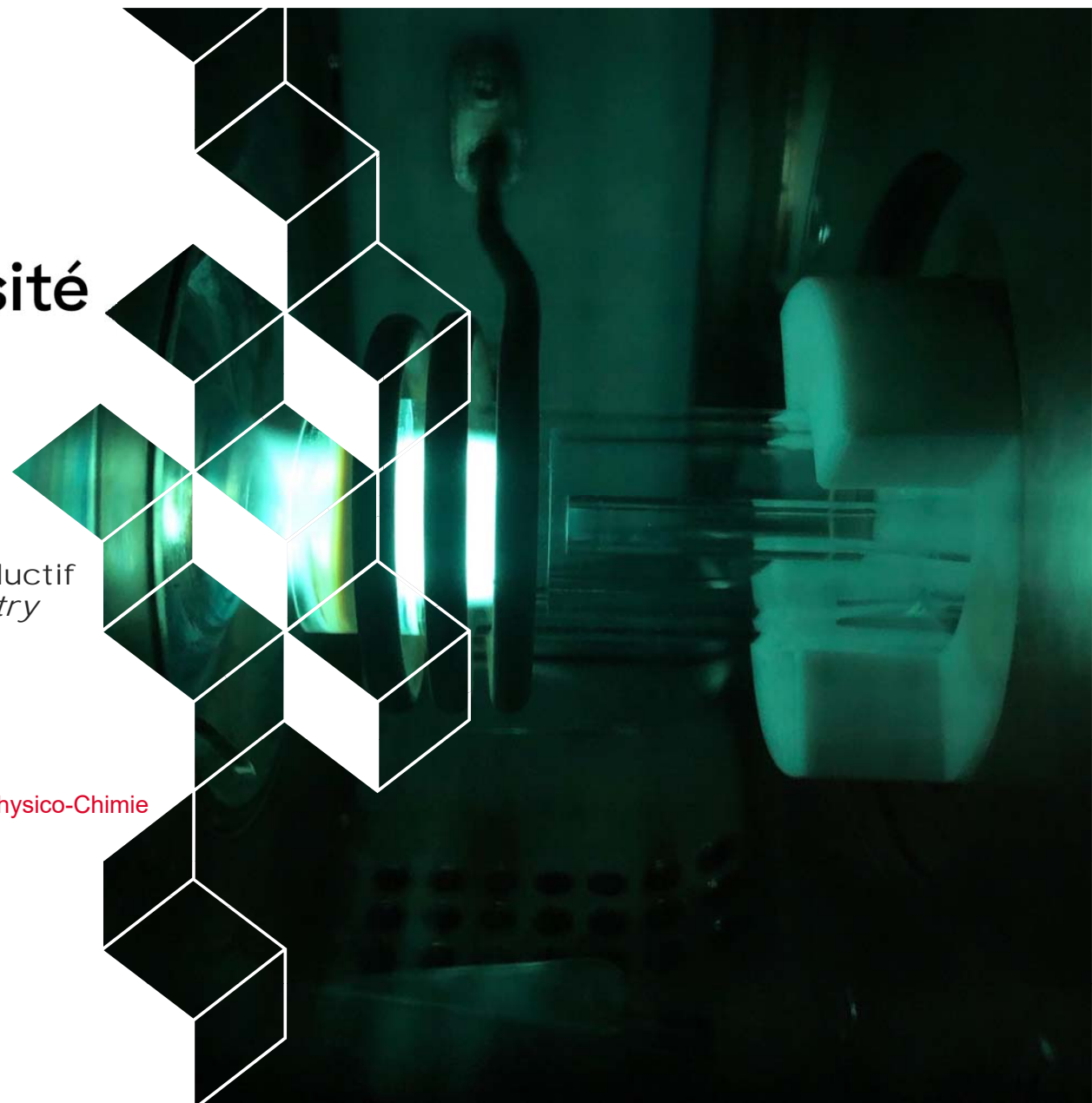
Partie 4: Applications

Laëtitia KASPRZAK (laetitia.kasprzak@cea.fr)

