



Cours ICP-MS

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

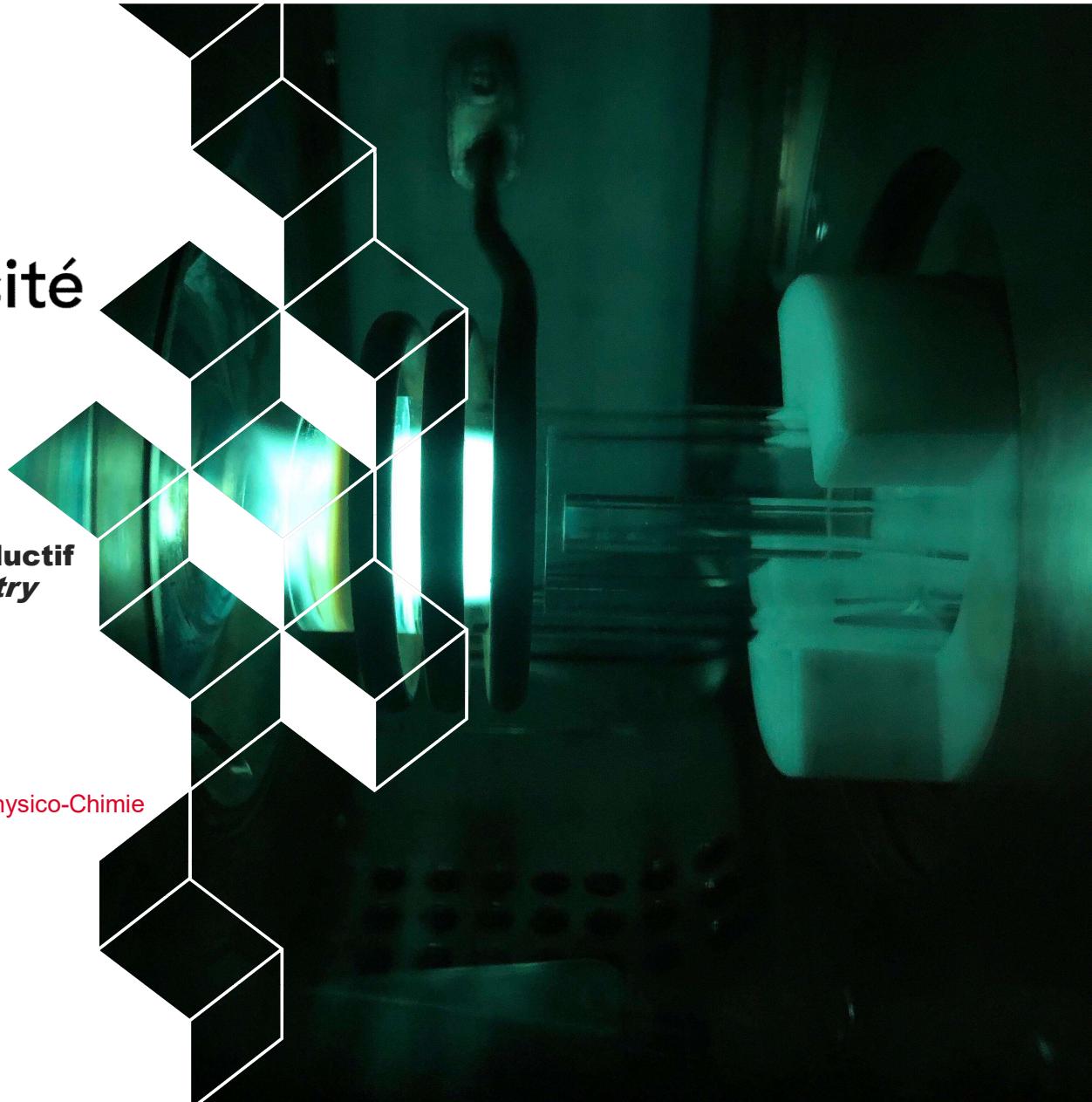
Partie 2: Analyses par ICP-MS, Interférences

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



SOMMAIRE - PARTIE 2

1. Introduction

Analyses par ICP-MS, les interférences

2. Interférences non spectrales

3. Interférences spectrales

4. Méthodes de résolution

5. Cellule de collision-réaction

6. Conclusions



1 ■ INTRODUCTION



ICP-MS: interférences

2 types d'interférences

- **Non spectrales:**

- Résultent de la matrice ou de l'élément à analyser
 - Viscosité de l'échantillon, charge en sel ...

- **Spectrales:**

- Impossibilité de séparer deux rapports masse sur charge identiques

Comment résoudre ces interférences pour effectuer l'analyse?



2. Interférences non spectrales

Interférences non spectrales (effets de matrice)

Liées à la matrice de l'échantillon: charge élémentaire totale, nature des éléments majeurs, solvant, viscosité, etc ...

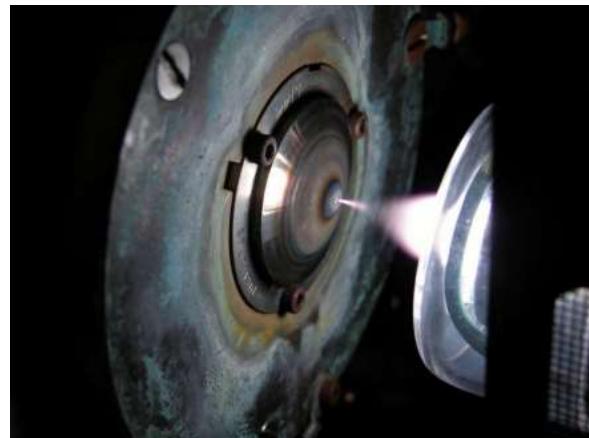
Effets:

- Réduction/augmentation de la sensibilité de l'analyte (vs référence):

Liée au transport de l'échantillon, à la nébulisation, aux conditions plasma (taux d'ionisation, extraction des ions, ...) → modification de la transmission (biais de masse)

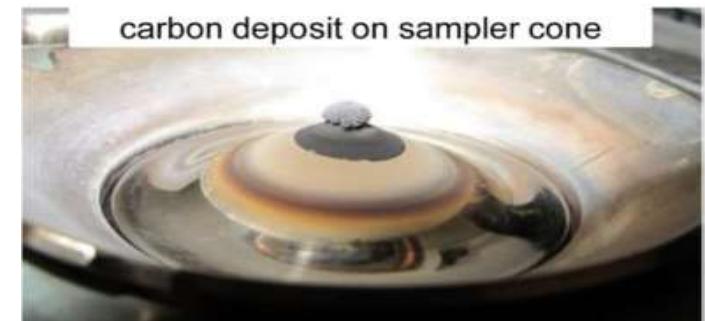
(transmission préférentielle des isotopes lourds, effets de charge au niveau de l'interface)

- Bouchage cônes



Ø sampler~1mm

Ø skimmer~0.7mm





Interférences non spectrales: résolution

Interférences spectrales physiques:

dues au transfert d'échantillon, formation de l'aérosol,
taux d'ionisation

Affectées par:

- viscosité de l'échantillon
- [acide]
- [solide dissout] ex: NaCl, KCl, ...

Solution:

- Imiter la composition de l'échantillon = matrix matching
- étalon interne
- Étalonnage par ajouts dosés

Interférences spectrales dues à l'effet de charge – espace:

dues au fait que les masses lourdes affectent le trajet des légers

Solution:

- Dilution de l'échantillon
- étalon interne de masse similaire à l'analyte
- Élimination de la matrice (ETV, mise à sec et reprise, ...)



Interférences non spectrales: résolution

Interférences spectrales dues au transfert de charge:

ex lorsque $[Na]$ ↗ le signal de l'analyte ↘

Solution:

- Dilution de l'échantillon
- Élimination de la matrice
- Imitation de la composition de la matrice
- Étalonnage par ajouts dosés

Interférences spectrales dues à l'effet mémoire:

éléments sensibles à l'effet mémoire: Hg, Li, B, I, ...

Solution:

- spécifique à l'analyte à doser et à la matrice
- Ex Hg: mesure en milieu Cl^- et NO_3^- avec présence de Au



3 ■ Interférences spectrales



Interférences spectrales

Causées par des ions mono-atomiques ou poly-atomiques ayant la même masse nominale (**m/z**) que l'élément d'intérêt.

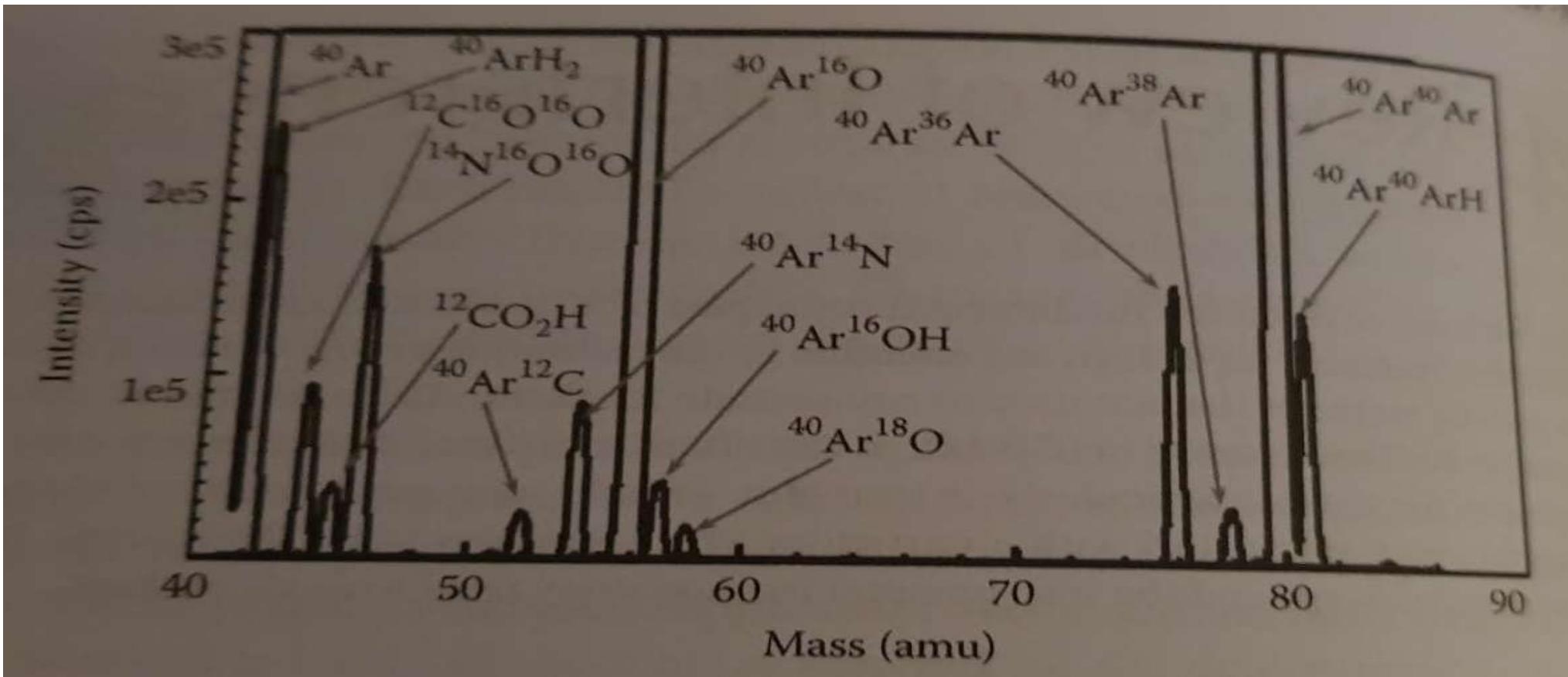
4 types d'interférences spectrales:

