



Cours ICP-MS

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

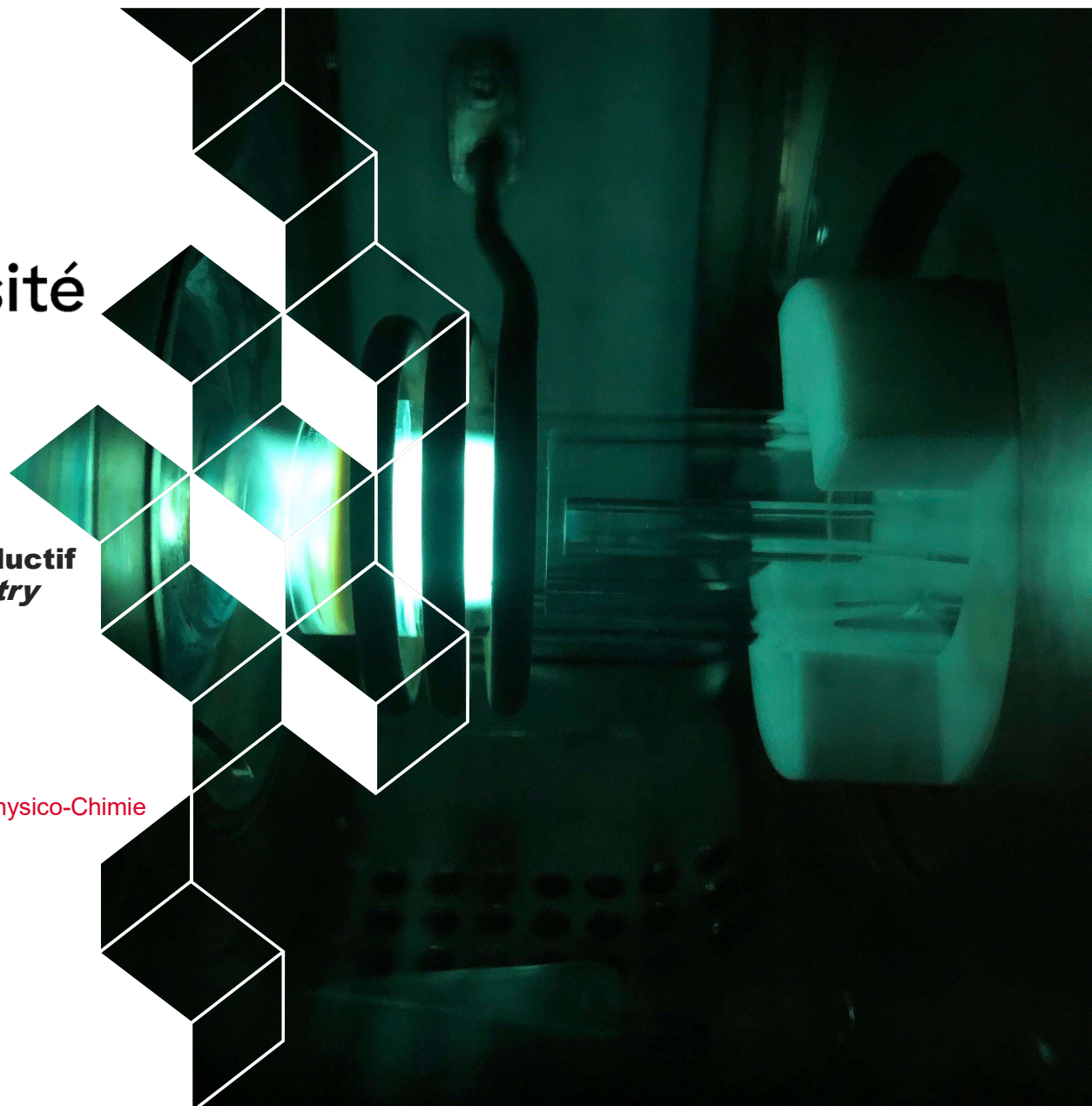
Partie 1: Instrumentation

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 28 Février 2024



Cours ICP-MS – 28 février 2024

1. Partie 1: Instrumentation (1h00)

Description de la source d'introduction de l'échantillon,
Description des spectromètres de masse.

2. Partie 2: Analyses par ICP-MS, Interférences (2h00)

Résolution des interférences,
Cellule de collision-réaction.

3. Partie 3: Performances analytiques (1h00)

Méthodes d'étalonnage,
Regard critique des résultats, calculs d'incertitudes, LDD, LDQ.

4. Partie 4: Applications (30 min)

ICP-QQQ,
Mesures isotopiques,
Études de spéciation.

5. Evaluation - TD (1h30)

SOMMAIRE - PARTIE 1

1. Introduction

Intérêt du couplage ICP-MS

Rappels

2. Plasma

3. Système d'introduction de l'échantillon

4. Spectromètres de masse

5. Détecteurs





1 ■ INTRODUCTION



ICP-MS

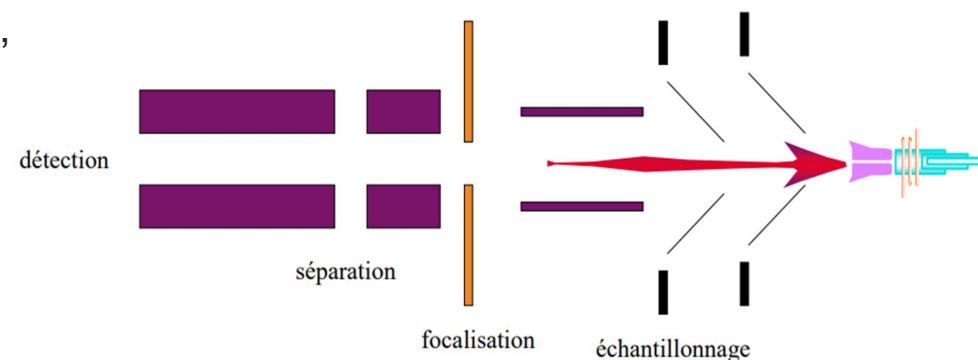
Introduit commercialement dès **1983**, l'**ICP-MS** (Inductively **C**oupled **P**lasma-**M**ass **S**pectrometry) est une **technique de quantification élémentaire** basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif.

Intérêts du couplage plasma induit par haute fréquence/spectrométrie de masse (ICP-MS):

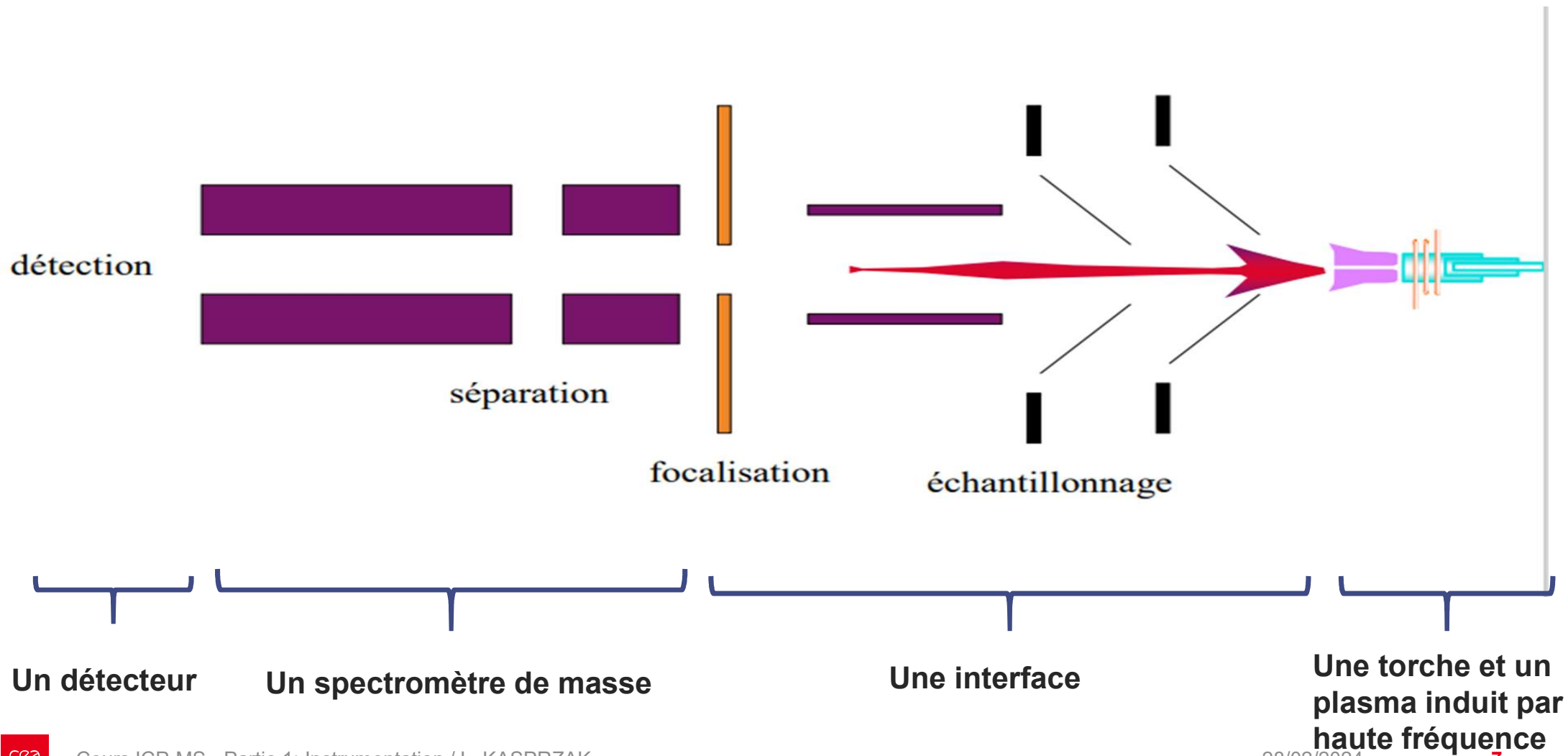
- Facilité de mise en oeuvre,
- Nombre limité d'interférences chimiques et spectrales (degré élevé de spécificité élémentaire)
- Qualités de la source d'introduction: coût modéré du gaz plasmagène (Ar abondance naturelle: 1 % dans l'atmosphère), absence de réactivité du milieu initial (gaz rare monoatomique), température élevée du plasma (6 000 à 8 000 K)
- Informations isotopiques: analyses de rapports (ou dilution) isotopiques
- Limites de détection basses (ng/L en phase dissoute et µg/kg en phase solide).