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

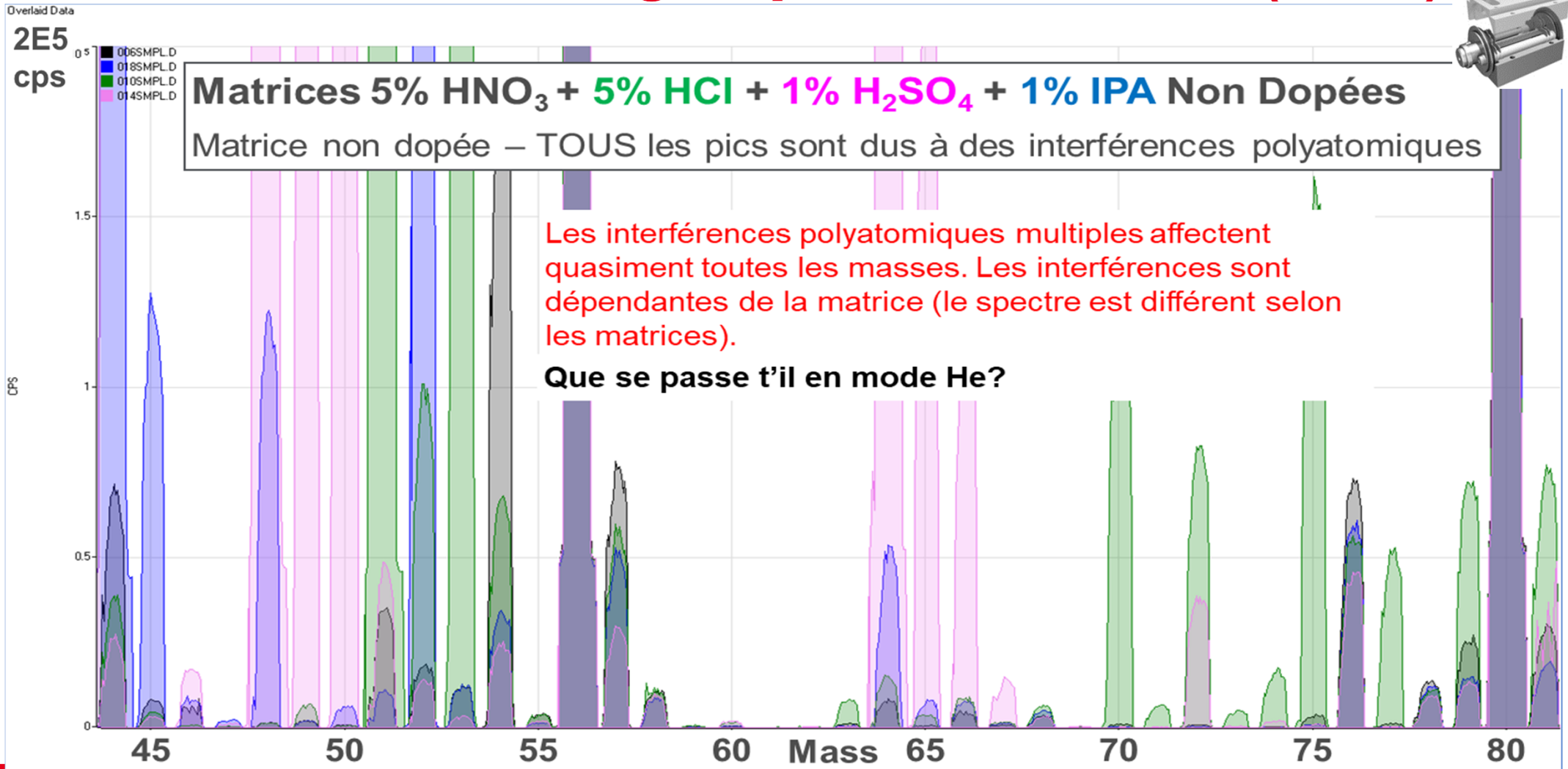




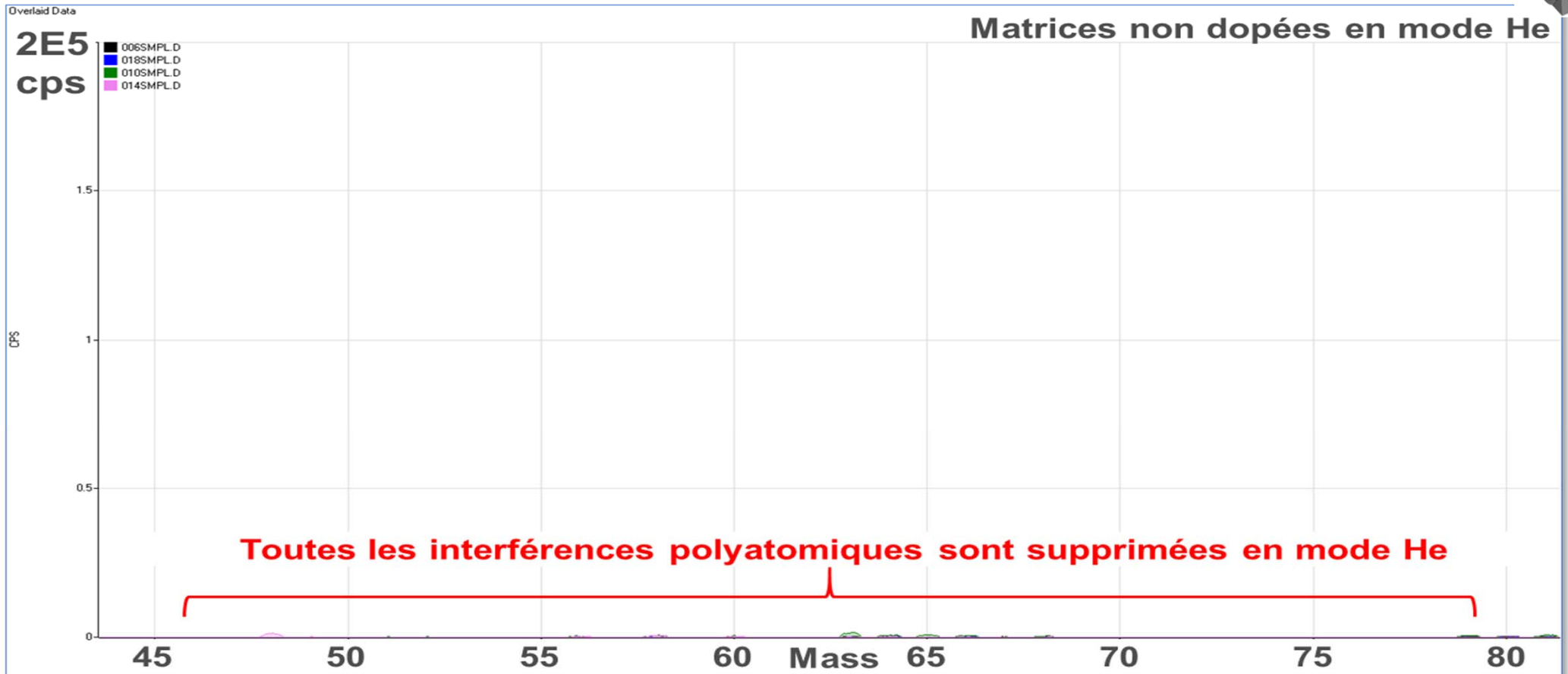
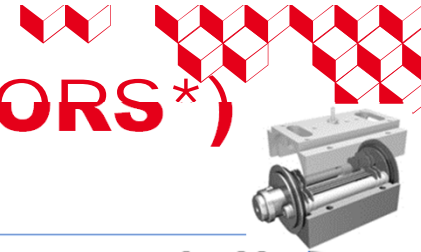
1 ■ ICP-QQQ

Agilent 8900

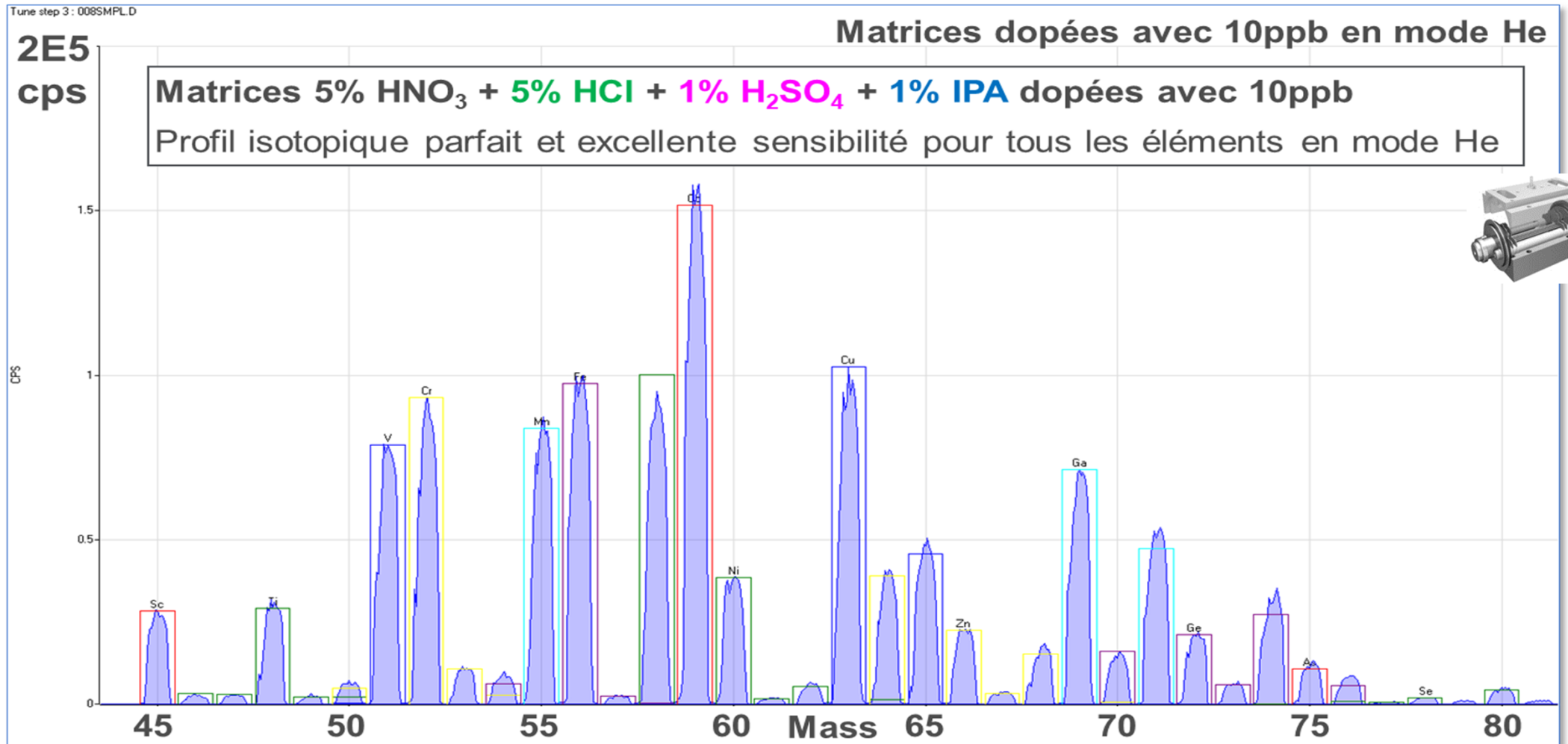
Matrices acides et organique - Mode NoGas (ORS*)



Matrices acides et organique - Mode He (ORS^{*})



Matrices acides et organique - Mode He (ORS^{*})

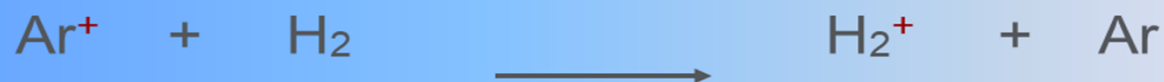




Mode de réaction - Exemple H₂

Transfert de charge

Ar⁺ (40amu)

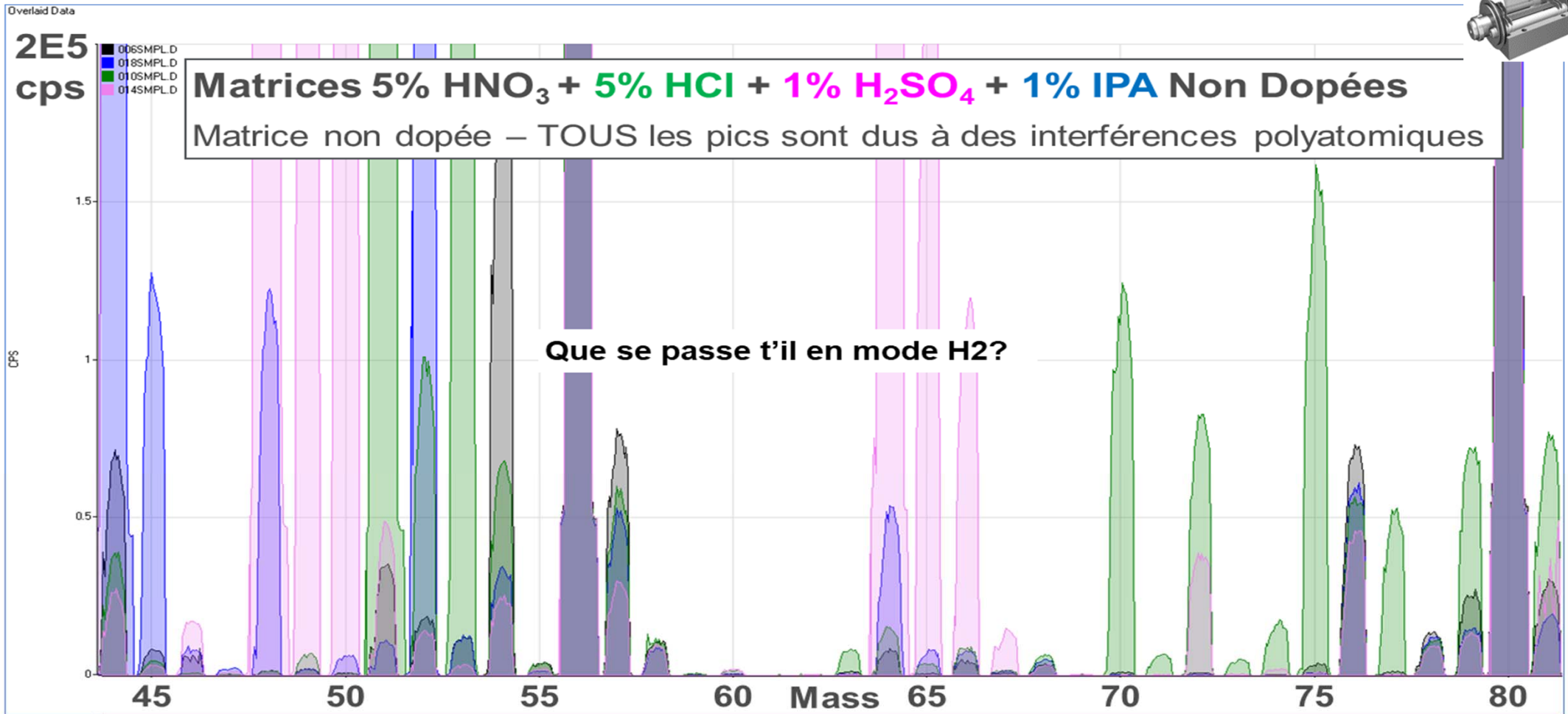
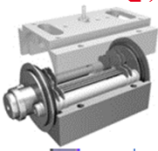