- **Interférences isobariques:** isotopes d'éléments différents possédant la même masse (m/z)
- **Interférences polyatomiques:** espèces formées à partir de précurseurs présents dans le plasma (gaz atmosphériques, eau, cides, ...)
Origines probables: réactions de condensation dans la chambre d'expansion, au niveau du cône échantillonneur, ...?
- **Interférences liées aux ions doublement chargés:** liées au potentiel de seconde ionisation de l'élément différent < celui de l'Ar (**15,76 eV**)
- **Interférences liées au recouvrement de pics**



Interférences spectrales

@practical guide





Interférences spectrales isobariques

Interférence générée par un isotope appartenant à un élément différent de l'analyte mais de rapport masse sur charge (m/z) suffisamment proche de celui de l'analyte pour ne pas pouvoir être séparé par le filtre de masse

| Elément m | Abondance isotopique (%) | | | | | | |
|--------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 36 | 38 | 40 | 42 | 43 | 44 | 48 |
| Ar | 0,34 | 0,06 | 99,6 | | | | |
| Ca | | | 96,9 | 0,65 | 0,14 | 2,09 | 0,19 |

Résolution des interférences isobariques:

- Choix d'un isotope non interférant (pb pour les éléments mono-isotopiques)
- élimination de la matrice
- Plasma froid
- Equation de correction
- Mécanisme collisionnel et réactionnel



Interférences spectrales isobariques

Plasma froid

Optimisation du plasma dans des conditions particulières:

moins énergétique ce qui limite l'ionisation à certains éléments (ceux dont le PI est < 8 eV)

RF plasma froid de l'ordre de 800 – 1 000 W (au lieu de 1 350 W)

Equation de correction

Ex: analyse de Cd en présence de Sn

Intensité masse 114 = ${}^{114}\text{Cd} + {}^{114}\text{Sn}$

utilisation d'un isotope libre d'interférences dans ce cas ${}^{118}\text{Sn}$

Le rapport des abondances peut être considéré comme constant

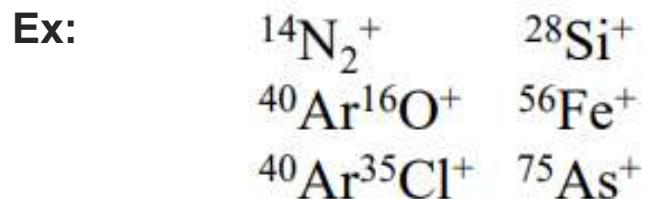
$${}^{114}\text{Cd} = I_{114} - (a_{114_{\text{Sn}}} / a_{118_{\text{Sn}}}) * I_{118}$$

| Elément | Abondance isotopique (%) | |
|---------|--------------------------|-------|
| | 114 | 118 |
| Cd | 28,73 | |
| Sn | 0,66 | 24,22 |



Interférences spectrales polyatomiques

Ions polyatomiques générés par l'association de 2 ou plusieurs isotopes créant une interférence avec le rapport masse/charge de l'élément analysé



Échantillons contenant des [] importantes en éléments particuliers:

- **Argures:** ArX (+40) où X = n'importe quel élément
- **Nitrures:** NX (+14)
- **Oxydes:** XO (+16)
- **Hydroxydes:** XOH (+17)
- **Hydrures:** XH (+1)
- **Dimères:** X₂ (Ar₂, N₂, O₂, S₂, ...)



Interférences potentielles dans HCl 10 %

| Composé | Masse | Risque | Elément Interféré |
|------------------|-------|-------------|-------------------|
| MgCl | 63 | Faible | Cu |
| ClO ₂ | 69 | Faible | Ga |
| ArCl | 71 | Très faible | Ga |
| Cl ₂ | 74 | Très faible | Ge |
| ArCl | 75 | Elevé | As |

Interférences potentielles dans HNO_3 10 %



| Composé | Masse | Risque | Elément Interféré |
|---------|-------|-------------|-------------------|
| ArN | 51 | Très Faible | V |
| ArN | 52 | Très Faible | Cr |
| ArN | 54 | Elevé | Fe |
| ArN | 55 | Moyen | Mn |
| ArNH | 55 | Faible | Fe |



Interférences potentielles dans H_2SO_4 10 %

| Composé | Masse | Risque | Elément Interféré |
|----------------|-------|-------------|-------------------|
| HSO_2 | 65 | Très Faible | Cu |
| SO_2 | 68 | Très Faible | Zn |
| S_2 | 68 | Très Faible | Zn |
| ArS | 68 | Faible | Zn |
| ArS | 69 | Très Faible | Ga |



Interférences spectrales

Résolution des interférences polyatomiques:

- Choix d'un isotope non interféré (pb pour les éléments mono-isotopique)
- Élimination de la matrice
- Optimisation de l'instrument pour minimiser les interférences
 - Plasma froid (limité en fonction de la matrice)
 - Taux d'oxydes (réalisé sur le Ce) à minimiser
- Equation de correction
- Mécanisme collisionnel et réactionnel



Interférences spectrales

Equations de correction:

L'ion moléculaire interférent peut être déterminé sur une masse alternative

- Ex: $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ interfère ^{51}V

L'interférence est mesurée à $m/z = 53$

$$^{51}\text{V} = I_{51} - (a_{^{35}\text{Cl}}/a_{^{37}\text{Cl}}) * I_{53}$$

- Ex: $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ interfère ^{75}As

L'interférence est mesurée à $m/z = 77$

$$^{75}\text{As} = I_{75} - (a_{^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}}/a_{^{40}\text{Ar}^{77}\text{Cl}}) * I_{77}$$

Si Se présent dans l'échantillon, il faut corriger l'intensité mesurée à $m/z = 77$

Mais présence de ^{82}Kr dans Ar ...

Il faut mesurer Se à la masse 82 pour corriger à la masse 77



Interférences spectrales liées aux ions doublement chargés

Interférence générée par un isotope appartenant à un autre élément que l'analyte, mais de rapport masse sur charge divisé par deux du fait de la double ionisation

Ex : $^{138}\text{Ba}^{2+}$ $^{69}\text{Ga}^+$
 $^{158}\text{Gd}^{2+}$ $^{79}\text{Se}^+$
.....

Résolution des interférences dues aux ions doublement chargés:

- Optimisation du taux de doublement chargés sur Ba
- Choix d'un autre isotope non interféré
- Mécanisme collisionnel et réactionnel



Interférences spectrales liées au recouvrement de pics

Interférence générée par un isotope de masse voisine de l'analyte, mais dont la concentration est trop importante pour pouvoir être totalement éliminée par le système dispersif

Ex : ^{55}Mn dans l'acier (^{56}Fe)
 ^{27}Al dans le silicium (^{28}Si)

Résolution des interférences dues au recouvrement de pics:

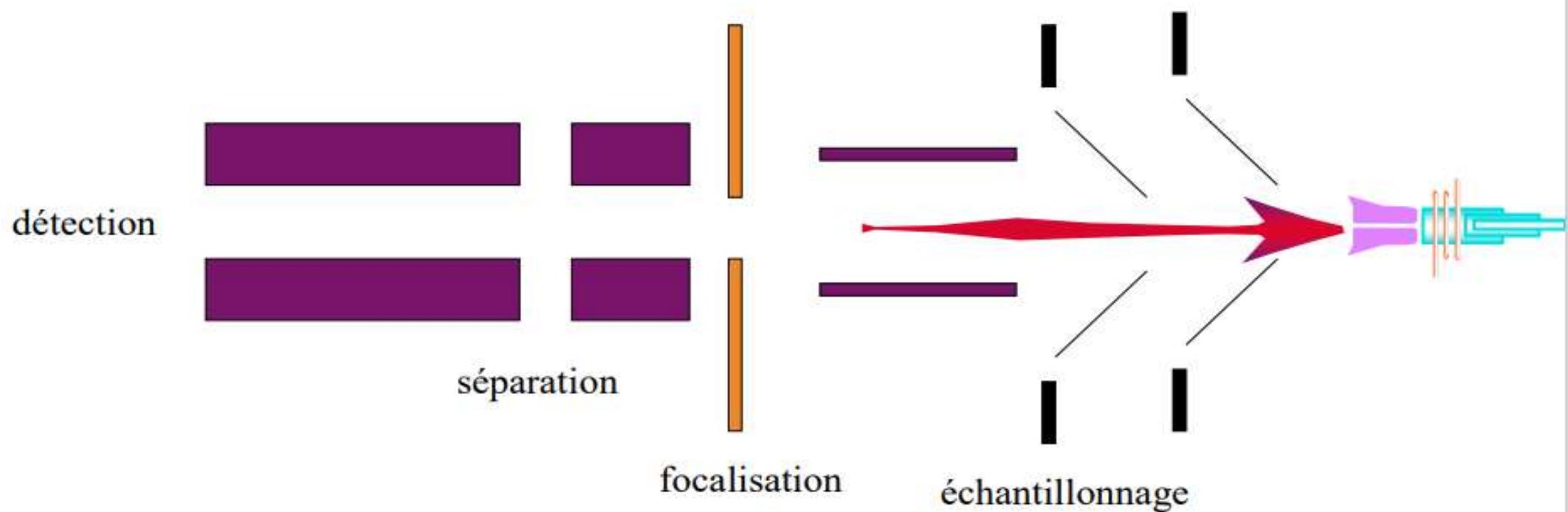
- Augmentation de la résolution
- Elimination de la matrice (ETV, ...)