ICP-MS

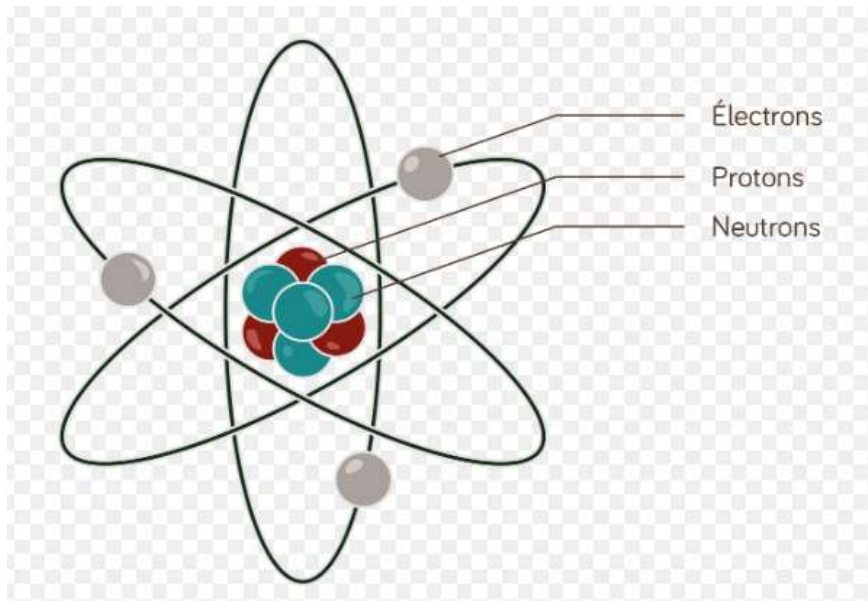
- Introduction de l'échantillon dans un plasma de gaz rare (gaz ionisé mais globalement électriquement neutre et caractérisé par la présence d'électrons libres):
 - **Liquide:** Couplage HPLC-ICP-MS, EC-ICP-MS, ICP-MS,
 - **Gaz:** CPG-ICP-MS,
 - **Solide:** LA-ICP-MS.
- Ionisation des éléments par Source ICP: Source plasma à couplage inductif
- En spectrométrie de masse: **détection des ions** que l'on sépare en fonction du **rapport m/z**



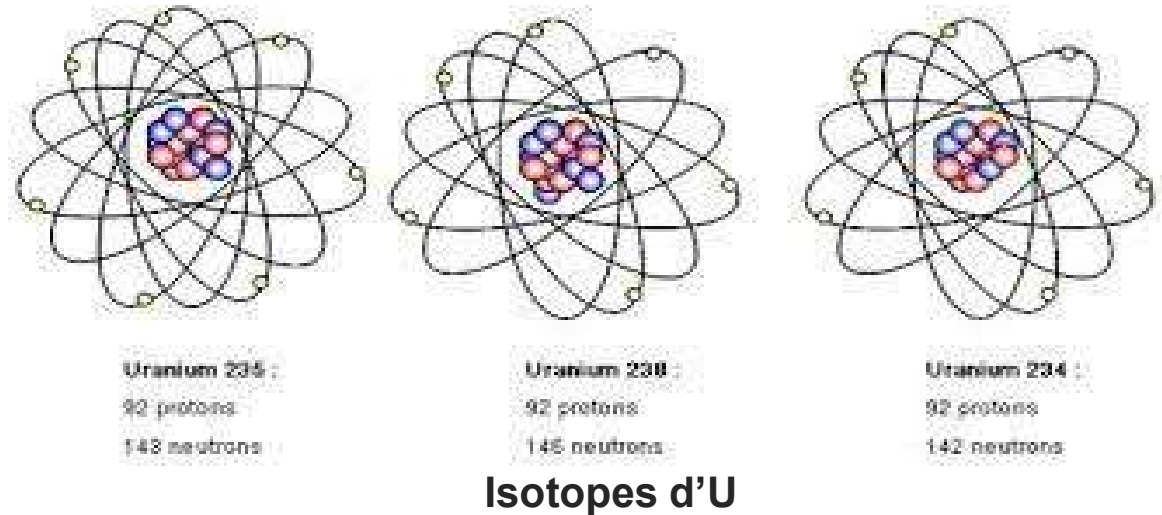
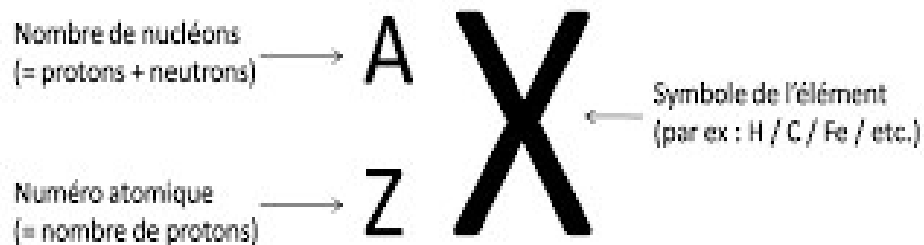
ICP-MS



Rappels atomes, isotopes et masse atomique



Un atome X

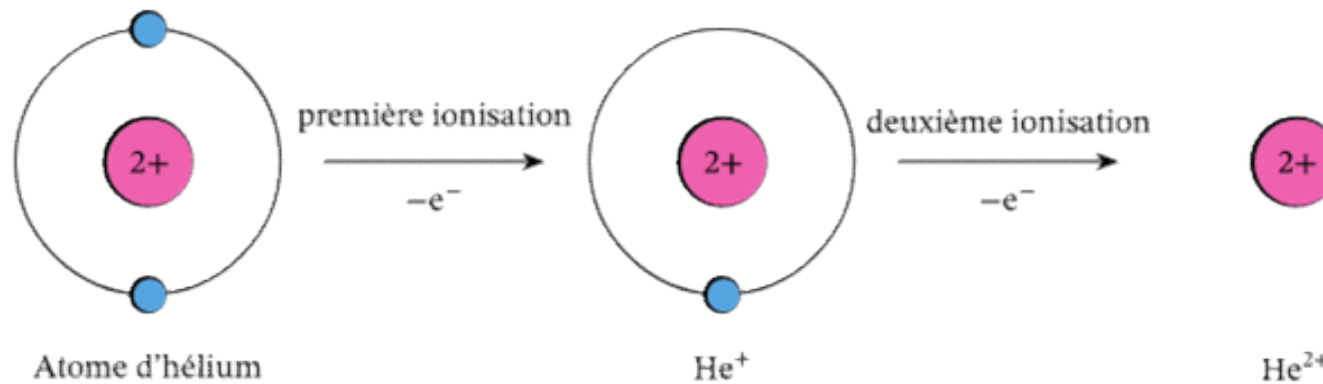


Exemple du Cuivre: Numéro atomique 29 et 2 isotopes

	⁶³ Cu (69,2 %)	⁶⁵ Cu (30,8 %)
Protons	29	29
Neutrons	34	36

Masse atomique (moyenne):
 $(0,692 \cdot 63) + (0,308 \cdot 65) = 63,6$

Rappels ionisation



Un quantum d'énergie permet l'expulsion d'un électron d'une couche externe transformant l'atome en ion



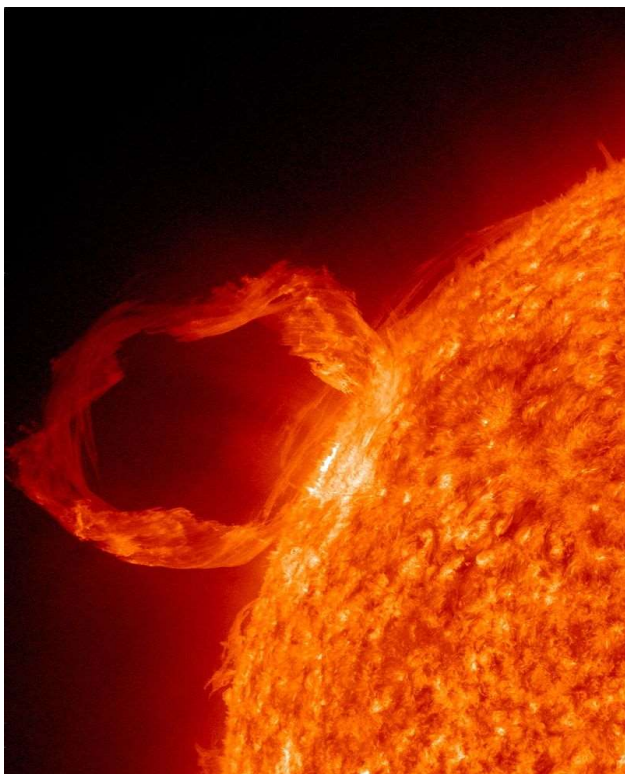
Potentiel d'ionisation

<div><div><div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div><div><div>Most Easily Ionized</div><div>Least Ionized</div></div><div><div>IP <6eV</div><div>IP 6eV - 8eV</div><div>IP 8eV – 10.5eV</div><div>IP >11eV</div></div></div><div><u>Ionization of elements</u></div></div></div>																		He				
H	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi								
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
		Th		U																		