Transfert de masse

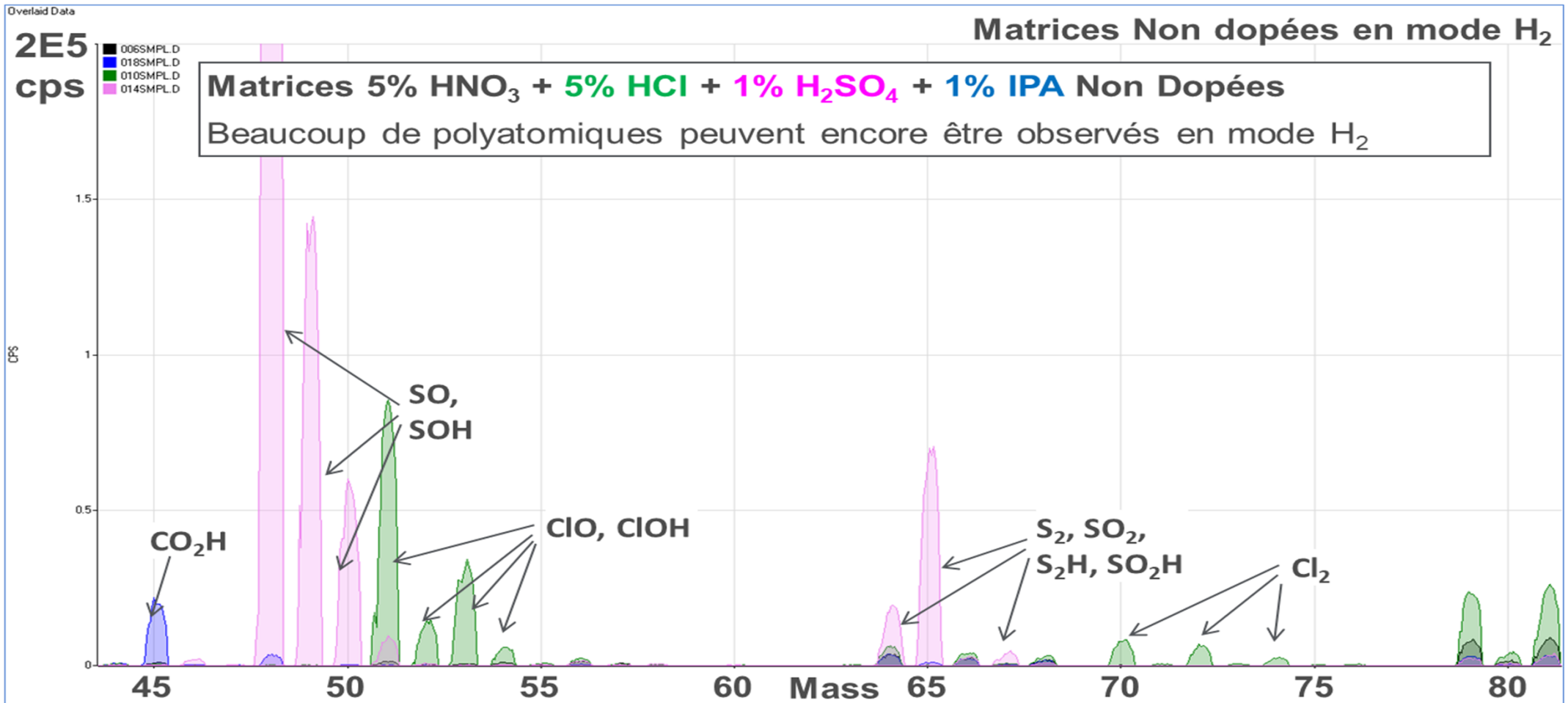
ArO⁺ (56 amu)



Matrices acides et organique - Mode NoGas(ORS*)



Matrices acides et organique - Mode H₂ (ORS*)

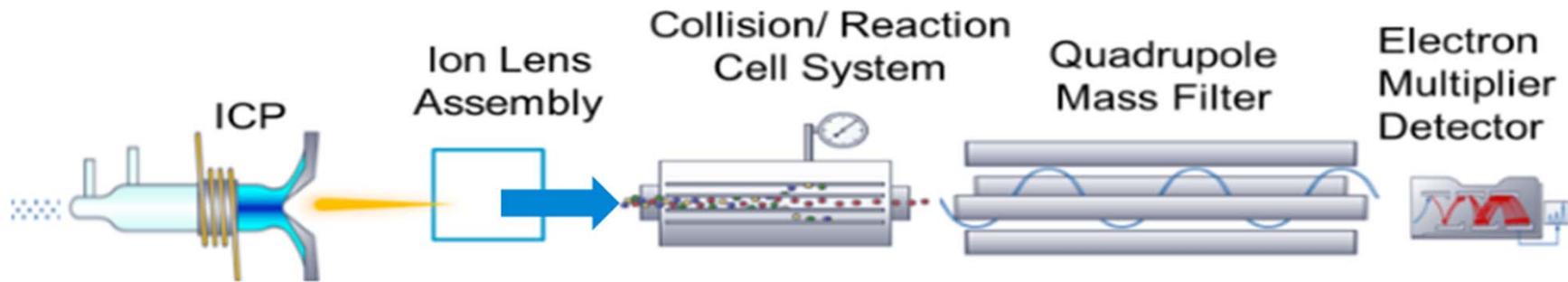




Cellule: technologie et fonctionnement

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

Limitation des gaz de réactions en ICP-MS



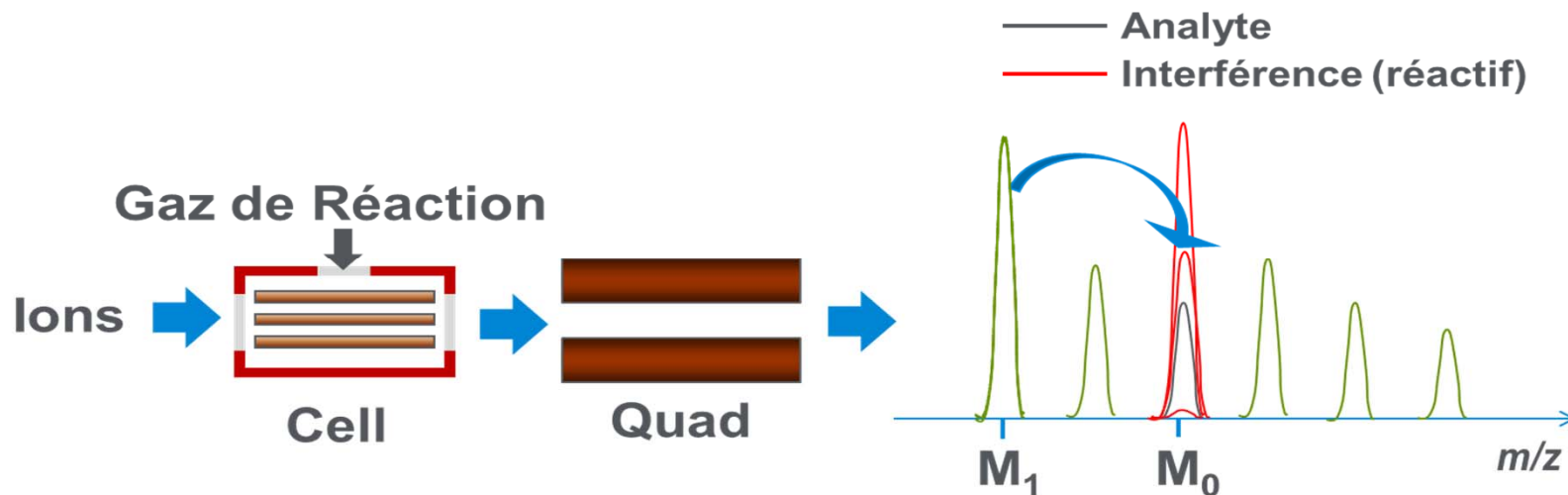
Tous les ions entrent dans la cellule:

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

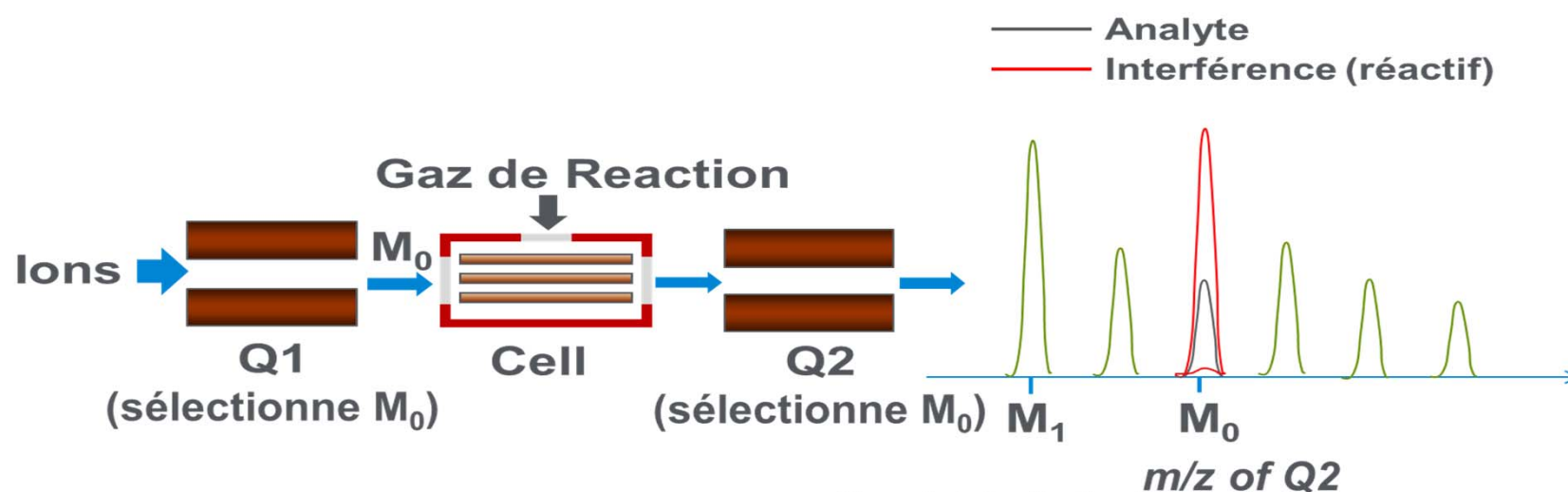


Pourquoi la spectrométrie en tandem?

Configuration
Simple Quad



Configuration
MS/MS

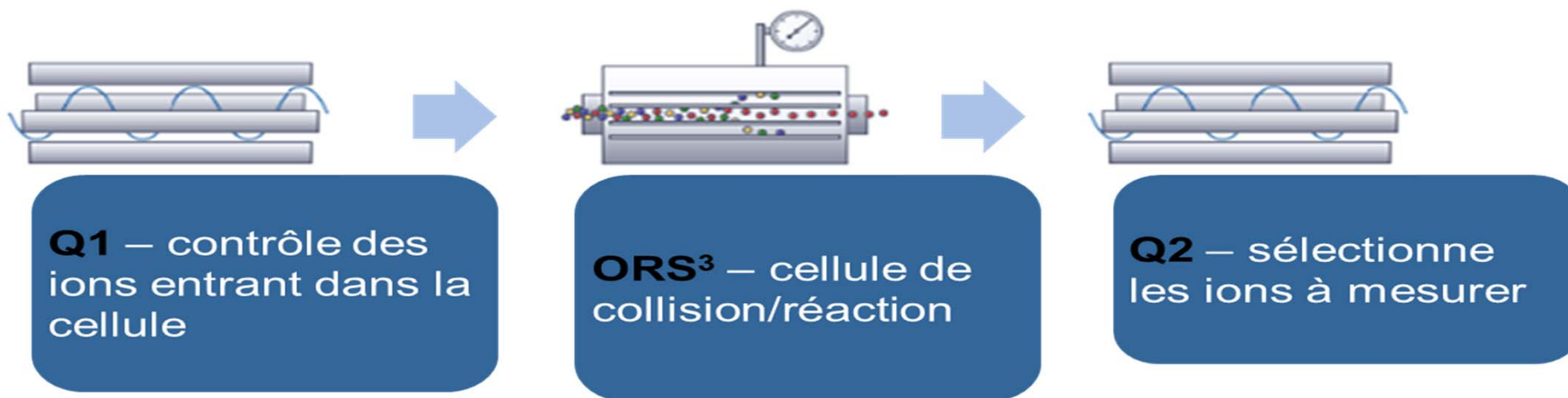




Configuration ICP-MS/MS



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



EM (détecteur): mesure les ions issus du quadrupole



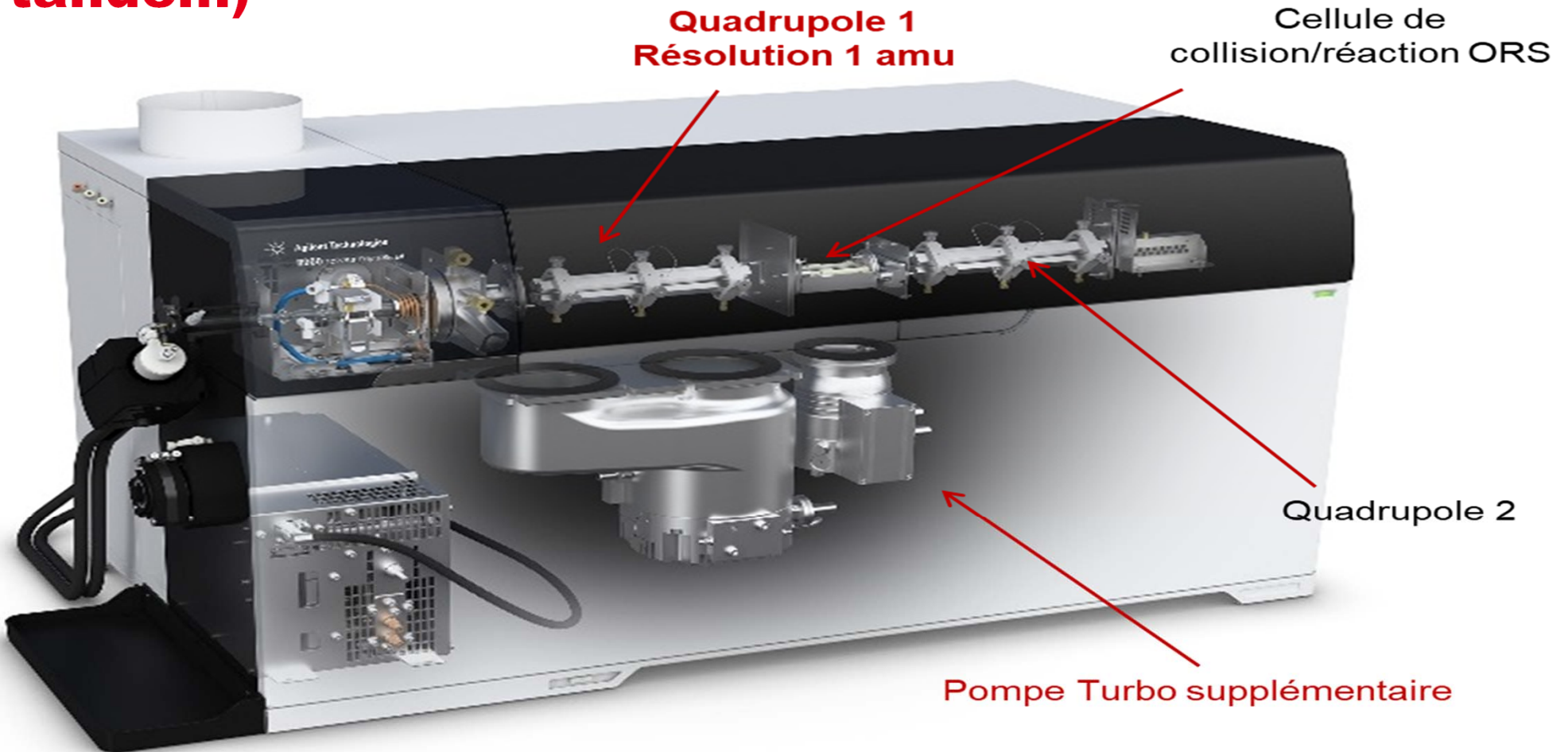
Definition IUPAC (Term 538):

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)