4 Méthodes de résolution



Configuration de base d'un ICP-MS



Constat: présence de nombreuses interférences

En utilisant un ICP-MS quadripôle conventionnel:
impossible d'éliminer les interférences classiques dans des matrices complexes (échantillons cliniques ou environnementaux)

équations de correction,
 élimination de la matrice,
 pré-traitement, ...

| Elément | m/z | Interférences |
|---------|-----|---------------|
| K | 39 | ArH |
| Ca | 40 | Ar |
| V | 51 | ClO, ArC |
| Cr | 52 | ArC, ClOH |
| Mn | 55 | ClO |
| Fe | 56 | ArO |
| Co | 59 | ArNa |
| Cu | 63 | ArNa |
| Zn | 66 | ArMg |
| As | 75 | ArCl |
| Se | 80 | ArAr |

Constat: présence de nombreuses interférences

ALTERNATIVES

▪ Plasma froid

- Réduction de la puissance du plasma 1350 W → 600 – 1000 W
- Perte de sensibilité (taux d'ionisation ↘)
- Impossibilité d'analyser les éléments avec un fort PI

Ex1 LD Fe : 10 ppt

Ex2: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sur $^{56}\text{Fe}^+$

▪ Instrument à Haute Résolution

- Perte de sensibilité importante
- Résolution insuffisante pour certaines interférences
- Coût élevé de l'appareillage



Nu plasma 1700

Ex Résolution:

Ar_2 - ^{80}Se : 9600

Ca-Ar : 199 800

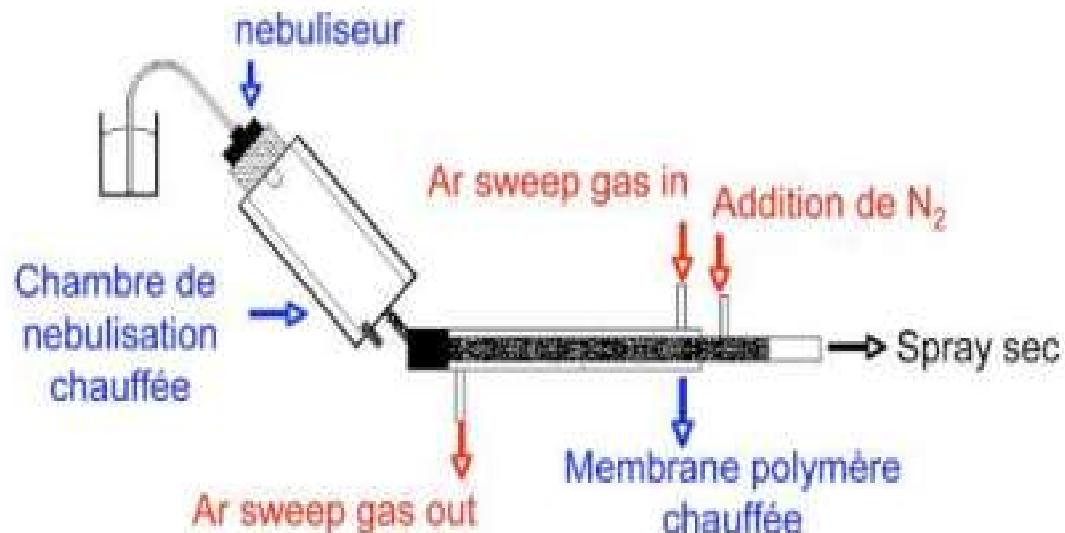
HR-ICP-MS-MC
 $(m/\Delta m)_{\text{max}} \approx 15\ 000\text{--}20\ 000$
 $^{92}\text{Mo}/^{92}\text{Zr}$: $m/\Delta m = 52\ 000$

Constat: présence de nombreuses interférences

- Désolvatation

Utilisation dispositif et/ou membrane permettant l'obtention d'un aérosol sec (Dry plasma)

Réduction des interférences polyatomiques (oxydes, hydroxydes, ...)





Interférences non spectrales: méthode de résolution

- **Dilution:**

Permet de limiter la charge totale.

Limite classique ICP-MS: TDS < 0,1 g/L, ... plus d'effets de matrice

- **Reconstitution de matrice (matrix-matching):**

Permet l'analyse du standard et de l'échantillon dans les mêmes conditions

Nécessité de connaître la matrice de l'échantillon

Méthode lourde sur matrices complexes: nécessité de solutions mono-élémentaires à disposition, ajouts d'impuretés.

Dépendance aux propriétés physico-chimiques des éléments majeurs/mineurs.



Interférences non spectrales: méthode de résolution

- **Utilisation d'un étalon interne:**

Permet de s'affranchir des effets de matrice et des variations temporelles du signal.

Choix d'un élément de « référence » (normalisation):

- Absent de l'échantillon
- Dans la même gamme de masse que l'analyte

^{115}In (centre du spectre de masse ^{23}Na - ^{238}U), $^{115}\text{In}/^{187}\text{Re}$ (multi), ^{209}Bi (hautes masses) etc...

Equation de normalisation (implantée dans les logiciels):

$$C_X^{ech} = C_{In}^{ech} \times \left(\frac{I_X^{ech}}{I_{In}^{ech}} \right) \times \left(\frac{I_{In}^{STD}}{I_X^{STD}} \right) \times \left(\frac{C_X^{STD}}{C_{In}^{STD}} \right) \times FD$$

Ech: échantillon
X: analyte
STD: standard
I: intensité (nombre de cps)
C: concentration
FD: facteur de dilution

Attention au comportement de l'analyte vs STD interne

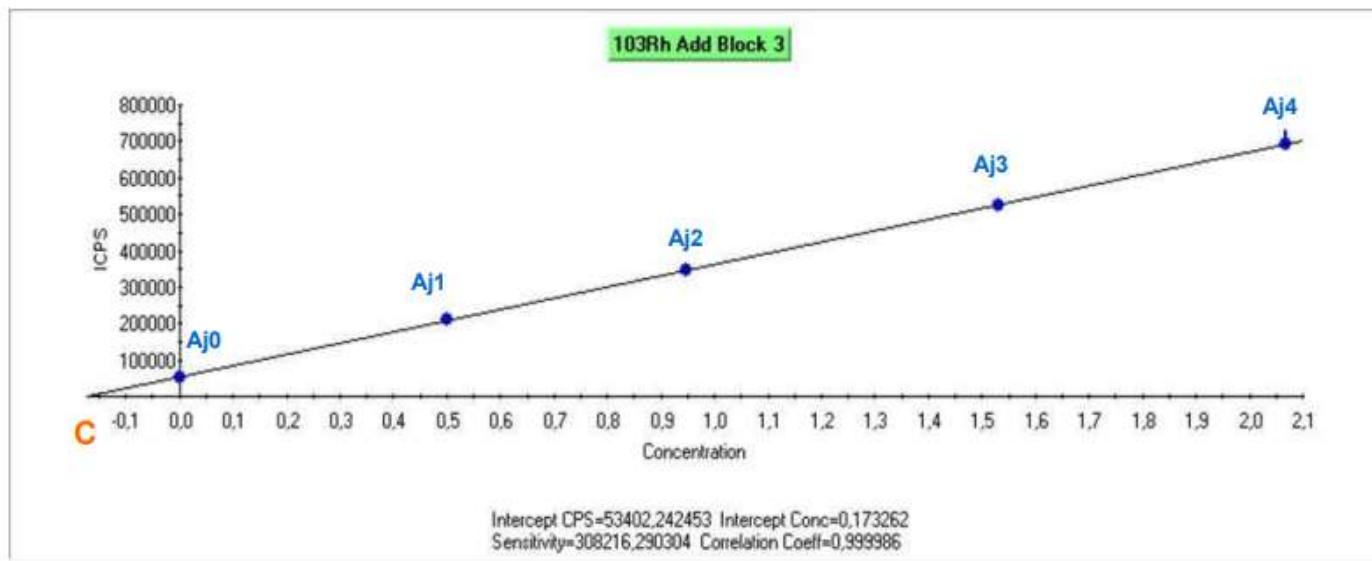
Interférences non spectrales: méthode de résolution

- Méthode des ajouts dosés

Détermination de la concentration par ajout successif d'une solution standard de l'analyte d'intérêt sans modification du volume (modification négligeable).