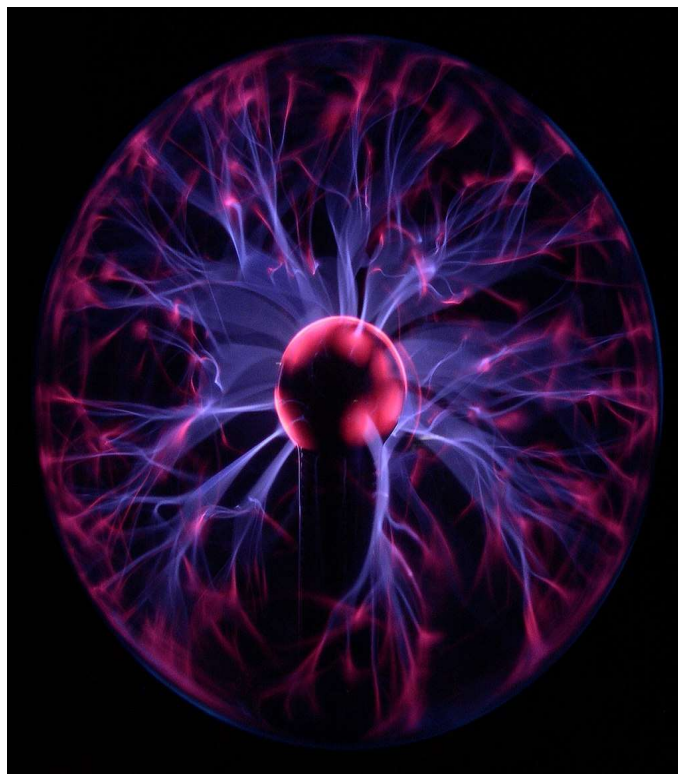


2. PLASMA

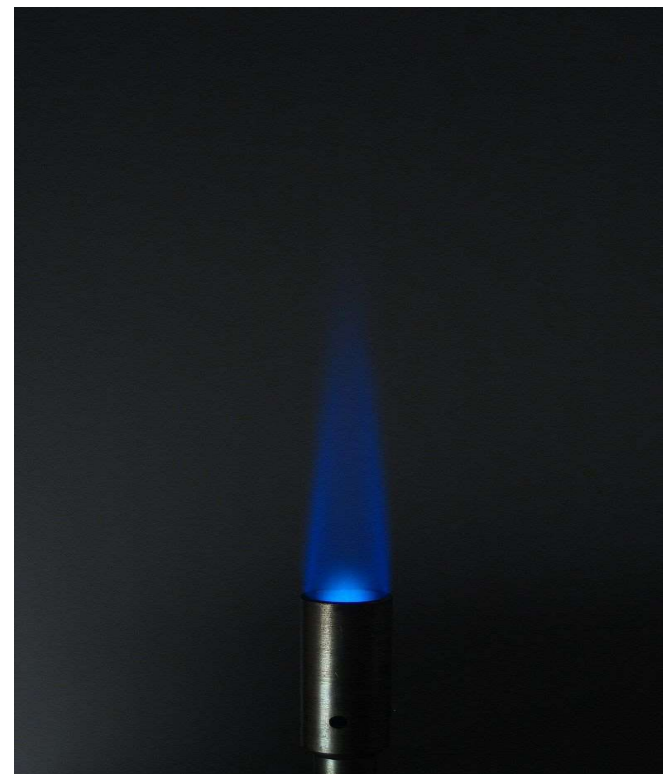
PLASMA



Soleil



Lampe à plasma



Flamme de haute température

PLASMA

Les plasmas sont répandus dans l'Univers et représentent plus de 99 % de la matière ordinaire.

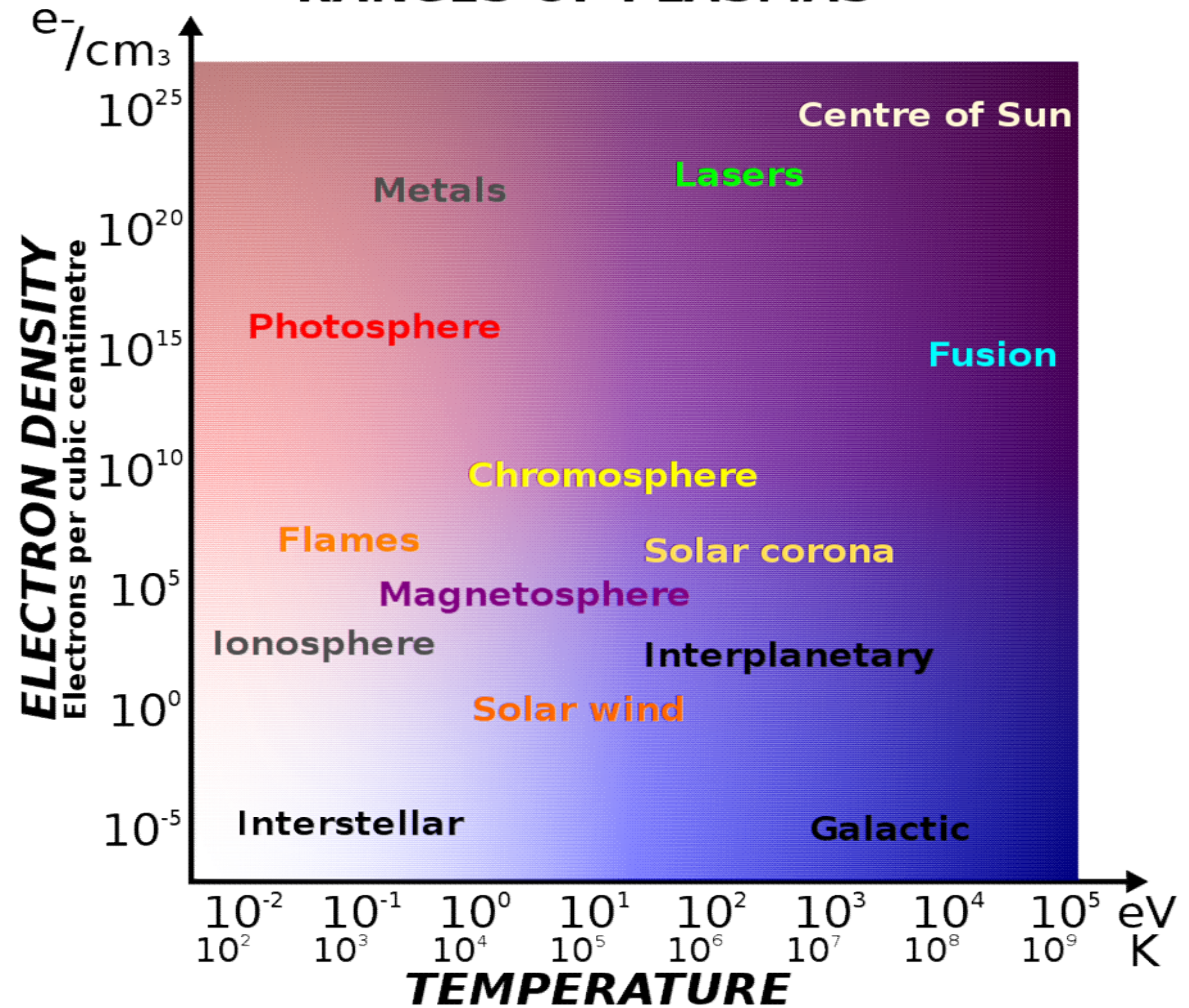
- **Plasmas naturels:**

- Plasma astrophysique
- Étoiles, nébuleuses gazeuses,
- Aurores boréales
- Foudre
- Ionosphère
- Vent solaire
- Queue des comètes
- Trainées des étoiles filantes
- Cœur des flammes

- **Plasmas industriels:**

- Décharges électriques
- Plasmas de traitement (implantation ionique)
- Téléviseurs
- Propulsion
- Fusion nucléaire (Tokamak)

RANGES OF PLASMAS





PLASMA

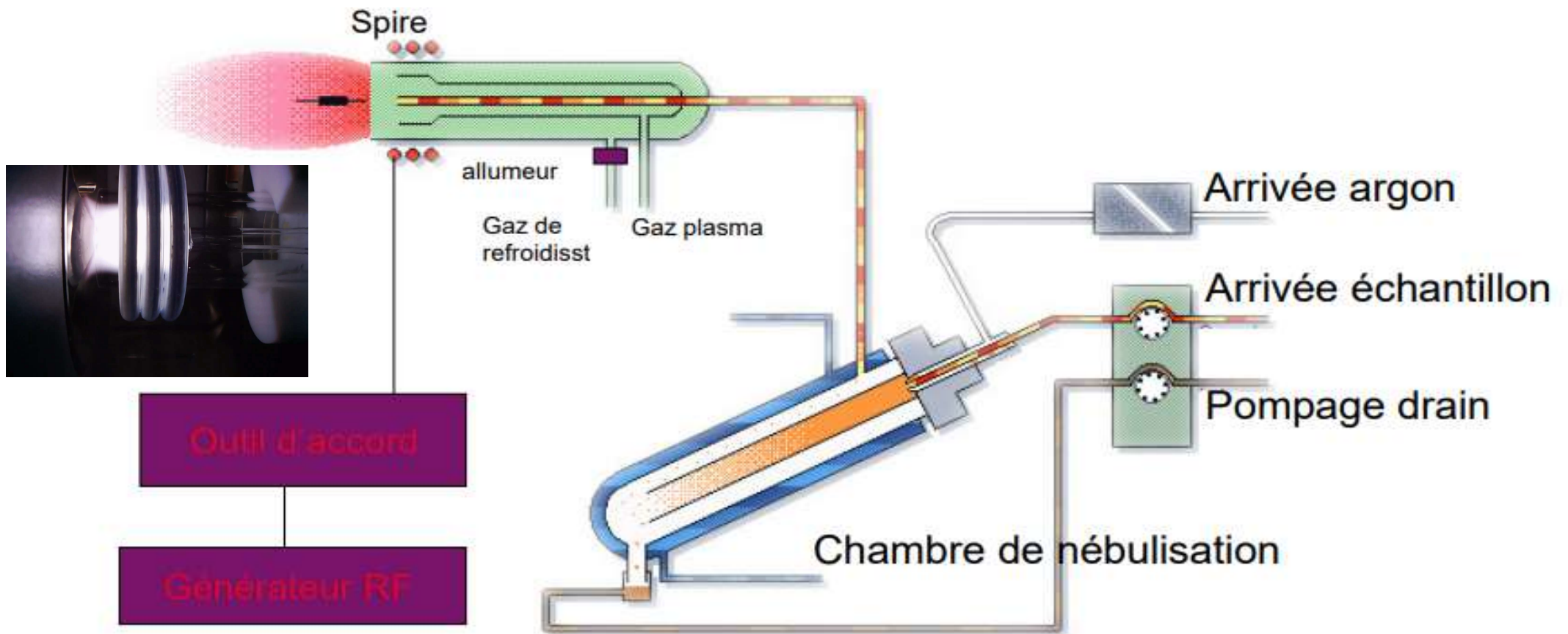
Un plasma est un gaz ionisé mais **globalement neutre** et caractérisé par la présence **d'électrons libres**.
En pratique, tout gaz ionisé peut presque être considéré comme un plasma.

On peut parler de **4^{ème} état de la matière**.