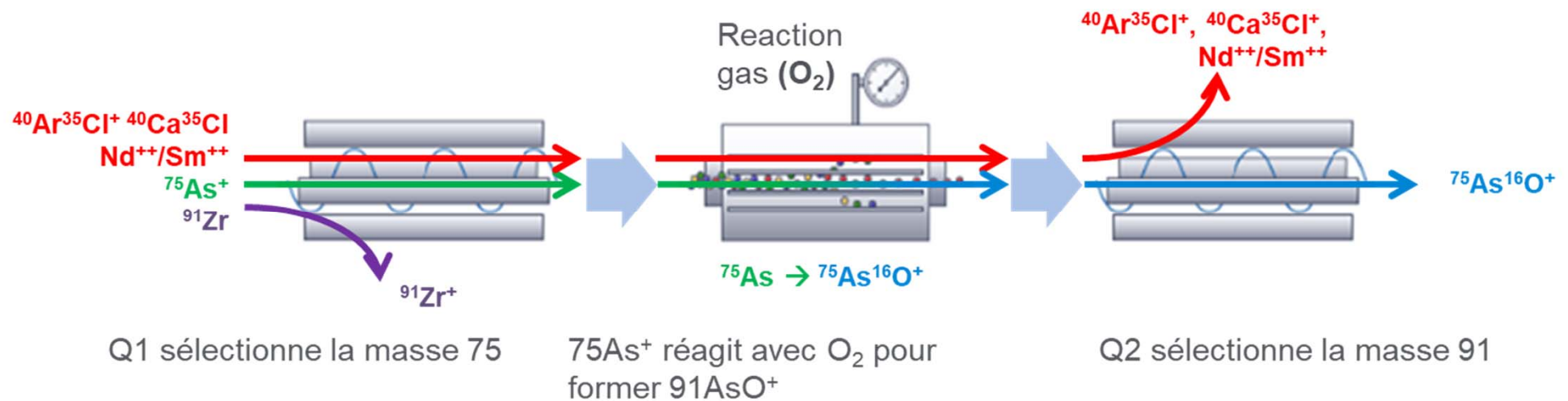




Mesure de l'arsenic en mode O₂



Et Q1 rejette ⁹¹Zr⁺ pour éviter l'interférence isobarique ⁹¹AsO⁺



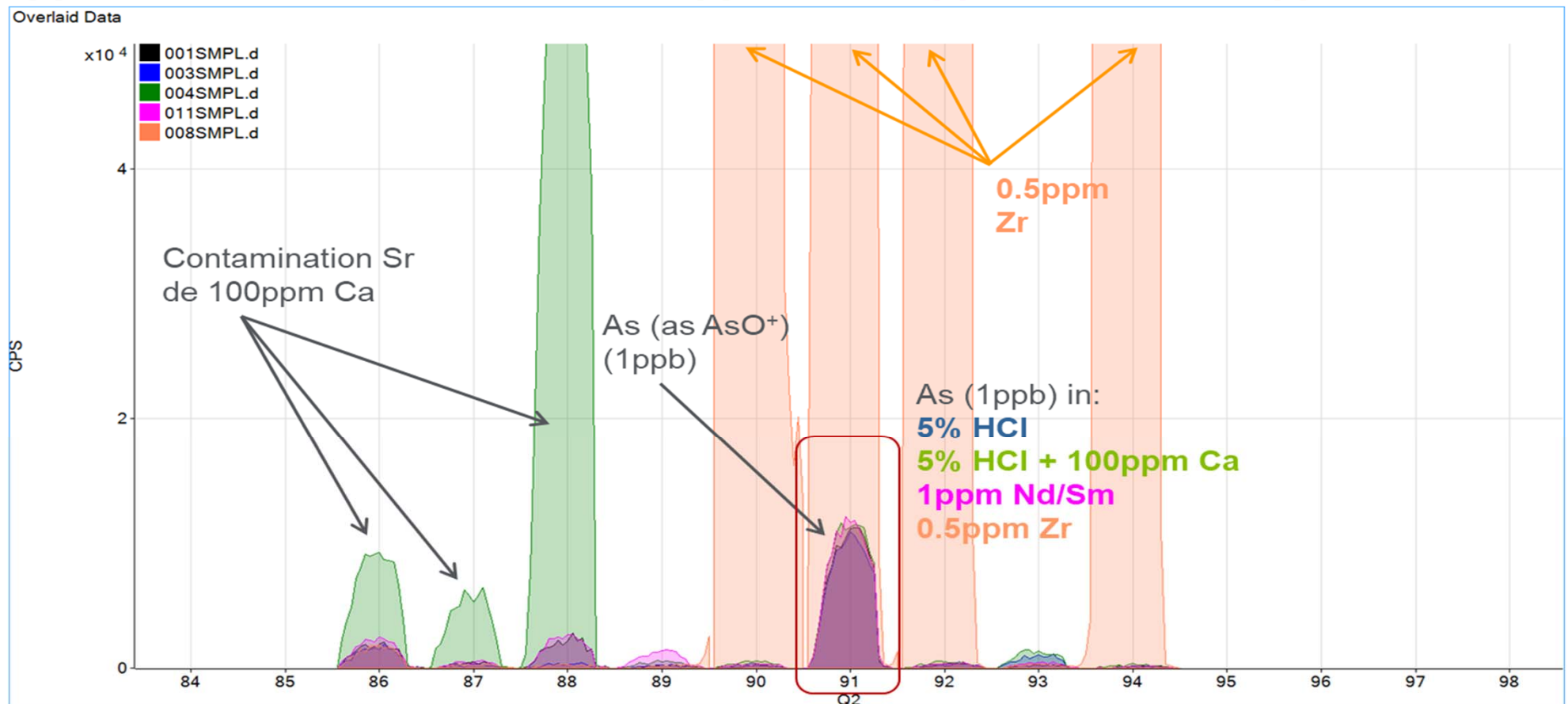
➔ Action combinée des 2 quad supprime toutes les interférences !



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

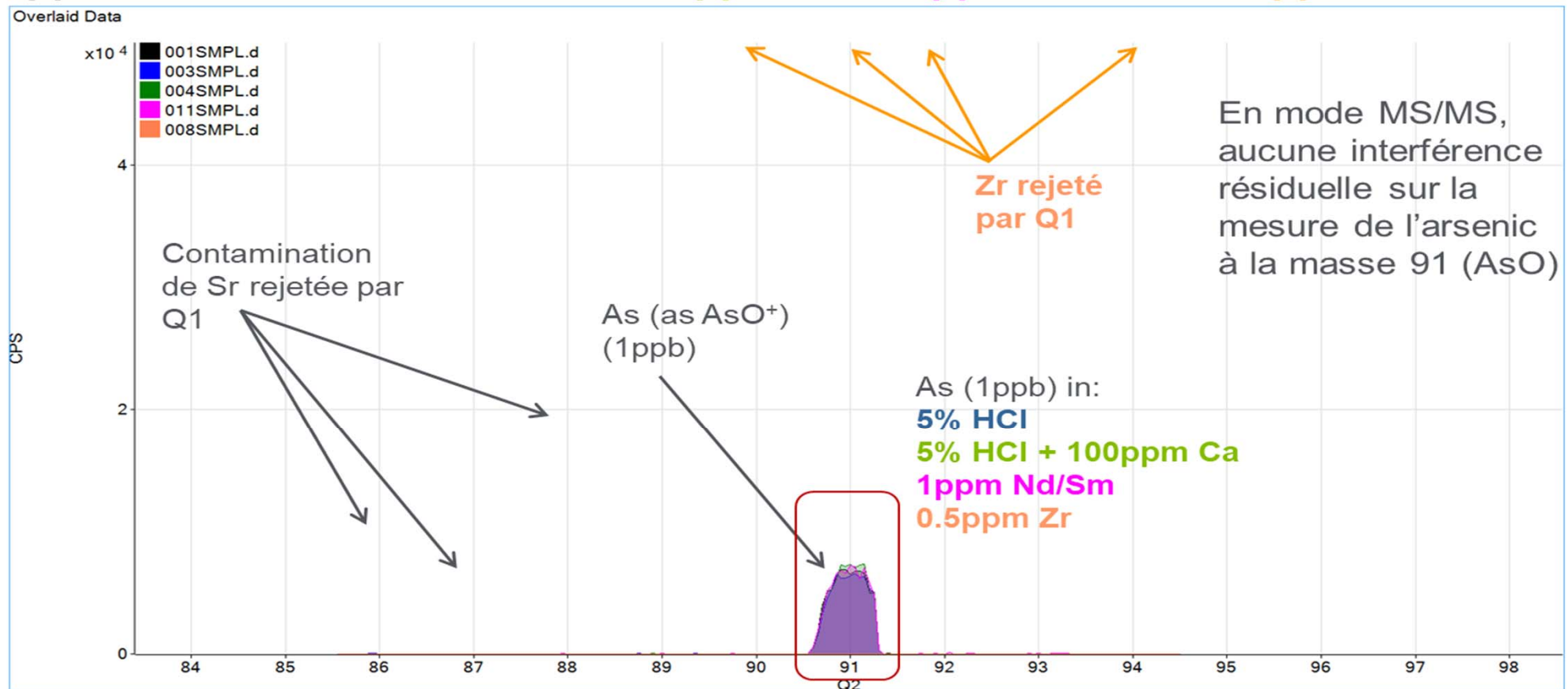




Mesure de l'arsenic en mode MS/MS

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:

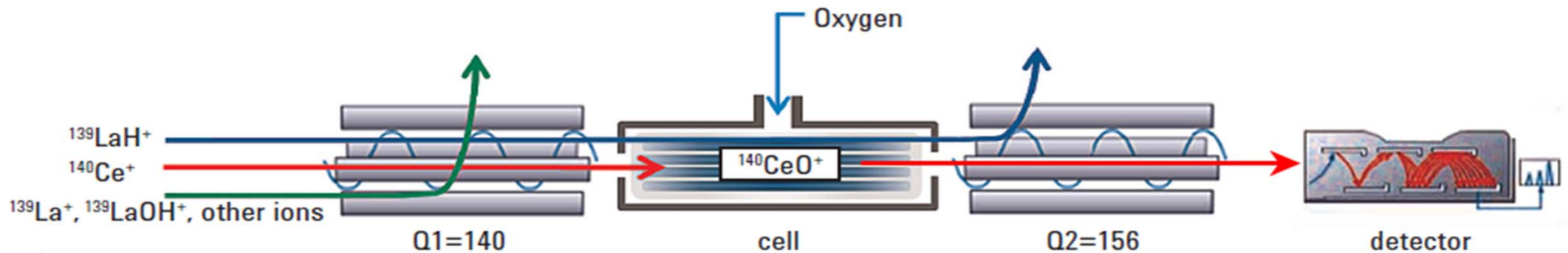
interférences entre terres rares (M) à cause des hydrures (MH^+) ou oxydes (MO^+).

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?

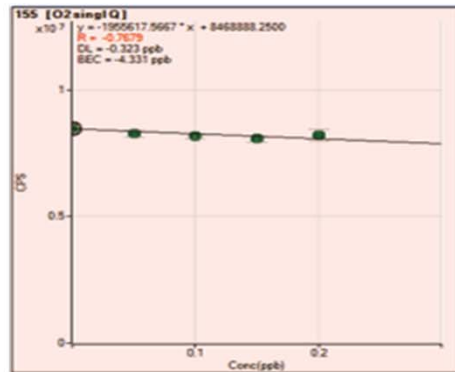




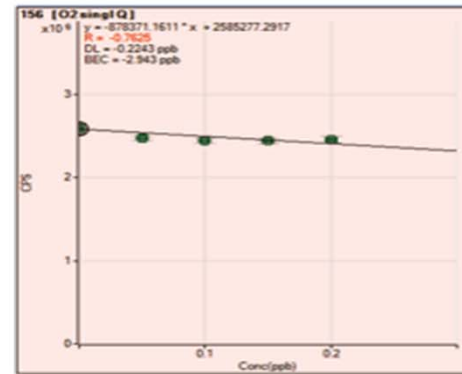
Mesure des terres rares par ICP-MS/MS

Mode
Simple
Quad

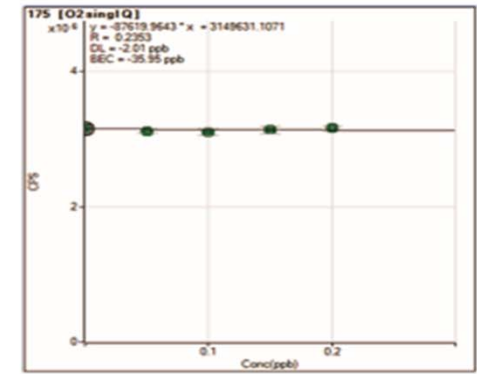
La dans 50 ppm Ba



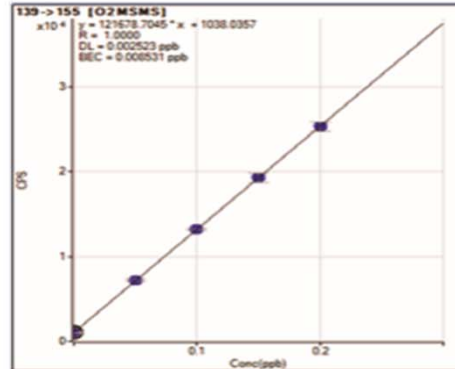
Ce dans 50 ppm La



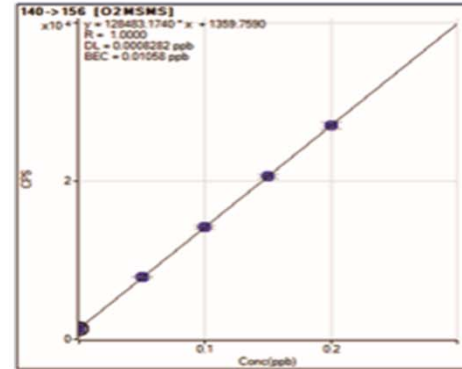
Tb dans 50 ppm Gd



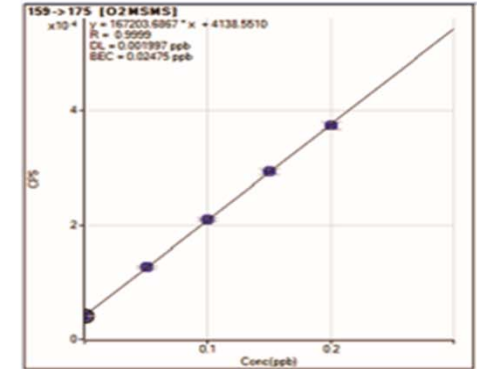
Mode
MS/MS



BEC = 8.5 ng/L (ppt)



BEC = 10.6 ng/L (ppt)



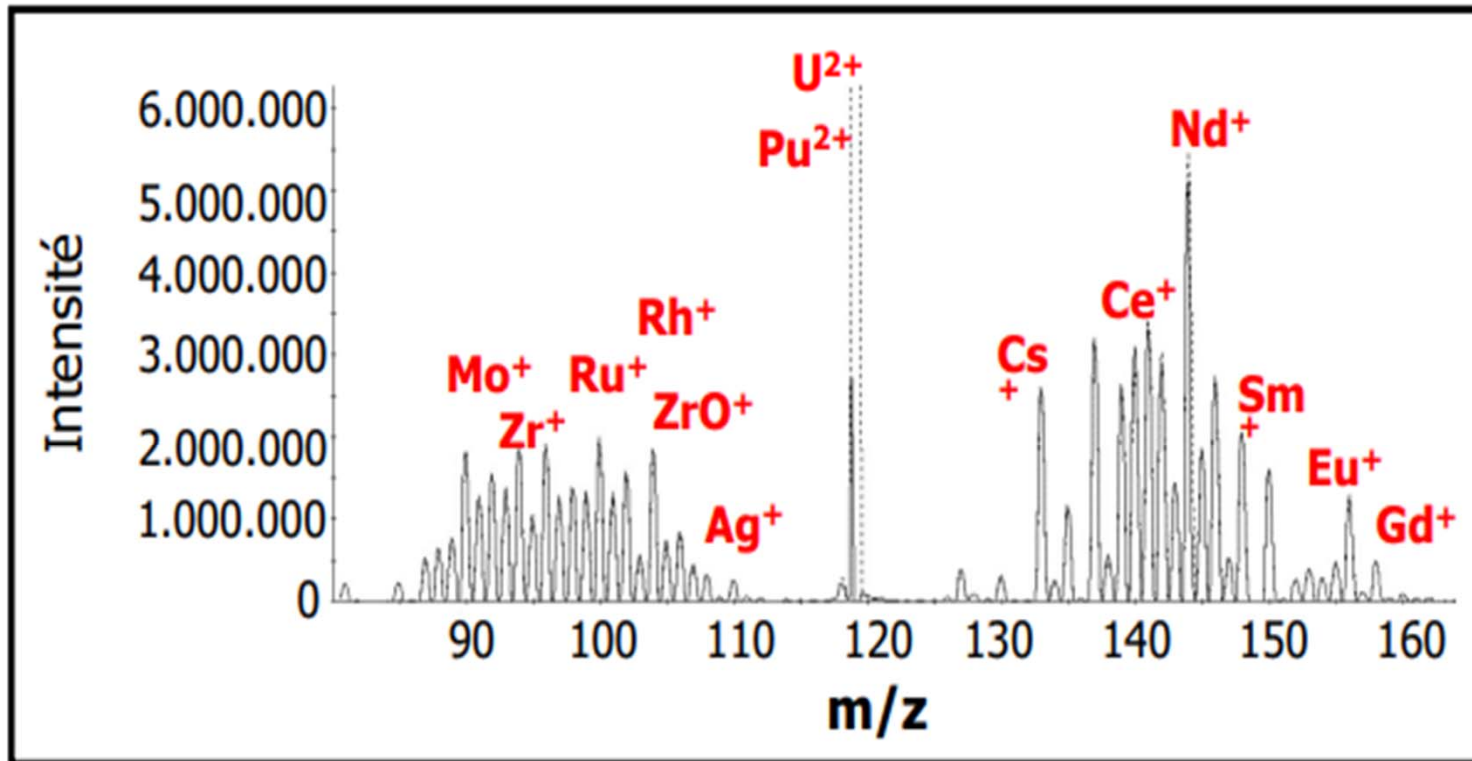
BEC = 24.8 ng/L (ppt)