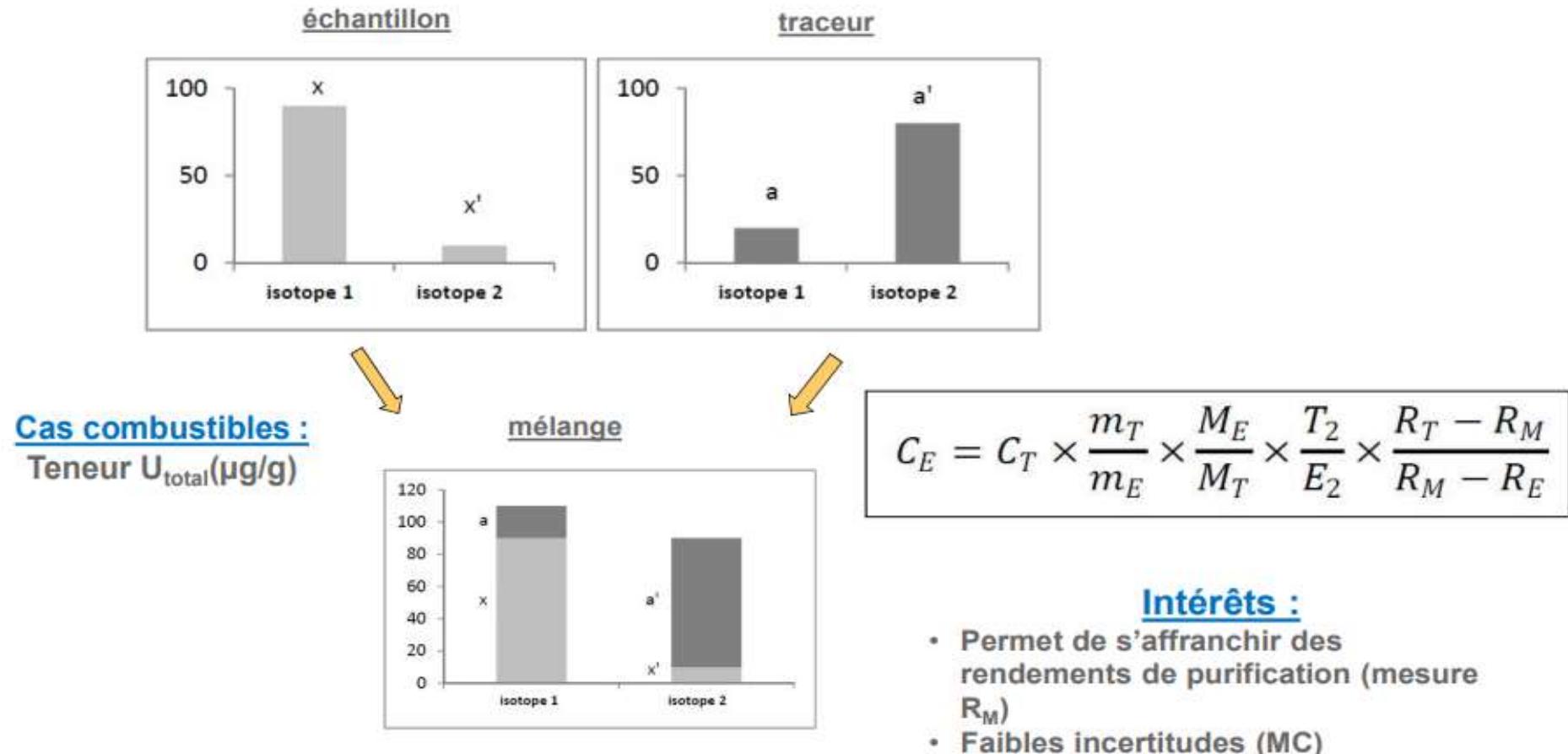
Méthode lourde (4 à 5 solutions à préparer/échantillon)

Tient compte de tous les éléments de la matrice (fiabilité)



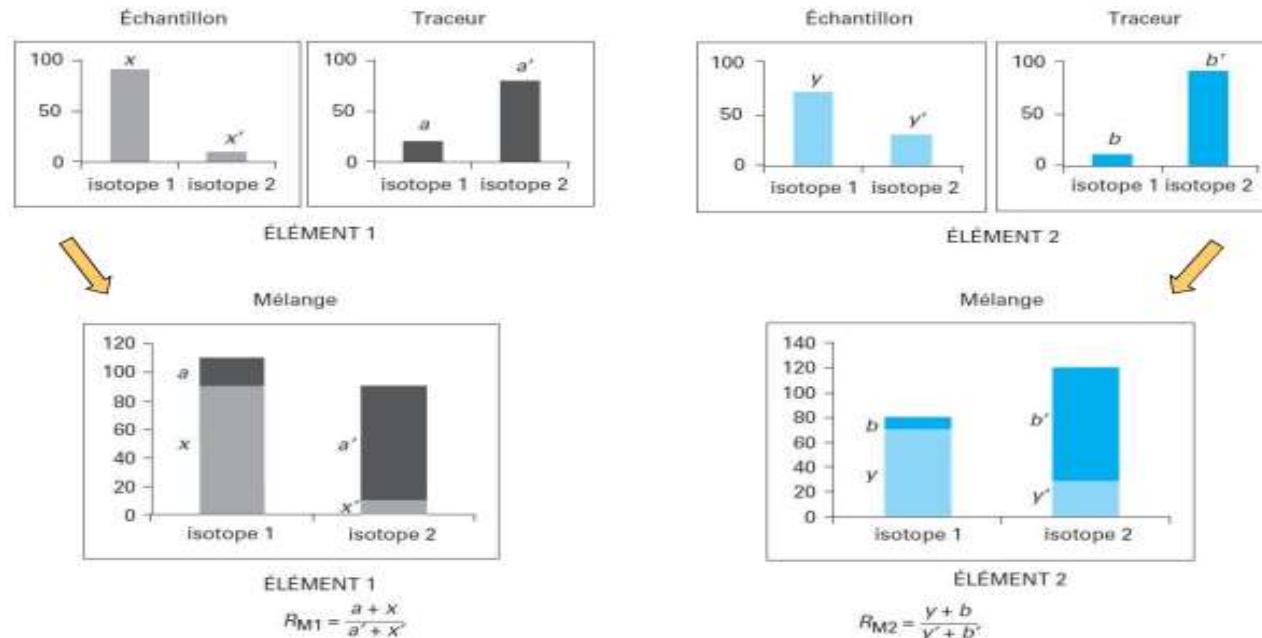
Interférences non spectrales: méthode de résolution

- Dilution isotopique simple



Interférences non spectrales: méthode de résolution

- Dilution double (multiple)



Intérêts :

- Permet de s'affranchir des rendements de purification (mesure R_M)
- Faibles incertitudes (MC)
- Pas de pesées (DI double ou multiple)

$$\frac{x}{y} = \frac{R_{M1}}{R_{M2}} \frac{a'}{b'} \frac{1 - \frac{R_{M2}}{R_{E2}}}{1 - \frac{R_{M1}}{R_{E1}}} \frac{1 - \frac{R_{T1}}{R_{M1}}}{1 - \frac{R_{T2}}{R_{M2}}}$$

Combustibles :
Ensemble des teneurs ^{238}U



Interférences spectrales: méthode de résolution

- Choix de l'acide de dissolution/dilution:

- Exemple 1: cas de la mesure de $^{51}\text{V}^+$ ou $^{75}\text{As}^+$

Ne pas utiliser HCl car interférences $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
à la masse 51 et $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ à la masse 75

- Exemple 2: choix « classique » de l'acide nitrique

Contient uniquement H, O et N qui sont **déjà** présents dans le plasma: air, matrice H_2O de dilution

- Equations de correction (implantées dans les logiciels):

exemple : mesure du ^{94}Zr (interféré par ^{94}Mo)

Mesure à la masse 94: $I(94) = I(^{94}\text{Zr}) + I(^{94}\text{Mo})$

Mesure à la masse 95: $I(95) = I(^{95}\text{Mo})$ **Non interféré**

Abondances naturelles de Mo connues = $a(^{94}\text{Mo})$, $a(^{95}\text{Mo})$

$$I(^{94}\text{Mo}) = I(^{95}\text{Mo}) \times \{a(^{94}\text{Mo})/a(^{95}\text{Mo})\}$$

$$I(^{94}\text{Zr}) = I(94) - I(^{95}\text{Mo}) \times \{a(^{94}\text{Mo})/a(^{95}\text{Mo})\}$$

- Ne marche que pour les abondances naturelles (ou interférents à isotopie connue)
- Interfèrent non mono-isotopique



Alternative: purification de l'élément d'intérêt

- Obtention de fractions monoélémentaires:

Résines échanges d'ions, **Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)**, précipitation, ...

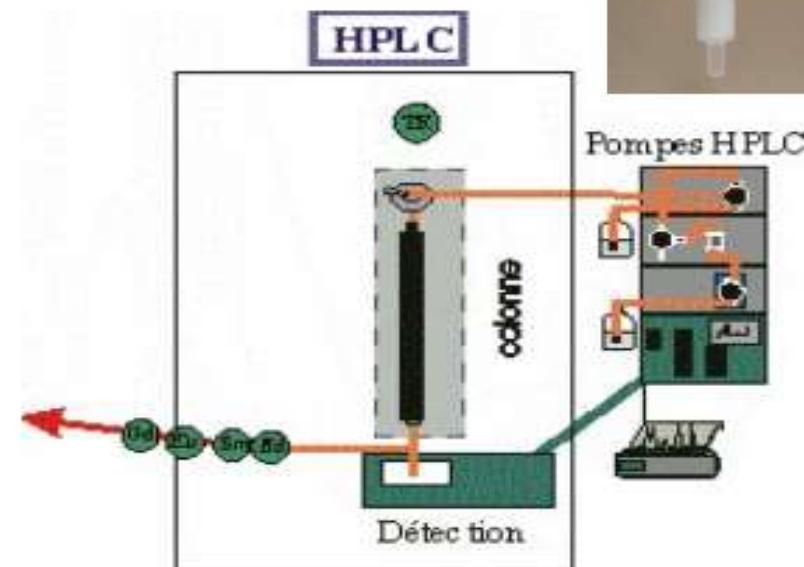
- Possibilité de **couplage direct**
- **Problèmes de « blancs »** associés (acides, matériel, ...)
- Possibilités de **fractionnement isotopique (red-ox)**

(rdt 100 % → Dilution isotopique)



→ Méthodes lourdes:

- Mise au point des protocoles de purification,
- Temps de manip
- Très bonne fiabilité