Quelques dates:

- **1942:** premières décharges inductives à Patm, Babat
- **1960:** Premier plasma ICP (fusion), Reed
- **1964:** 1^{ères} applications analytiques ICP, Greenfield, Fassel
- **1974:** Commercialisation systèmes ICP en émission
- **1983: Commercialisation systèmes ICP en MS**
- **1989:** 1^{er} ICP-MS Haute Résolution – PlasmaTrace
- **1994:** 1^{er} ICP-MS multi-collection – VG elemental
- **1997:** 1^{ère} cellule de collision réaction (Micromass)
- **1998:** 1^{er} multi-collecteur haute résolution

Torche ICP



Courtoisie Thermo Fisher

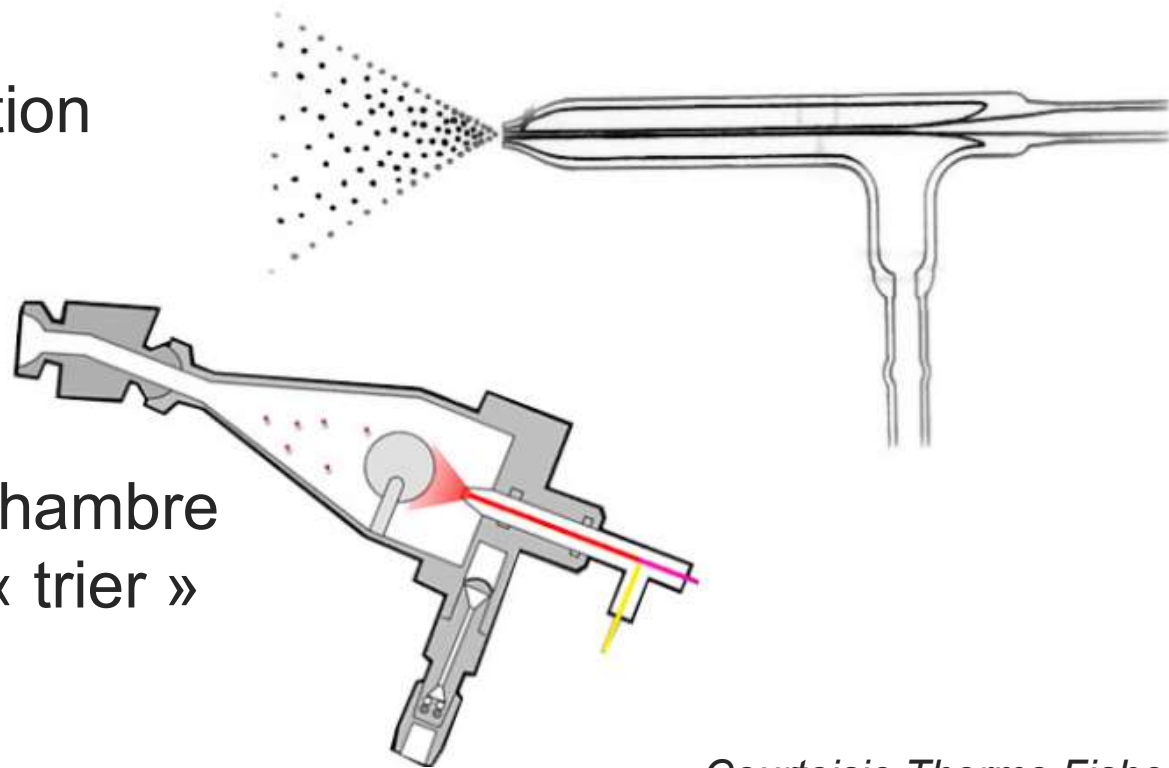


3. SYSTEME D'INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON

Introduction d'échantillon: formation d'aérosol

Le rôle principal du nébuliseur est la formation d'un aérosol

Le rôle principal de la chambre de nébulisation est de « trier » les gouttelettes

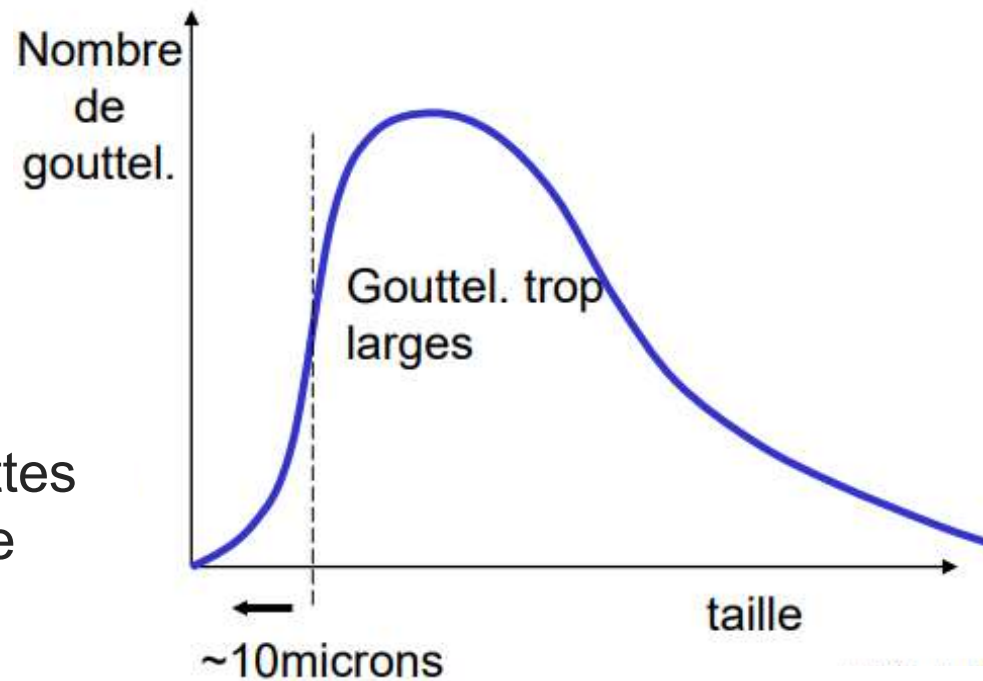


Courtoisie Thermo Fisher

Introduction d'échantillon: formation d'aérosol



Seules les gouttelettes de l'aérosol de cette zone passe dans le plasma



H. Willard, L. Merritt, J. Dean, F. Settle: Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth Publishing Company

Principaux types de chambre de nébulisation

Chambre de nébulisation simple passage:

Le flux d'aérosol est projeté contre une bille d'impact.

Seules les gouttelettes les plus fines parviennent au plasma.

Matériaux: Quartz, Téflon (HF)



Avantages: faible volume, rinçage rapide



Torche à plasma

Fonctions essentielles:

- **Véhiculer les gaz:**
 - Gaz plasmagène ou de refroidissement (15 L/min) (*formation plasma et refroidissement de la torche*),
 - Gaz auxiliaire (0,5 – 2 L/min) (*position du plasma par rapport à l'extrémité de l'injecteur et à la spire d'induction*),
 - Gaz de nébulisation et de transport (1 mL/min) (*transport échantillon au sein du plasma via l'injecteur*).
- **Introduire l'échantillon dans le plasma,**
- **Confiner le plasma à l'intérieur de la spire d'induction.**