[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



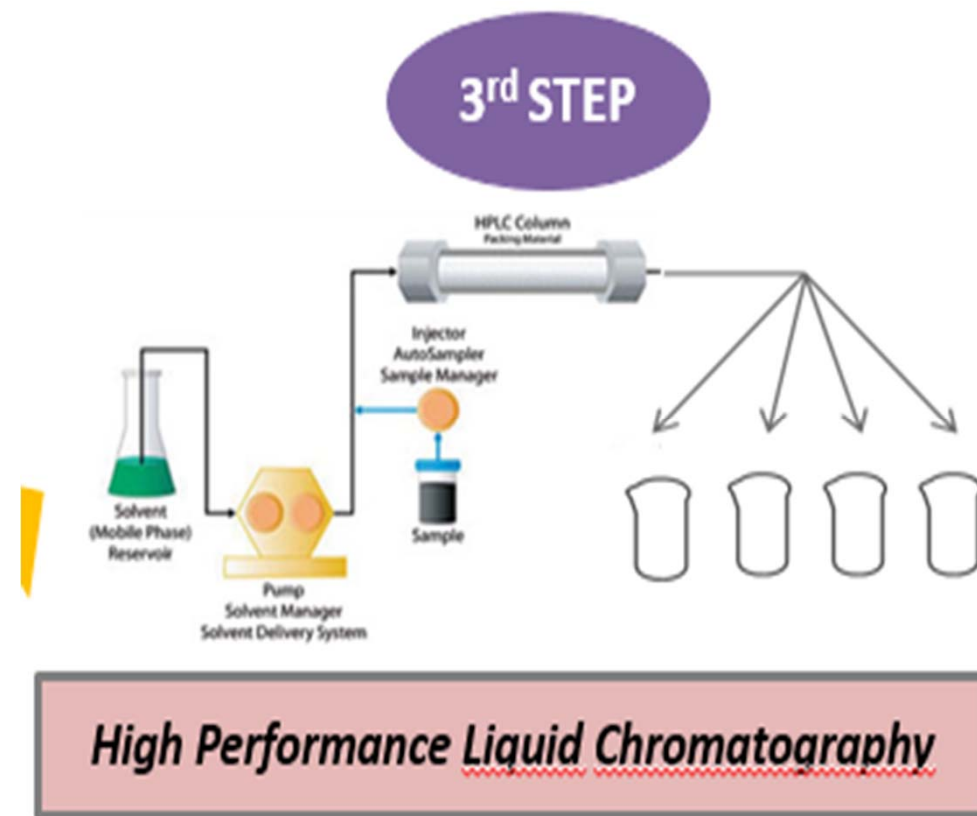
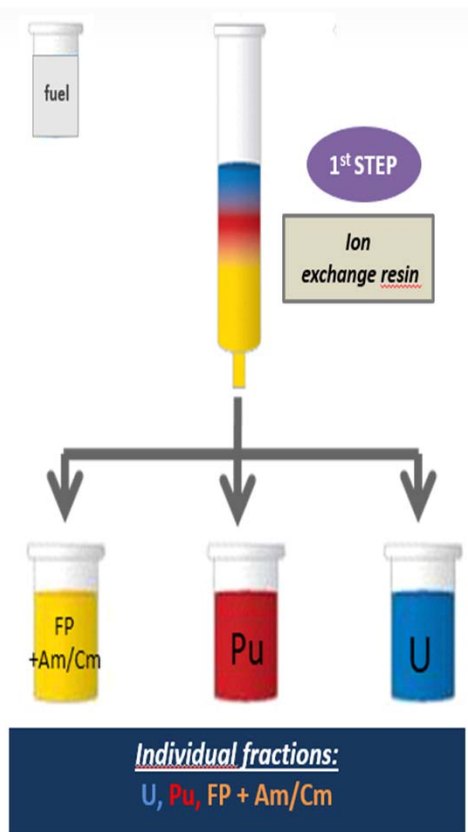
Interférences à la mesure de Gd:

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:

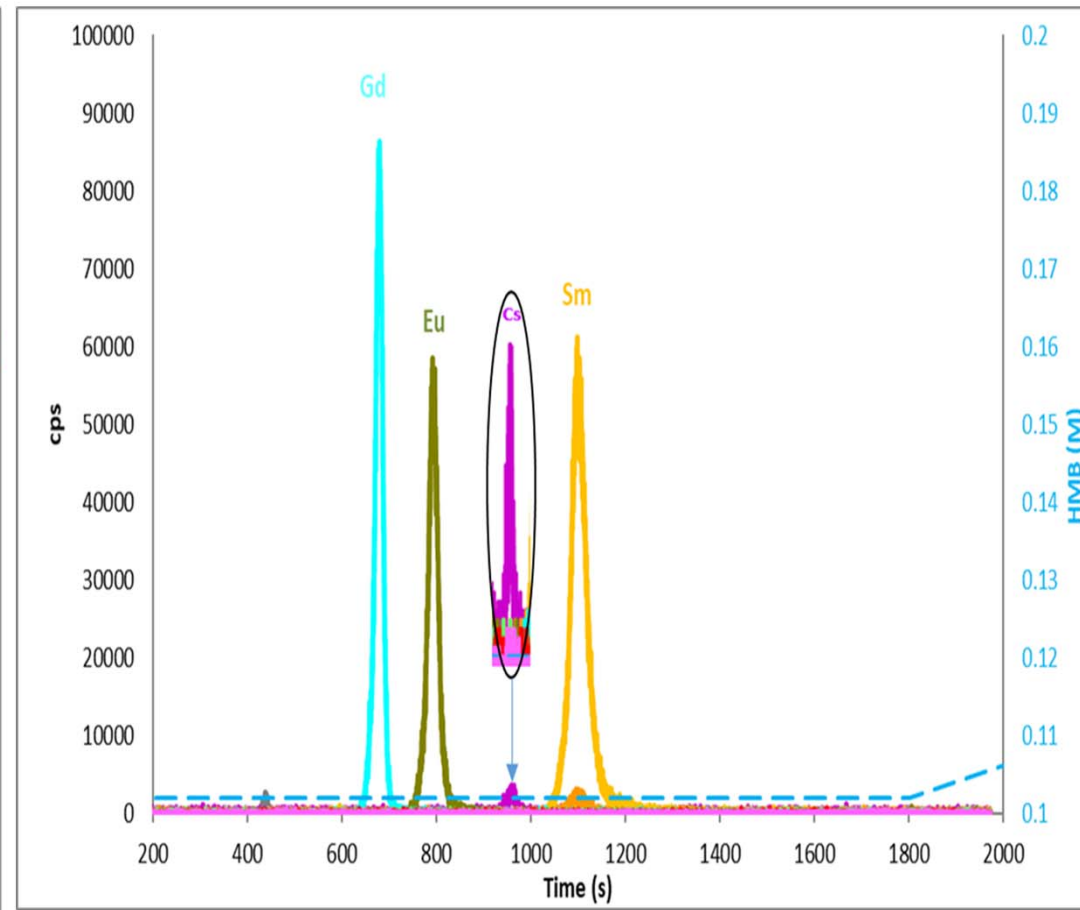
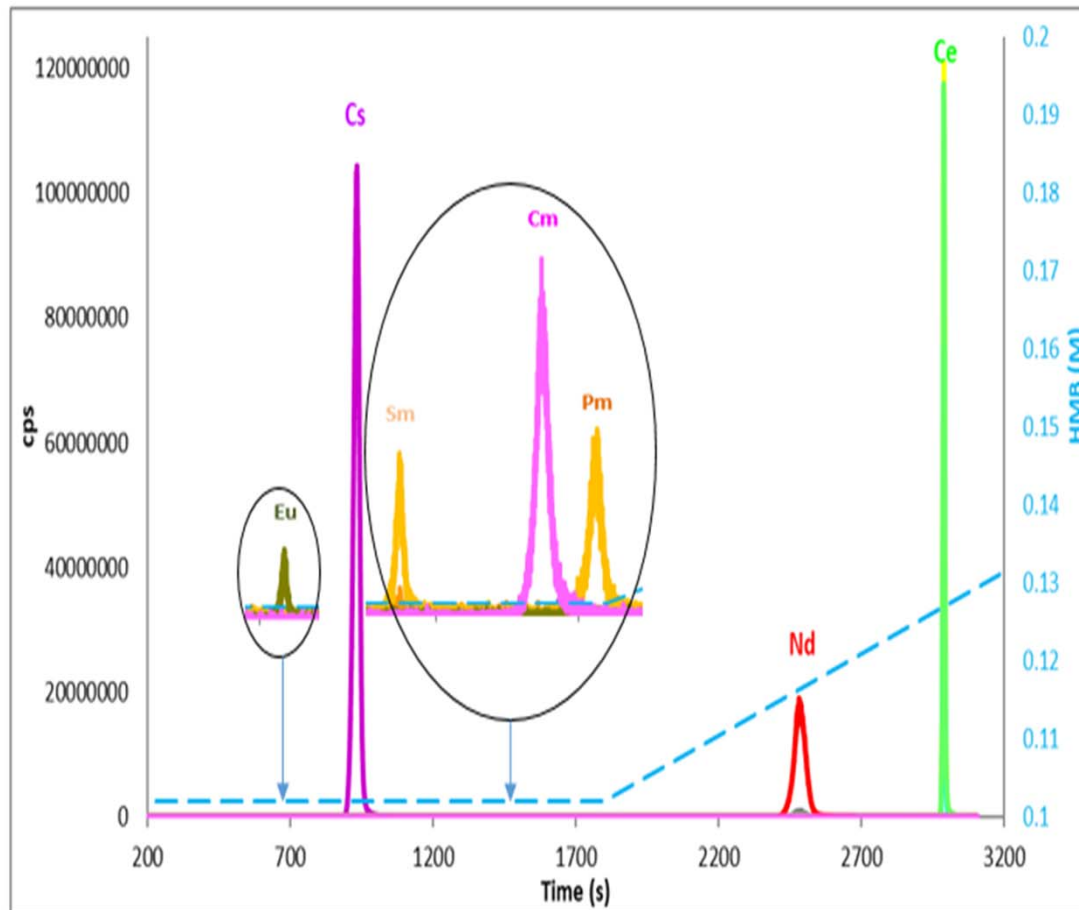
m/z	143	144	145	146	148	150
Nd	x	x	x	x	x	x
Ce		x				
Sm					x	x