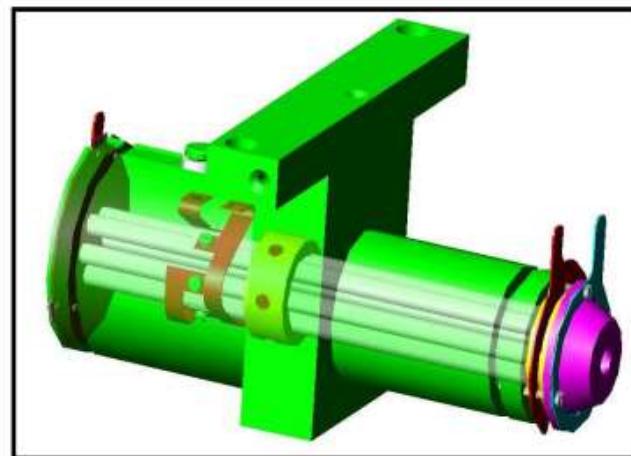


→ Méthode dominante nucléaire/géosciences/enviro (interférences spectrales/non spectrales)



Interférences spectrales: autres méthodes de résolution

- Vaporisation Electro-Thermique (ETV)
- Génération d'hydrures: As, Se, Sn, Sb, Ge, Te, Pb, Bi, Hg, ...
- Gaz alternatifs à l'Ar ou mélanges de gaz: He, N₂, ...
- Dispositif de collision-réaction



Suppression in-situ des interférences spectrales



5 ■ Cellule de collision-réaction

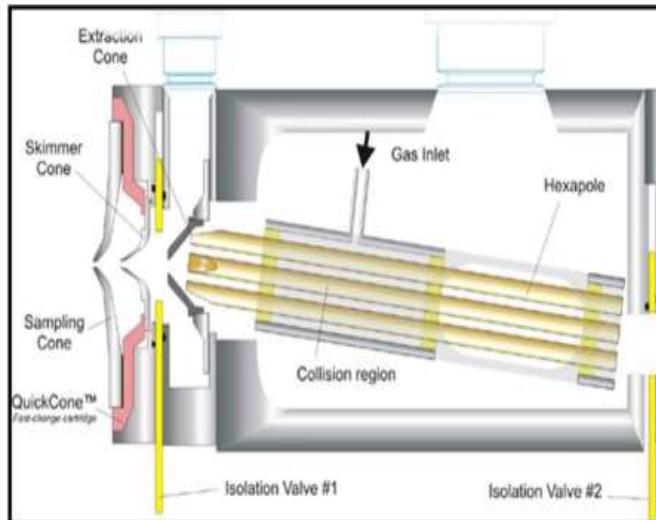


Définition

Un multipôle enfermé dans un volume donné avec un gaz (ou mélange de gaz) pressurisé qui convertit un ion isobarique ou polyatomique en une espèce ionique ou non n'interférant plus avec l'ion d'intérêt.

Le gaz peut également réagir avec l'analyte et le transformer en ion polyatomique pouvant être analysé à une autre masse libre d'interférence.

Le dispositif se situe entre l'optique et le filtre de masse.



5 constructeurs en France:



ThermoFisher
SCIENTIFIC

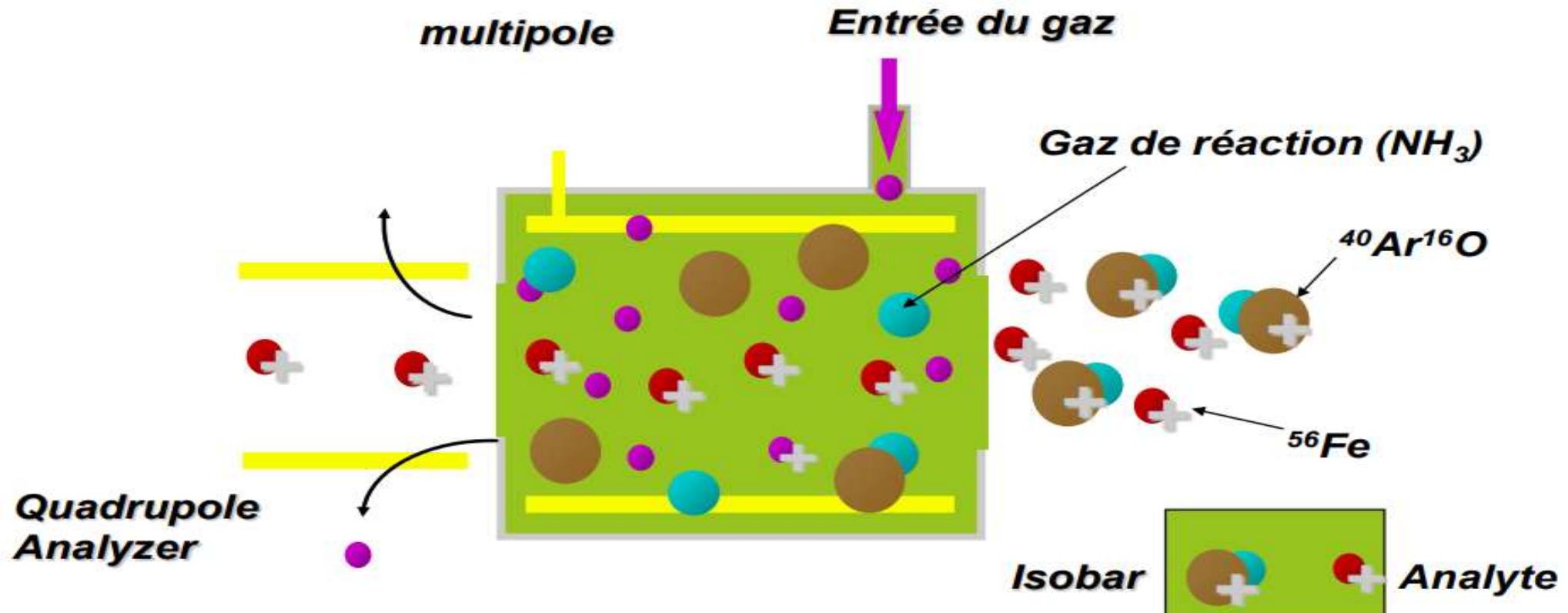


analytikjena
An Endress+Hauser Company



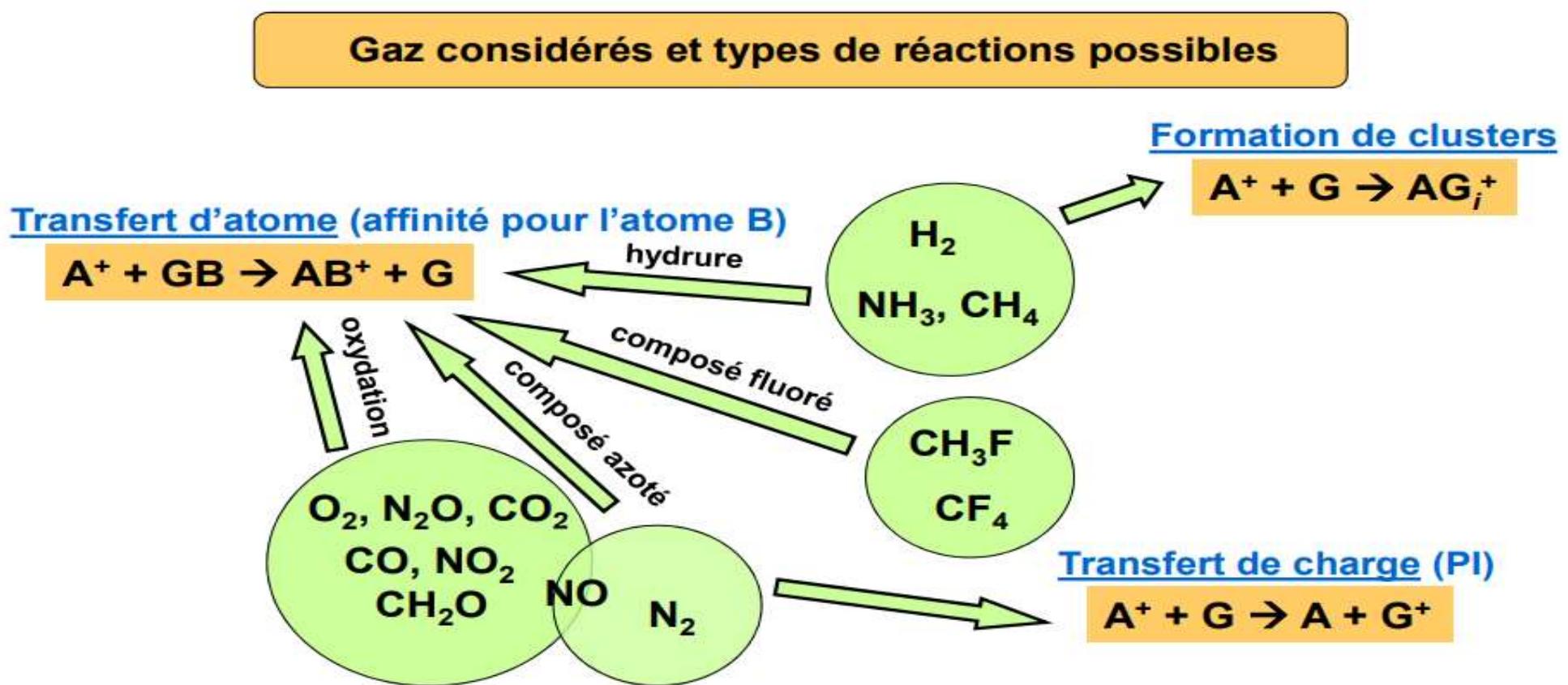
Exemple de réaction

Résolution chimique entre Fe et ArO avec NH_3





Réactions ions-molécules



Faisabilité d'une réaction basée sur les critères thermodynamiques et cinétiques (indicateurs)



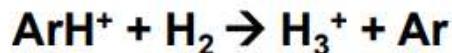
Principe de fonctionnement de la cellule

Différents mécanismes mis en évidence:

Transfert de Charge



Transfert de proton



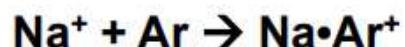
Transfert atome Hydrogène



Condensation



Association



CONDITIONS:

- réactions permises
- réactions sélectives

conditionne le choix du gaz

THERMODYNAMIQUE des GAZ



Réactions ion-molécules: Thermodynamique

- Enthalpie de réaction:



$$\Delta H_r = \Delta H_f(C^+) + \Delta H_f(D) - \Delta H_f(A^+) - \Delta H_f(B)$$

Rq: Energie des réactions (énergie libre)

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

terme d'entropie
Souvent négligé
pour les réactions
bi-moléculaires
(transfert de petites particules)

| Elément/ion | Enthalpie de formation (kcal/mol) |
|------------------------------|-----------------------------------|
| NH ₃ | -11 |
| NH ₃ ⁺ | 223.2 |
| Ar | 0 |
| Ar ⁺ | 363,42 |
| ArH ⁺ | 277 |
| Ca | 42,6 |
| Ca ⁺ | 183,6 |
| CaH ⁺ | 190 |
| NH ₂ | 45,1 |



$$\Delta H_r = \Delta H_f(NH_3^+) + \Delta H_f(Ar) - \Delta H_f(NH_3) - \Delta H_f(Ar^+)$$

$$\Delta H_r = -120,42 \text{ kcal/mol}$$

exothermique

PI Ca: 6.11eV
PI NH₃: 10.16eV
PI Ar: 15.76eV

Ar transfère sa charge



$$\Delta H_r = \Delta H_f(NH_3^+) + \Delta H_f(Ca) - \Delta H_f(NH_3) - \Delta H_f(Ca^+)$$

$$\Delta H_r = +102,2 \text{ kcal/mol}$$

endothermique

Suppression de l'interférence
Ar⁺ sur Ca⁺
thermodynamiquement
favorisée



Cellule de collisions-réactions: solution ou nouveau problème?