Plasma ICP

Genèse du plasma

Purge de la torche à l'Ar

Ionisation de Ar par une étincelle

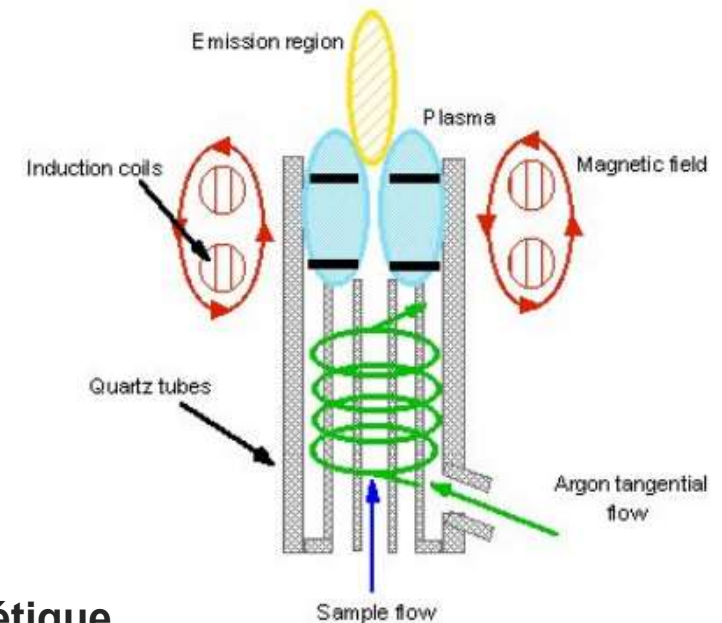


Induit un déplacement des électrons par le champ magnétique

Amplification du phénomène jusqu'à ce que tout le gaz soit ionisé

Libération de l'énergie thermique par effet Joule

énergie nécessaire à l'ionisation des autres composés

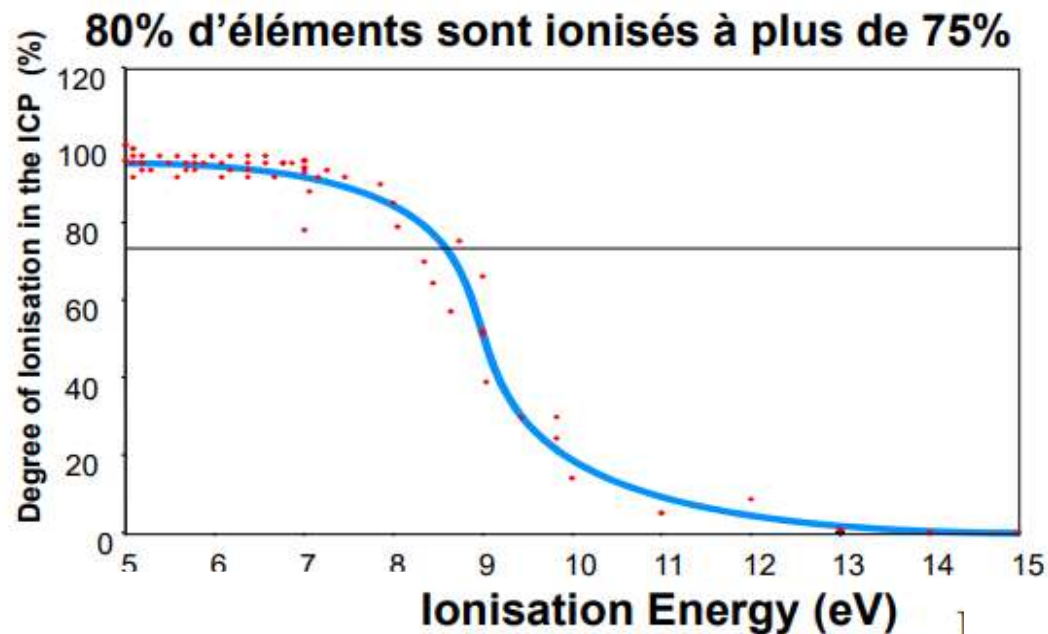


T° 6 000 - 8 000 K

Ionisation de l'échantillon

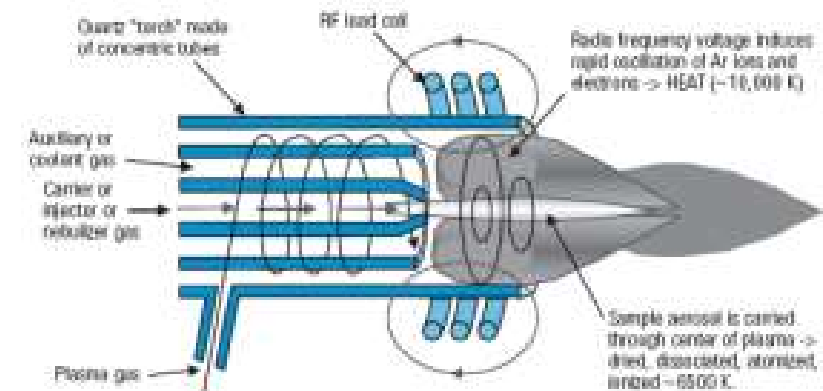
Rôle de la source d'ionisation: Dissociation de tout composé

Ionisation des atomes



Exceptions: As 52%, Se 33%, S 14%

Avantages: Source à P atm



Courtoisie Agilent

- Hautes températures atteintes
- Temps de résidence longs
- Dissociation efficace
- Ionisation efficace
- Echantillons à pression atmosphérique

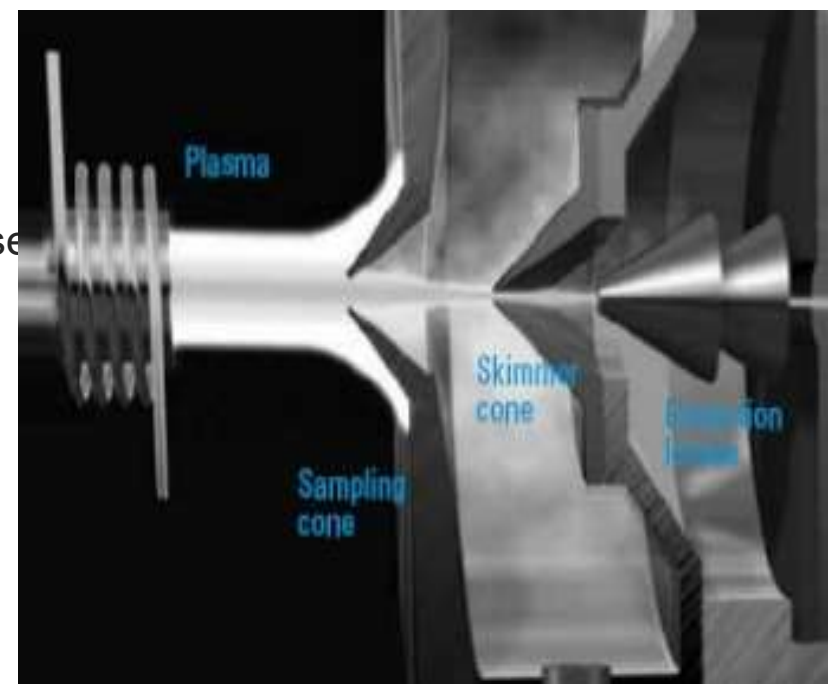
Gaz plasmagène, nécessite EI élevée: He (24,6 eV), Ne (21,56 eV), **Ar (15,76 eV)**



ICP-MS: interface et optique ionique

De quoi avons-nous besoin?

- **Prélever les ions** dans le plasma
- **Passer de P_{atm} à un vide** compatible avec le spectro de masse
- Passer d'une température de **6000 K** à **T ambiante**
- **Eviter la formation d'espèces moléculaires**
- **Eviter le changement de composition** du plasma
- **Fiabilité**



ICP-MS: interface et optique ionique

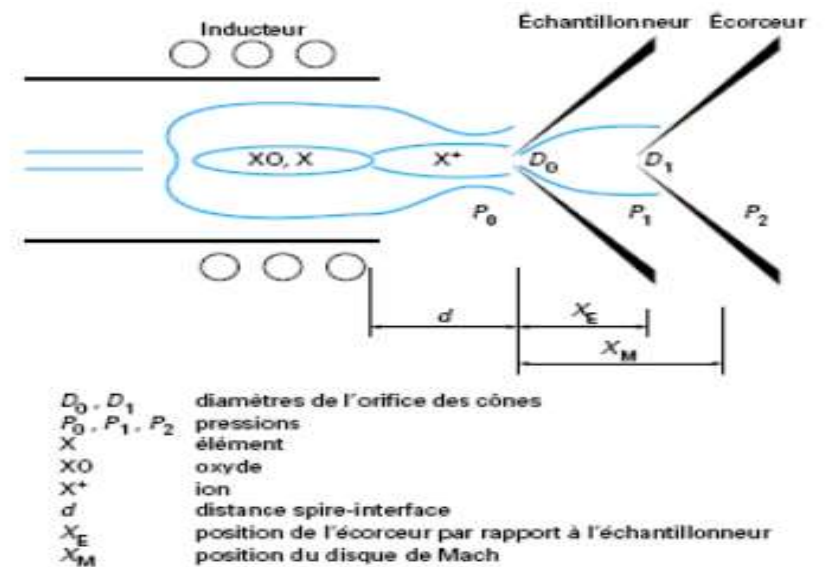
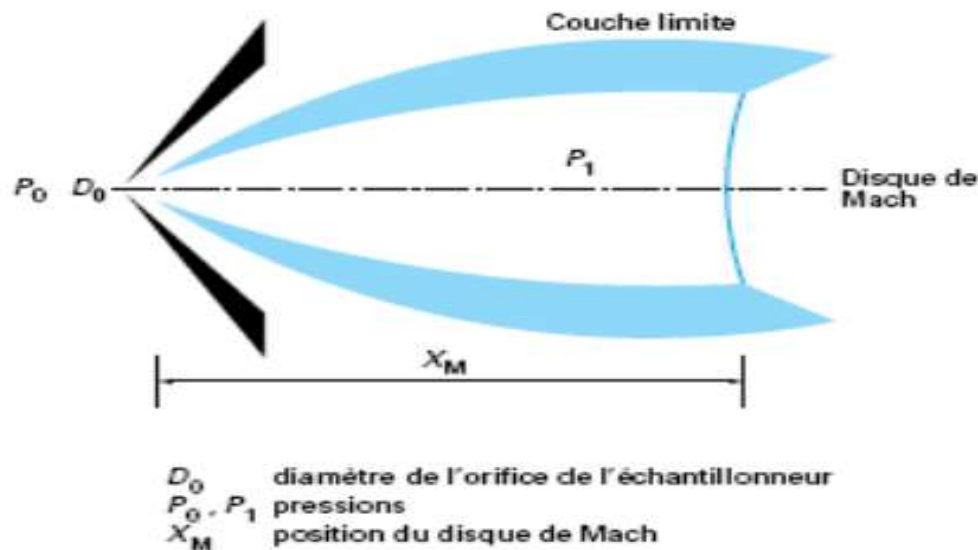
Conception de l'interface à deux étages: 2 cônes

2 cônes: l'échantillonneur (*sampler*) et l'écorceur (*skimmer*)

Pression intermédiaire entre les deux cônes avec pompage

Diamètre orifices: 0,5 à 1,3 mm

Distance entre les deux cônes: 2 – 10 mm (*disque de Mach*)

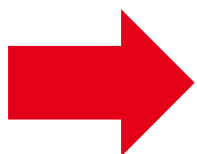




ICP-MS: interface et optique ionique

Conceptions des cônes:

Le matériau utilisé doit avoir une **conductibilité thermique élevée** pour pouvoir évacuer les calories et doit être relativement **inerte aux réactions chimiques**



Alliage à base de Ni souvent utilisé

Pt utilisé car inerte chimique (mais cher)

Forme et état de surface sont des paramètres importants pour la durée de vie et les effets mémoires

Inspection et nettoyage périodique: taille et forme de l'orifice (arrête) cruciales



Concentration en sel et direction du faisceau d'ions



Cônes échantillonneurs



Cônes écorceurs



ICP-MS: interface et optique ionique

Obtention du vide à l'aide de pompes (turbo moléculaires, à diffusion)

Problèmes possibles:

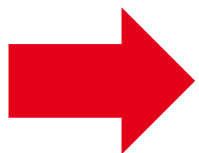
- Décharge entre le plasma et le cône échantillonneur
- Erosion du cône échantillonneur
- Présence de photons qui peuvent générer un bruit électronique

Energie des ions

Energie cinétique due à la Température du plasma ($5/2$ kT)

Energie cinétique due à l'accélération du faisceau d'ions (supersonique)

Dispersion en énergie



Nécessité d'une optique ionique

Divergence du faisceau en arrière du cône écorceur

Dispersion en énergie

Besoin d'arrêter les photons

Charge espace



ICP-MS: interface et optique ionique

Trajectoire des ions:

- Trajectoire dépend de E_c qui dépend de leur masse
- Effet charge d'espace: répulsion mutuelle des ions dans le faisceau
- Les ions les plus lourds sont les moins affectés
- La présence d'ions lourds modifie la trajectoire des légers

Optique ionique:

Utilisation de lentilles électrostatiques

Lentille d'extraction

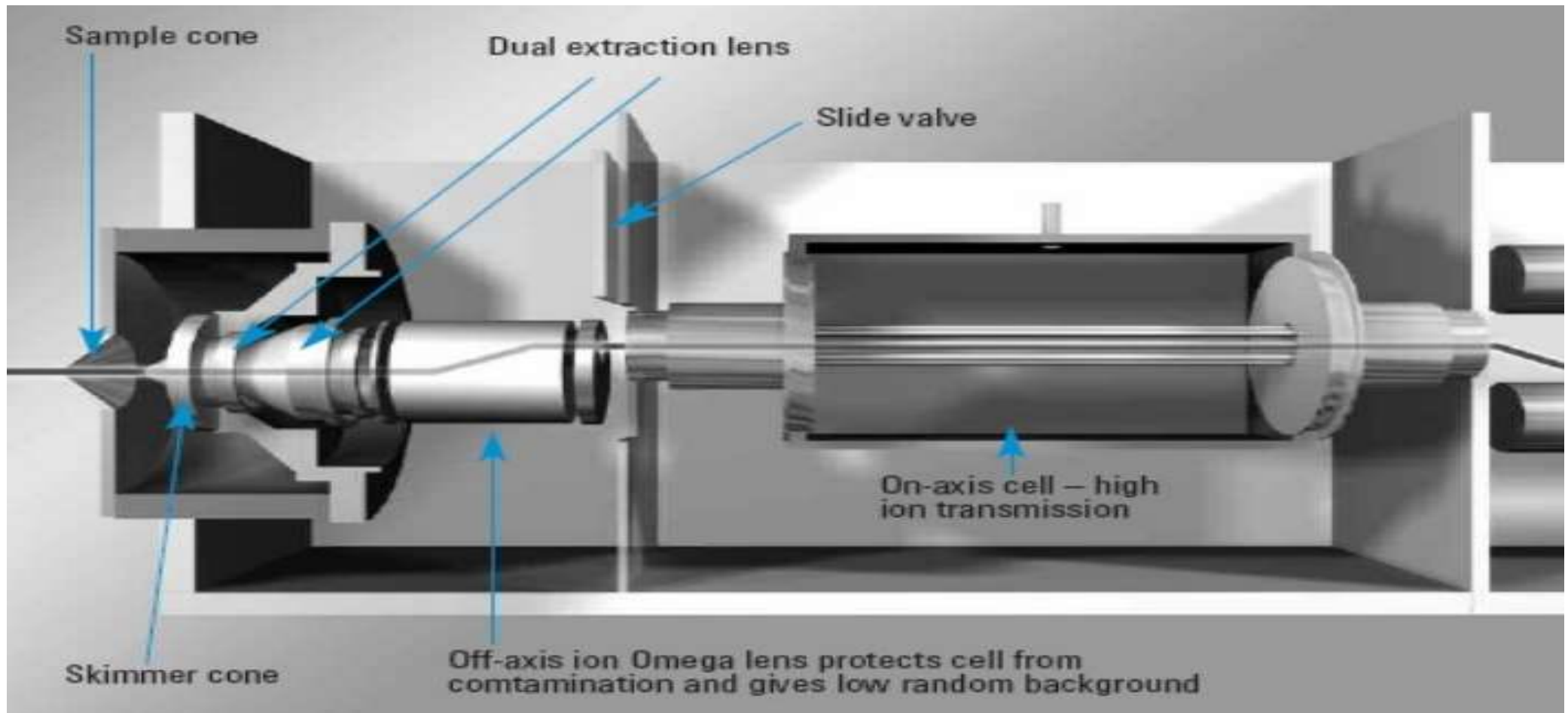
Boîte de Bessel (filtre en énergie et photon stop)

Lentilles d'Einzel (regroupe les ions)

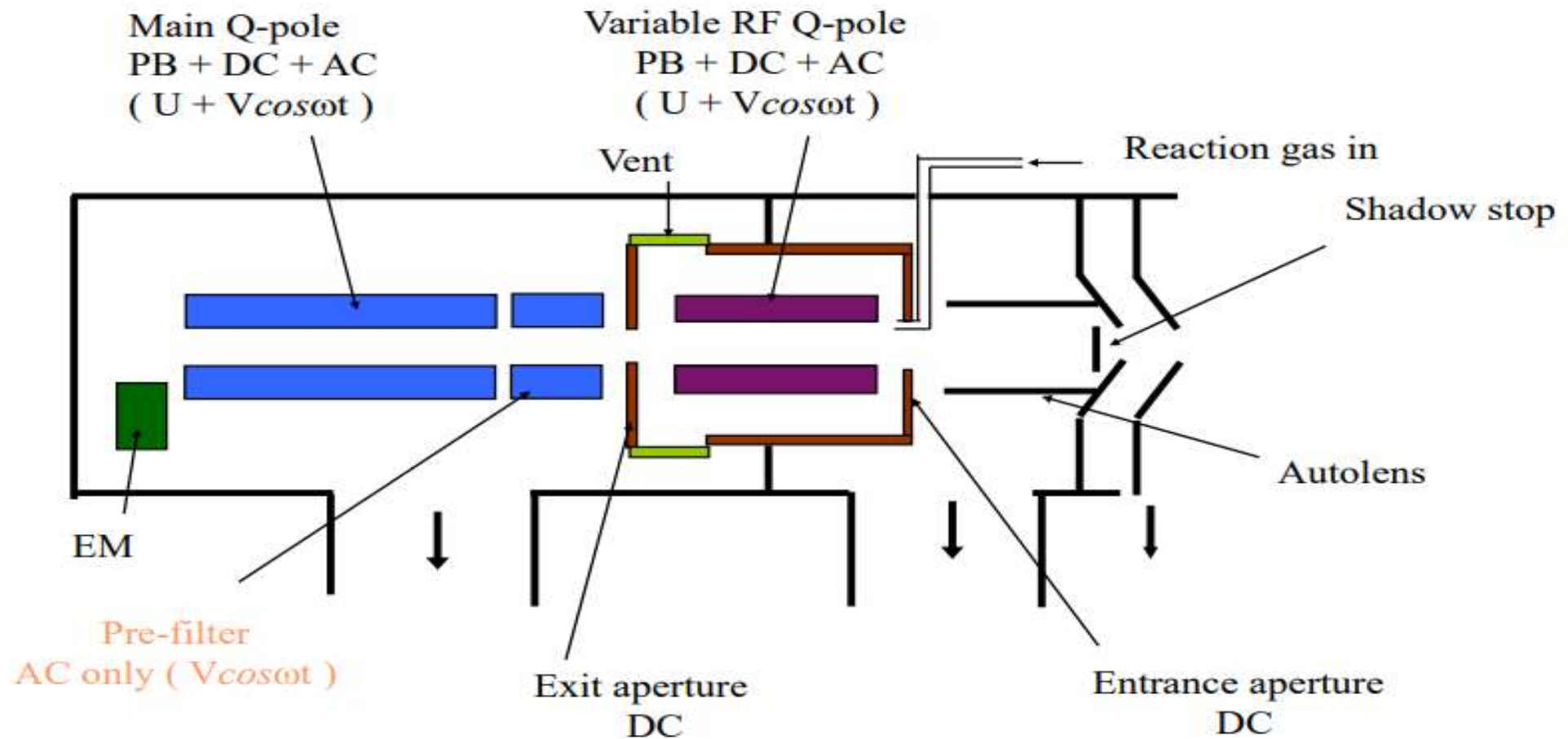
Photon stop

Dispositif quadripolaire en mode transmission (alignement des ions)

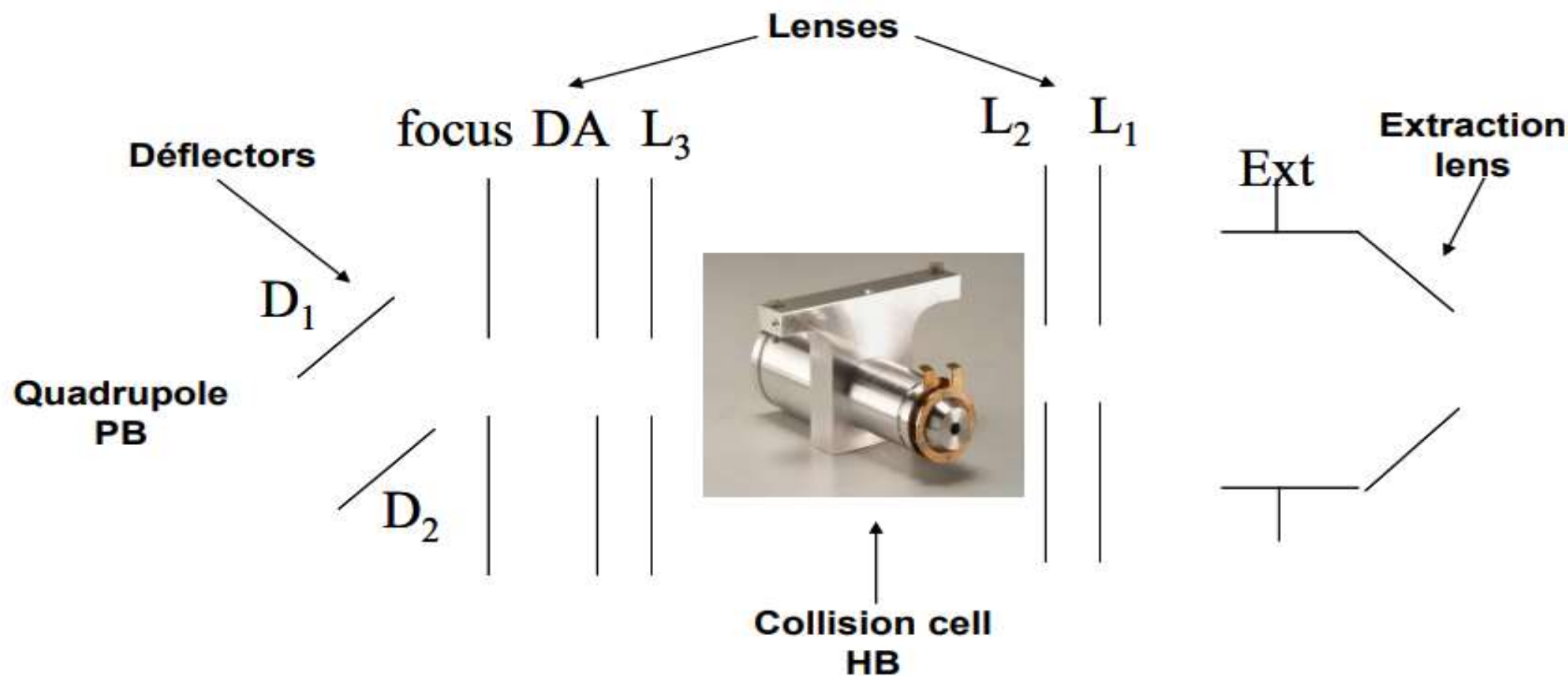
ICP-MS: interface et optique ionique AGILENT