Mesure de lanthanides dans un combustible





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





3. Etudes de spéciation



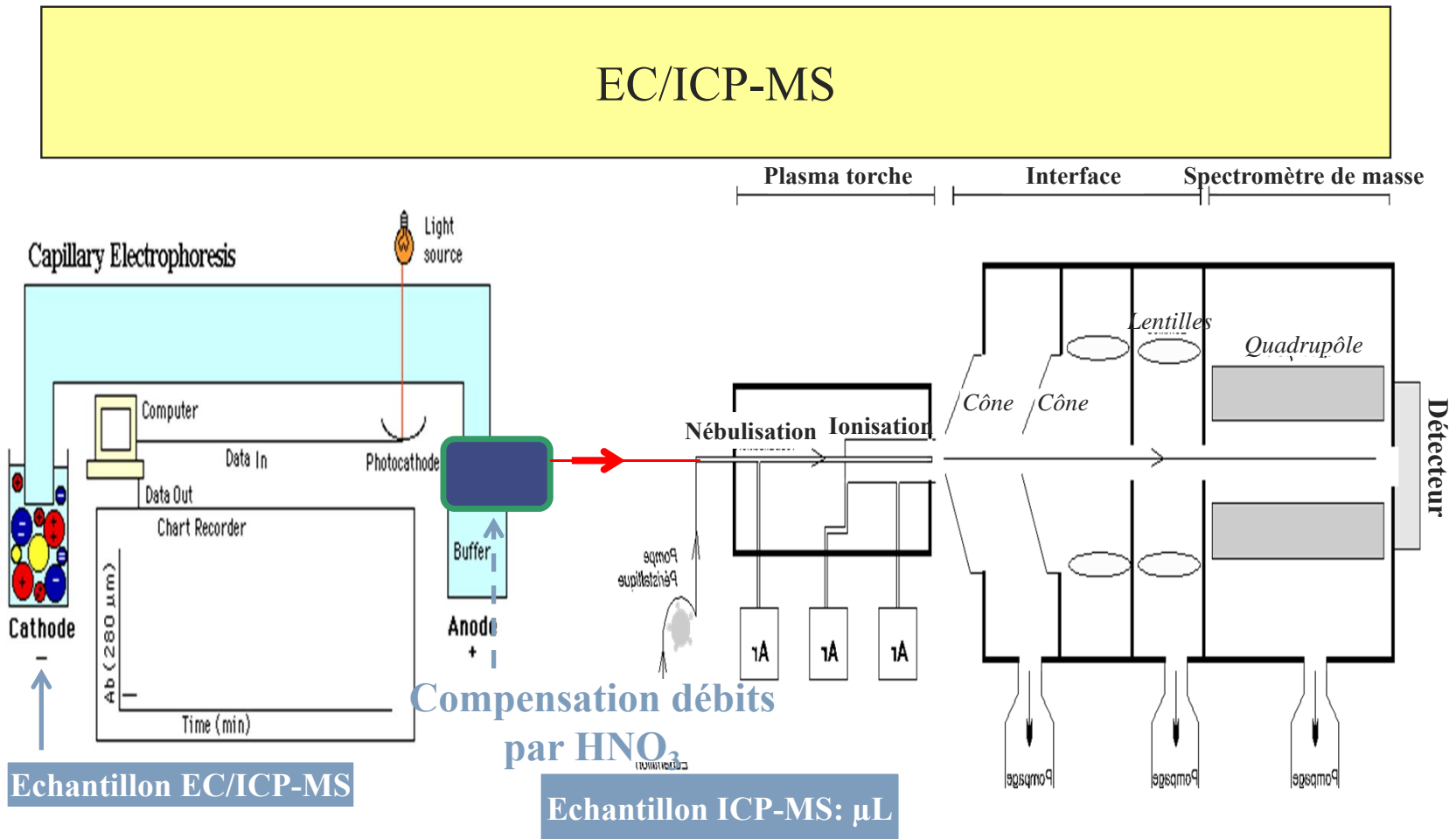
Mesure de ^{99}Tc et spéciation

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

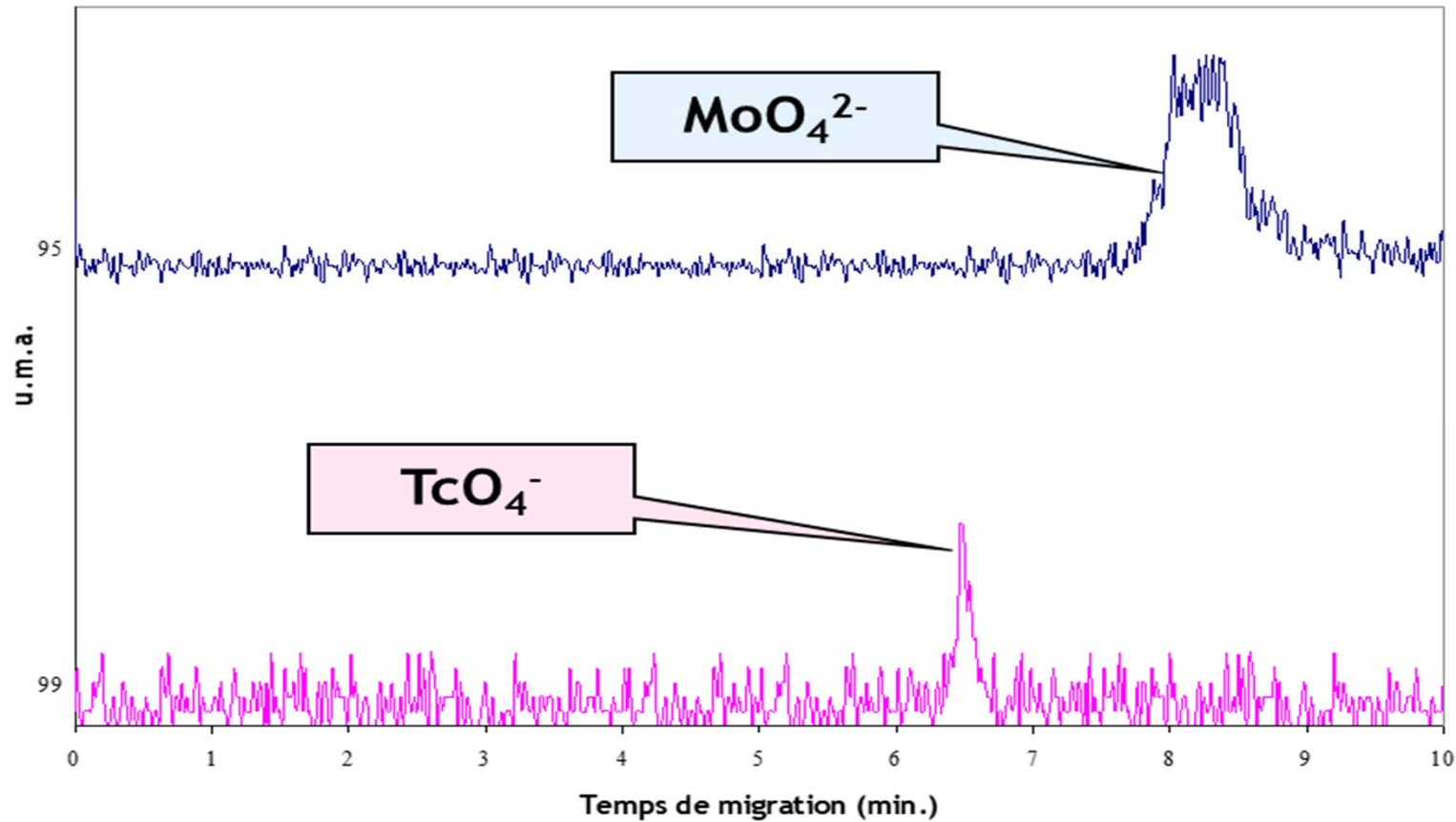


Mesure de ^{99}Tc et spéciation





Mesure de ^{99}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