Les collisions – réactions génèrent de nouvelles interférences...

Comment éliminer les nouvelles interférences?

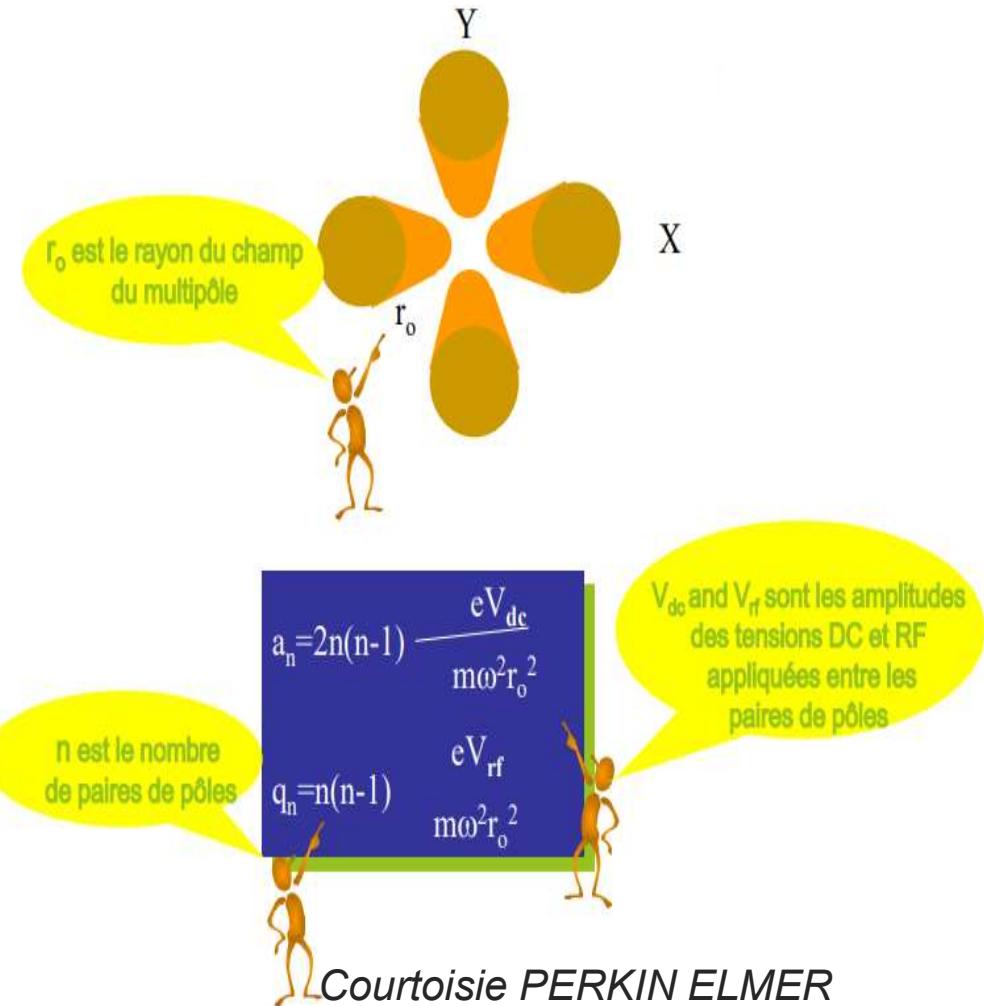
Présence d'un **filtre** pour éliminer les nouvelles interférences.

2 types de filtres en fonction de la technologie utilisée:

- Filtre de masse
- Filtre en énergie



Principe du filtre de masse



QUADRIPOLE:

- 4 barres (électrodes)
- Paires opposées reliées à:
 - potentiel alternatif radiofréquence (700 kHz à quelques MHz)
 - Potentiel continu d'amplitude U

Équation du mouvement d'un ion de masse m et de charge z

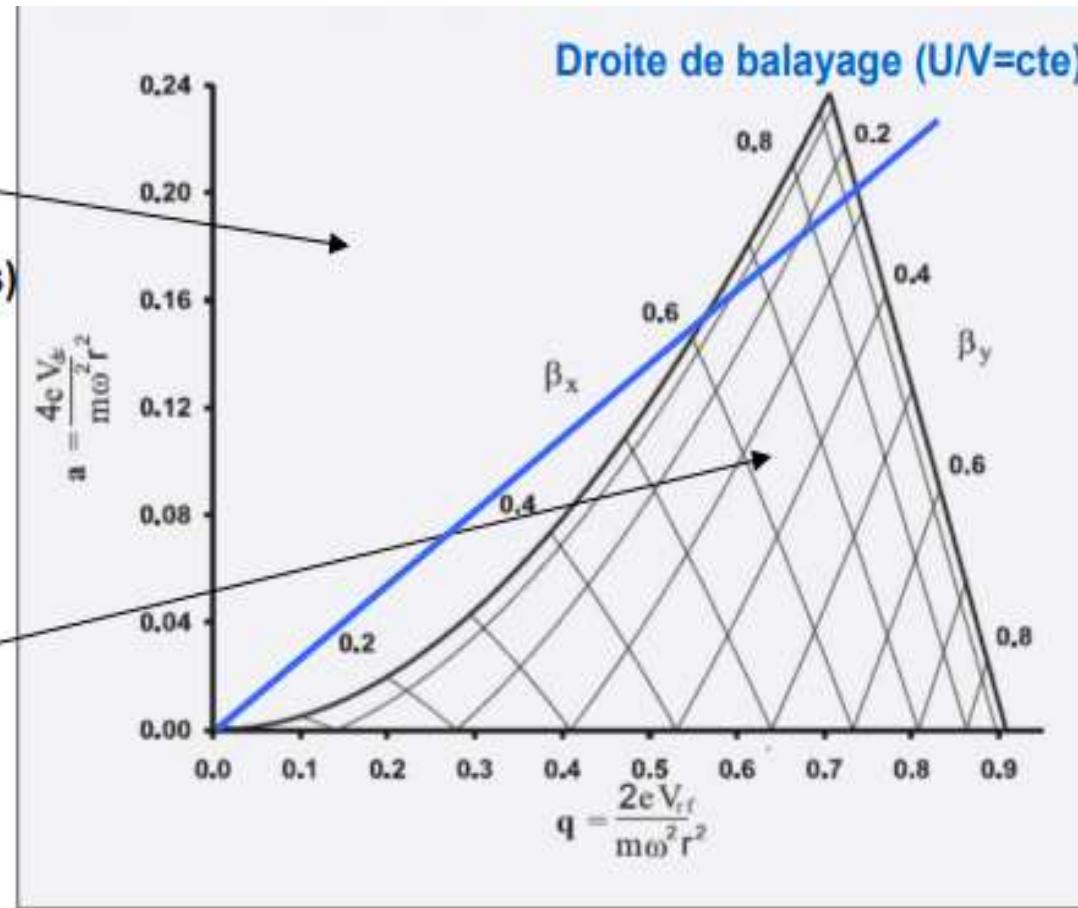
Ensemble des solutions décrites par les paramètres de Mathieu

A= f(q) Diagramme de stabilité des trajectoires



Principe du filtre de masse

Trajectoire Instable
(ions neutralisés frappent les barres)



Trajectoire Stable
(ions transmis)