ICP-MS: interface et optique ionique PERKIN ELMER



ICP-MS: interface et optique ionique THERMO-FISHER





4. SPECTROMETRES DE MASSE

ICP-MS: Résolution

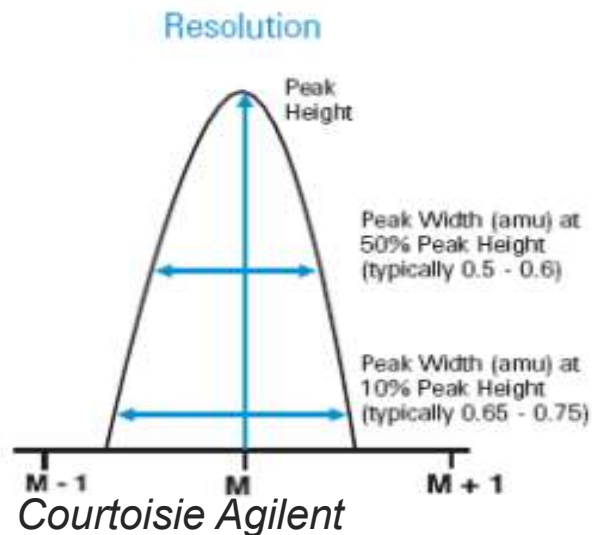
Spectrométrie de masse inorganique

$m/z < 300$

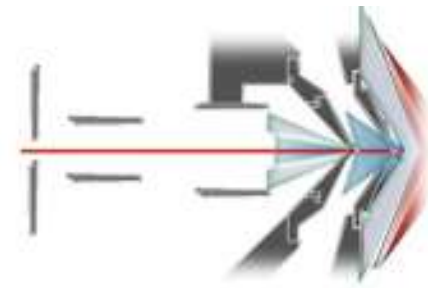
Mesure de traces (ppb-ppt) et ultra-traces (ng/L – pg/L)

Mesure des concentrations avec justesse (interférences) et répétabilité

Mesure de rapports isotopiques



$$R = \frac{M}{\Delta M}$$



ppx	xg/L	xg/g
1 ppm	1 mg/L	1 µg/g
1 ppb	1 µg/L	1 ng/g
1 ppt	1 ng/L	1 pg/g
1 ppq	1 pg/L	1 fg/g

Isotope	Ion interférent	Résolution
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	2 500
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl	7 800
⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar	9 700
⁴⁰ Ca	⁴⁰ Ar	193 000

ICP-MS: résolution

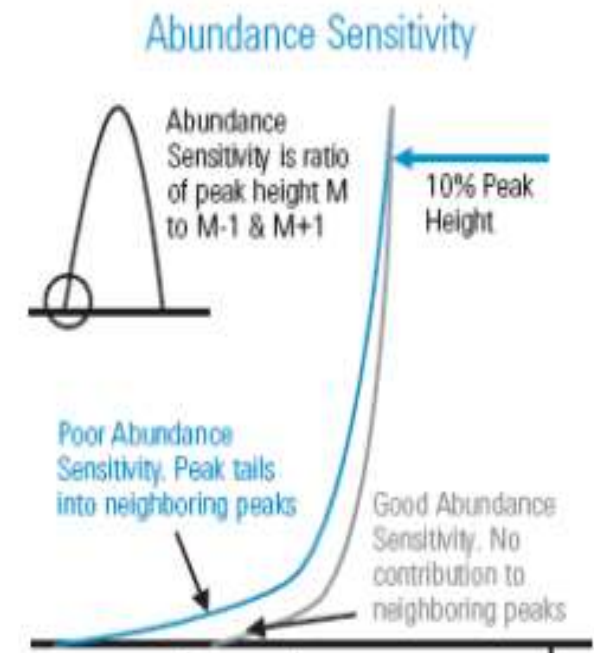


Résolution / pouvoir de résolution des principaux systèmes

Système	Résolution / pouvoir de résolution
Quadripôle	2 000
Trappe à ions	1 400
Temps de vol	1 800
Secteurs	4 500 – 20 000
ICR-TF	1 700 000

Sensibilité en abondance

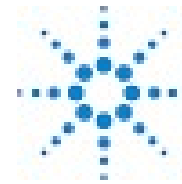
Propriété du pic:
À M+1, M-1



ICP-MS

Principaux spectromètres

- Filtre quadripolaire
- Secteur magnétique (HR et MC)
- Temps de vol
- Trappe à ions
- ICR



Agilent



PerkinElmer
For the Better

ThermoFisher
SCIENTIFIC



ICP-MS: Filtre quadripolaire

Section des barres: circulaires ou elliptiques

Diamètre intérieur, $2 r_0$

Longueur des barres

Haute fréquence

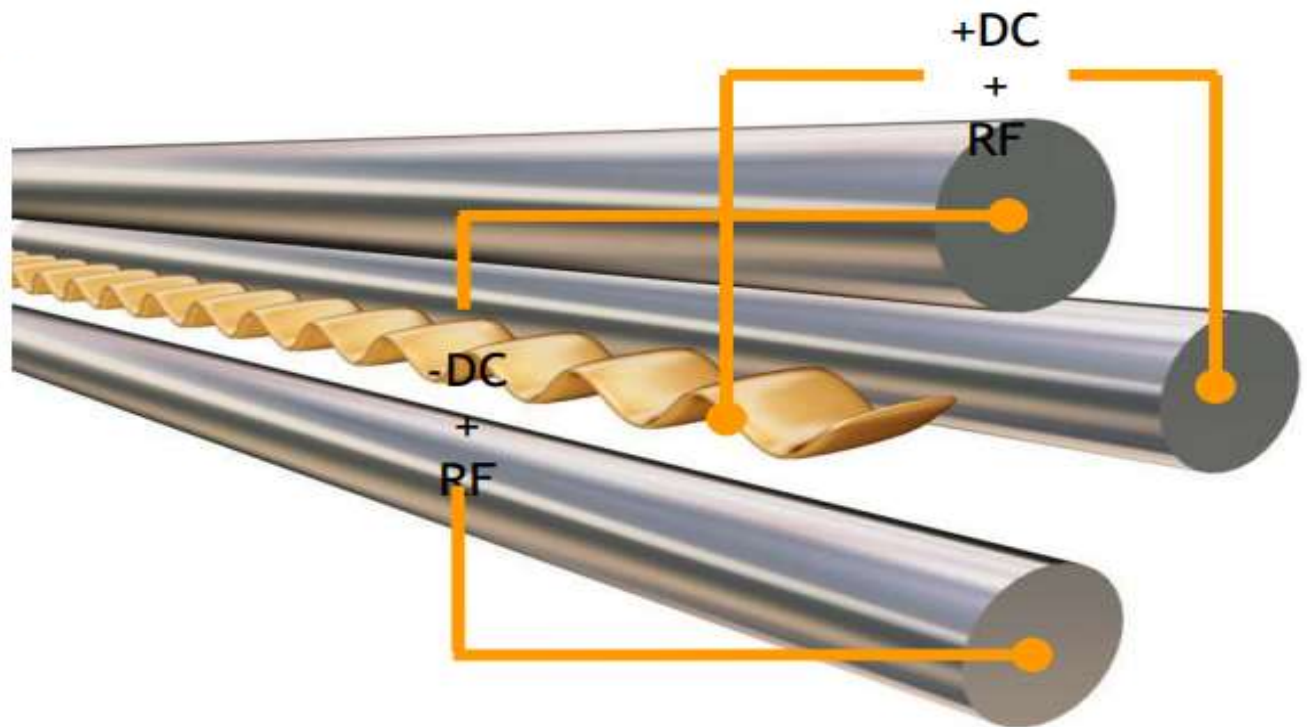
Caractéristiques:

Système séquentiel

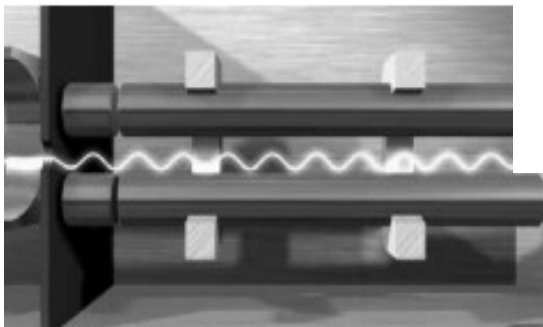
Résolution limitée

Vide modéré

Coût acceptable



Courtoisie Thermo Fisher

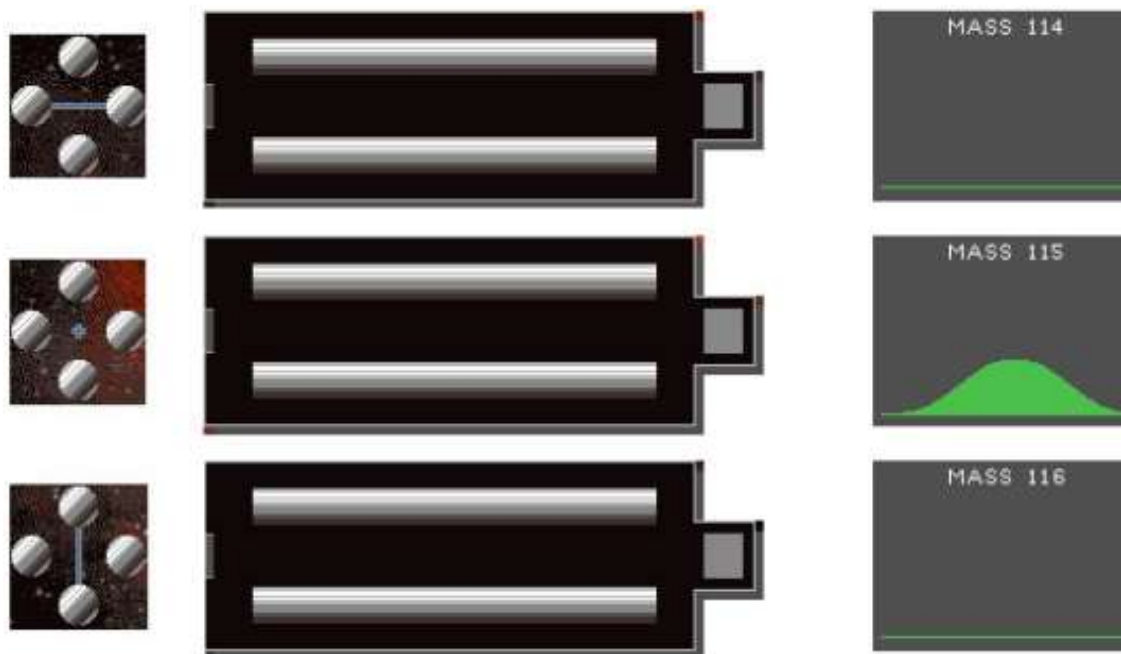


Courtoisie Agilent



ICP-MS: Filtre quadripolaire

A ce moment le but est qu'à n'importe quel moment, un ion passe sur cet axe directement vers le détecteur



Courtoisie Thermo Fisher

Le potentiel électrique d'une paire de barreaux est ajusté par rapport à une autre paire, afin que les ions soient propulsés sur une trajectoire circulaire et autour de l'axe des barreaux. A chaque moment les conditions changent afin de permettre à un ion/isotope typique de passer, d'où le fonctionnement séquentiel...