Frontières
Stabilité/instabilité
bien définies

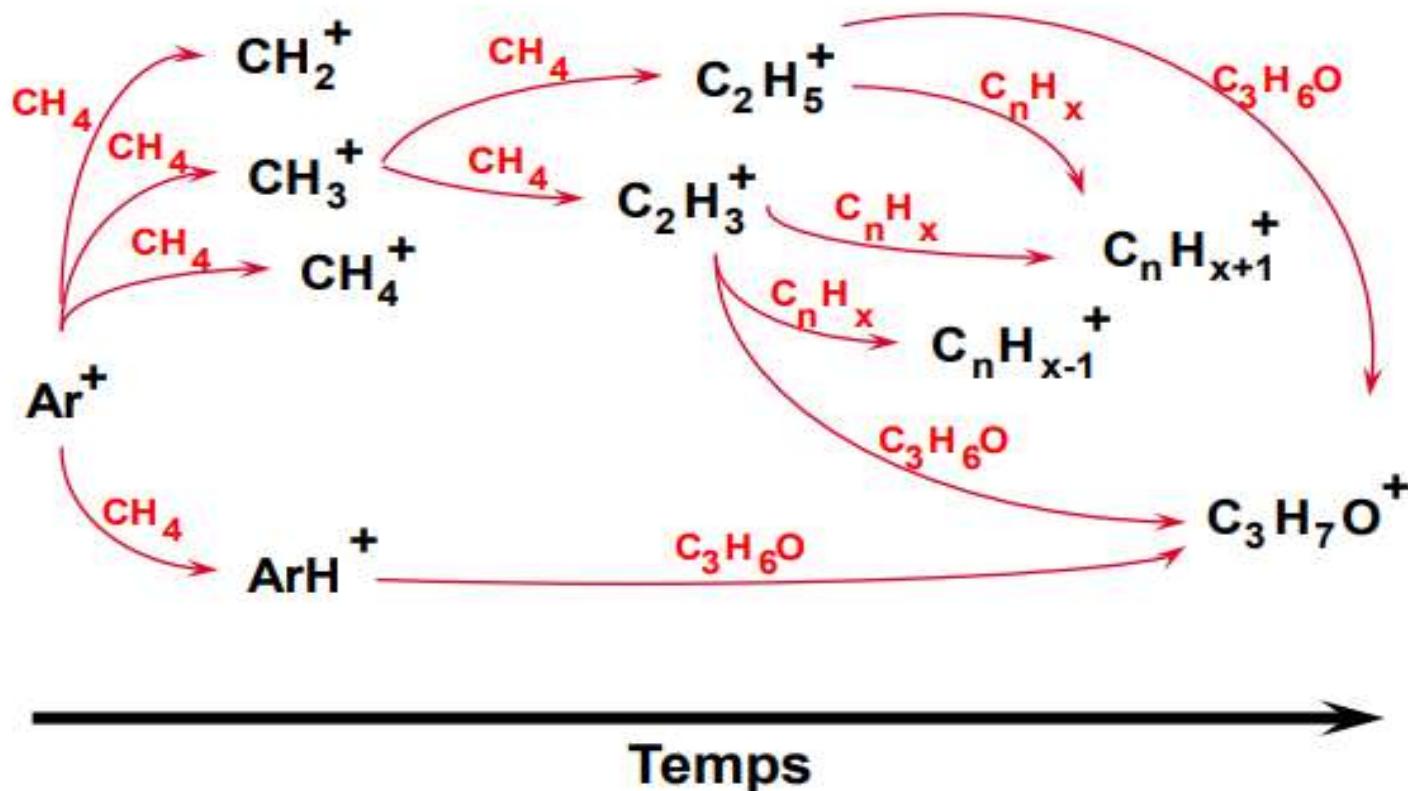


Possibilités:

- filtre de masse (m/z)
- bande passante
- guide d'ion (Rf only)