ICP-MS: Secteur magnétique

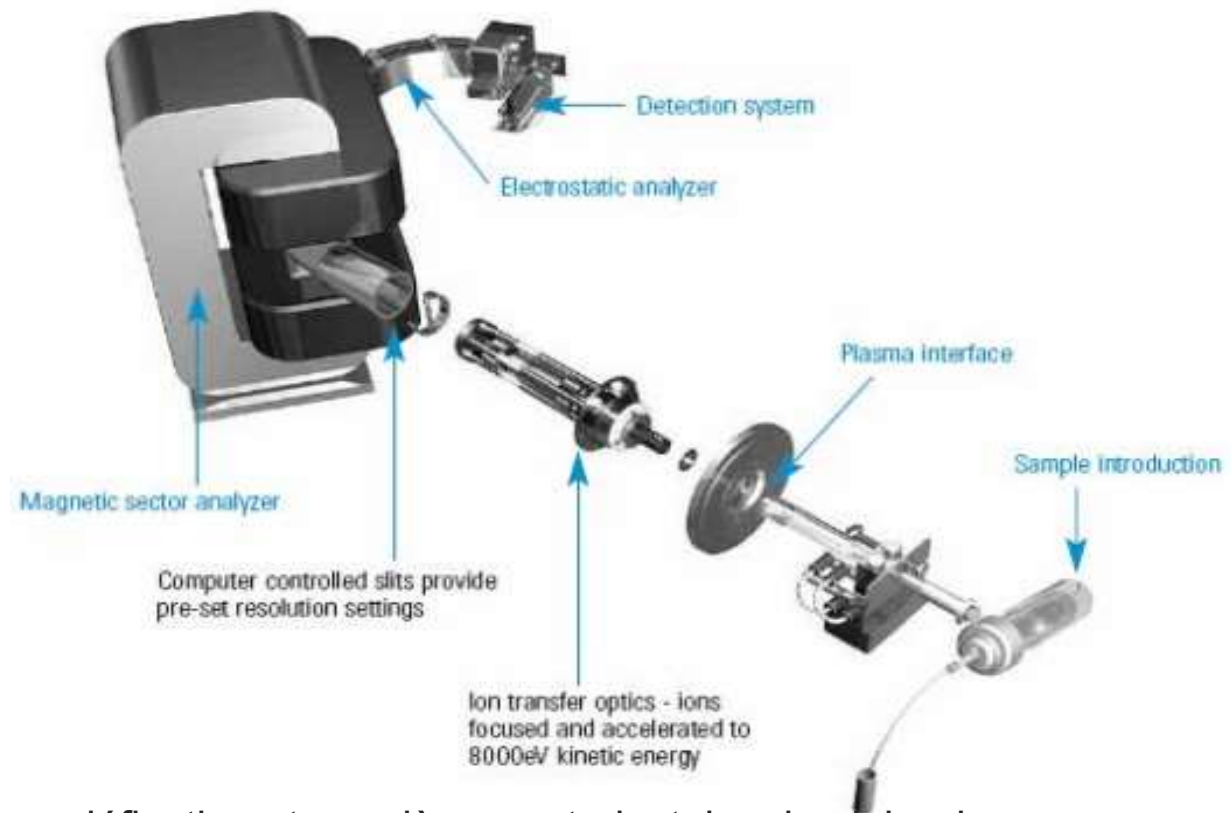
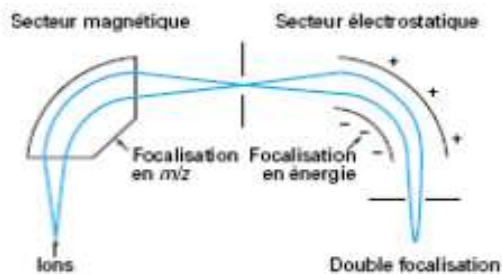
Accélération d'un ion
avec une tension U

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = zU$$

Action champ magnétique B

Force F subie par ion (z, v)

$$F = B.z.v$$



L'ion subit une déflexion et acquière une trajectoire circulaire de rayon R_B avec une force centripète F

$$F = \frac{mv^2}{2U}$$

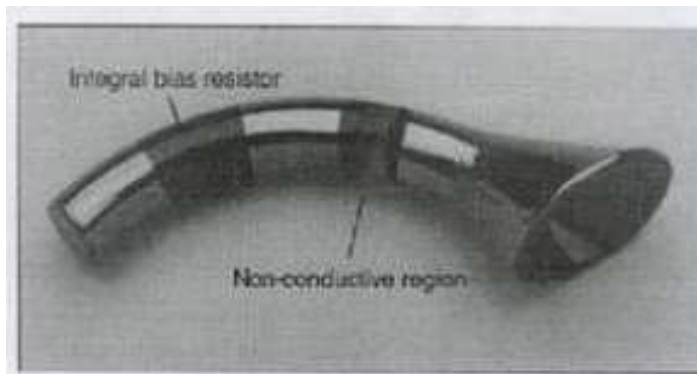


5. DETECTEURS

Détecteurs

Détection directe des ions: **durée de vie limitée du détecteur**

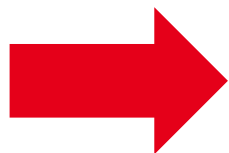
Implantation des ions



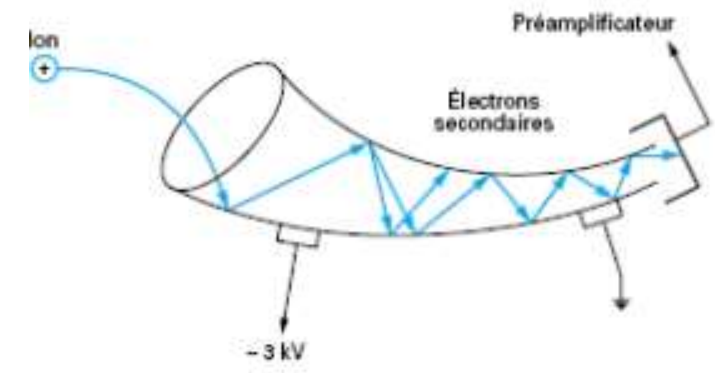
Multiplicateur d'électrons:

Cône de verre recourbé et recouvert à l'intérieur d'une couche d'oxyde semi-conducteur

Gamme dynamique limitée en mode comptage

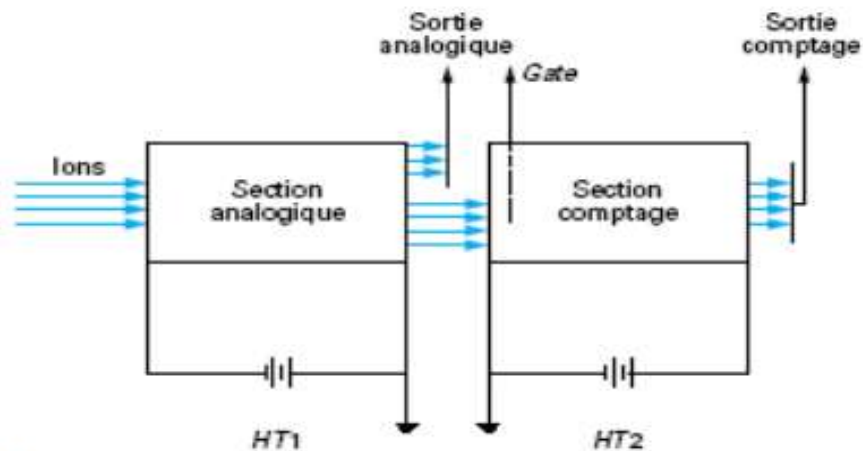


Peu à peu remplacé par multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes et électrode de Faraday



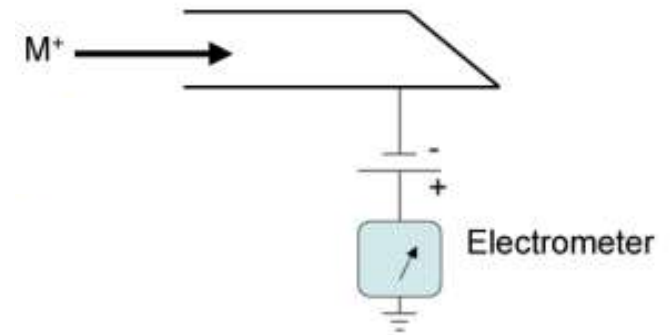
Détecteurs

Multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes



Détecteur de Faraday

La coupe de Faraday comporte une électrode de collection (Cu, Ta) dont on mesure le courant électrique dû au faisceau d'ions incident. L'électrode est dans une cage pour empêcher la perte des ions réfléchis et des électrons secondaires éjectés.



Fonctionnement en mode analogique (forts signaux)

Cours ICP-MS - Partie 1: Instrumentation / L. KASPRZAK

28/02/2024

40



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: A. Nonell, R. Brennetot