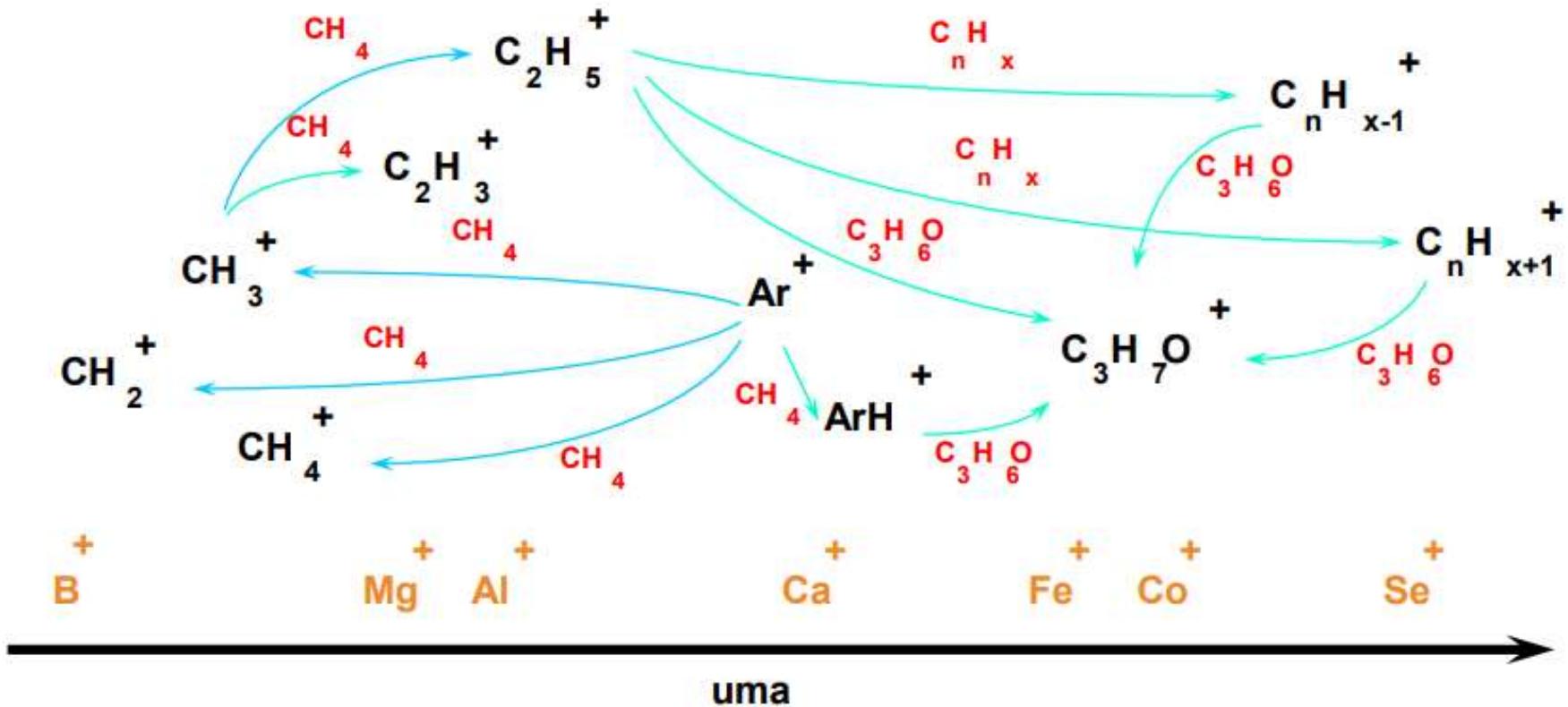


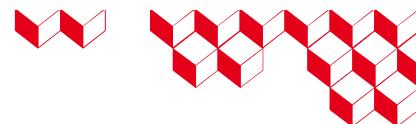
Évolution du spectre dans le temps





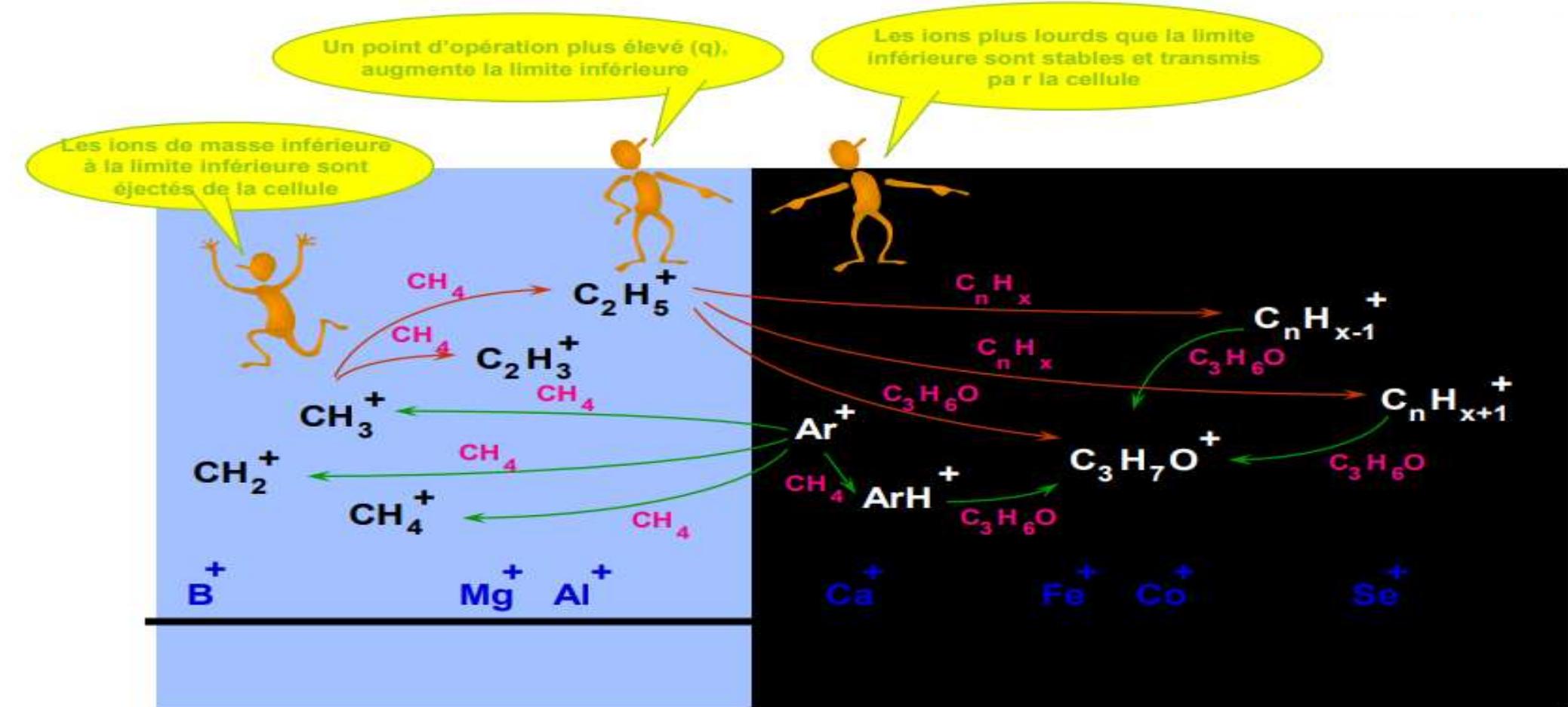
Évolution du spectre de masse





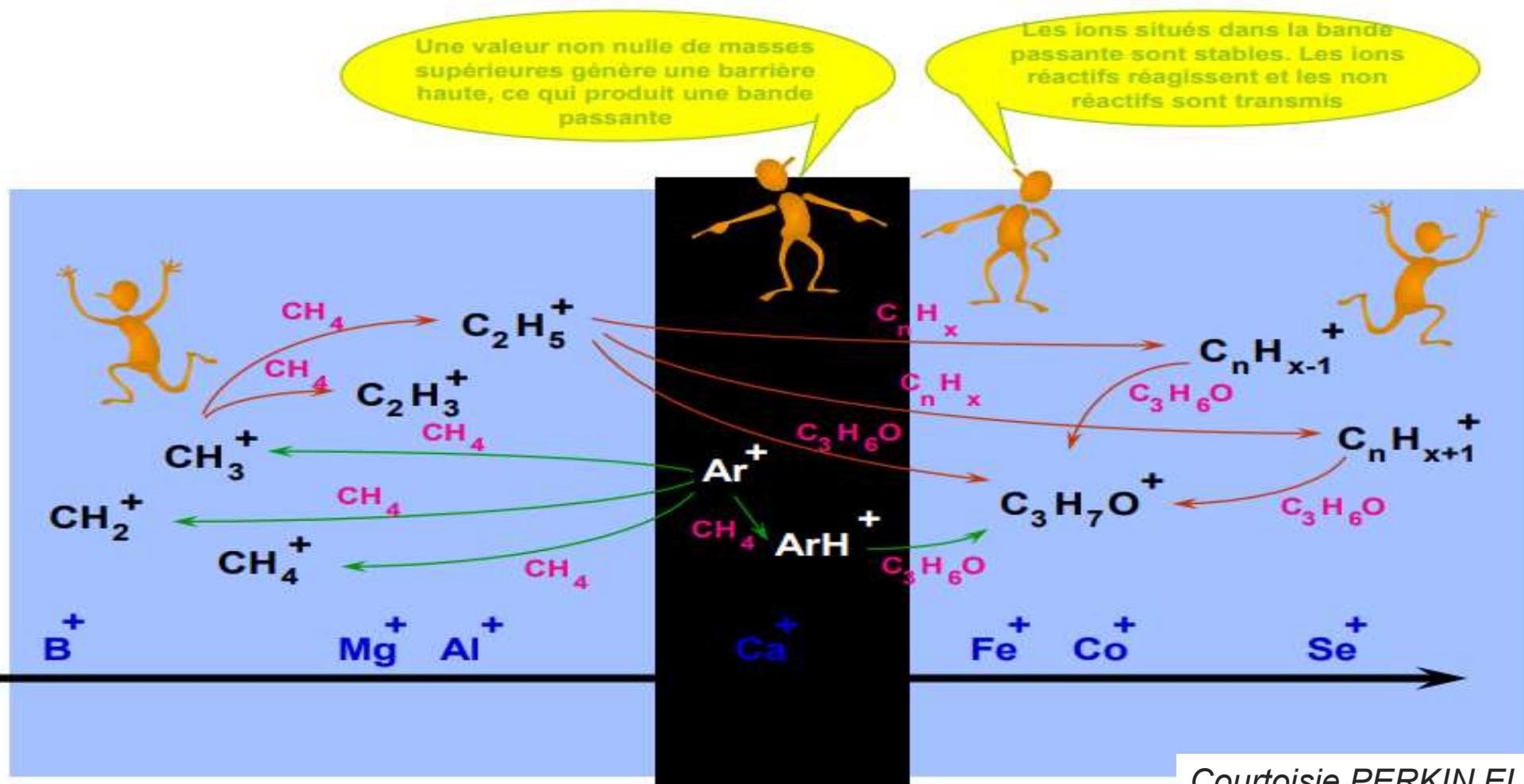
Principe du filtre de masse

Courtoisie PERKIN ELMER





Principe du filtre de masse



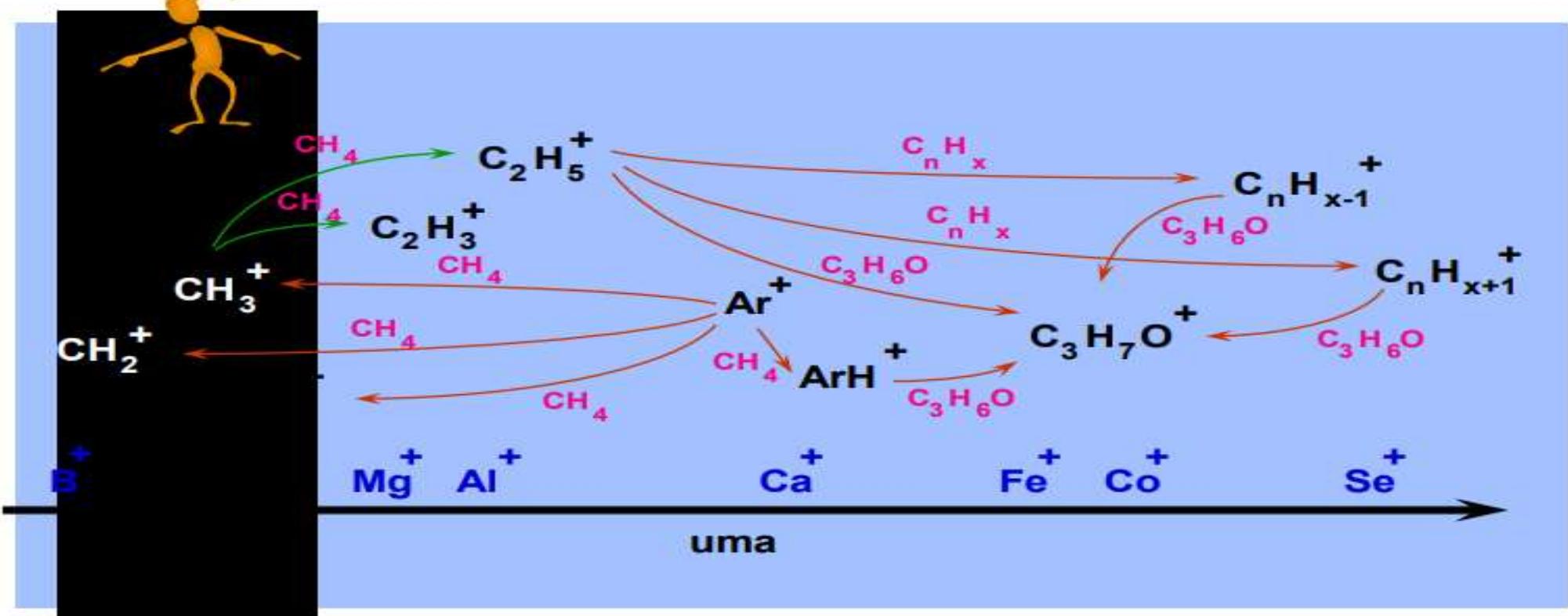
Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse

La position de la bande passante est ajustée de manière concertée avec l'analyseur de masse....

Courtoisie PERKIN ELMER

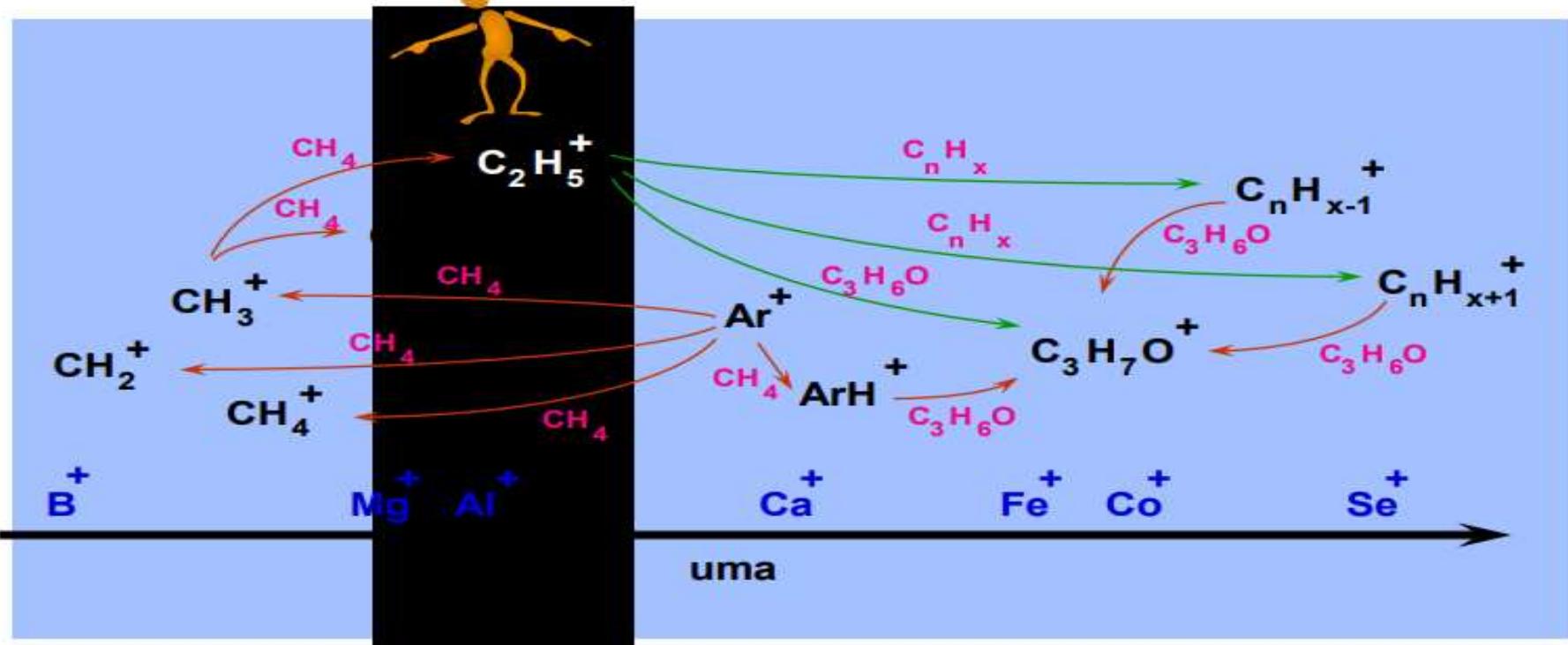




Principe du filtre de masse

... et simultanément empêche la formation de nouvelles interférences ...

Courtoisie PERKIN ELMER

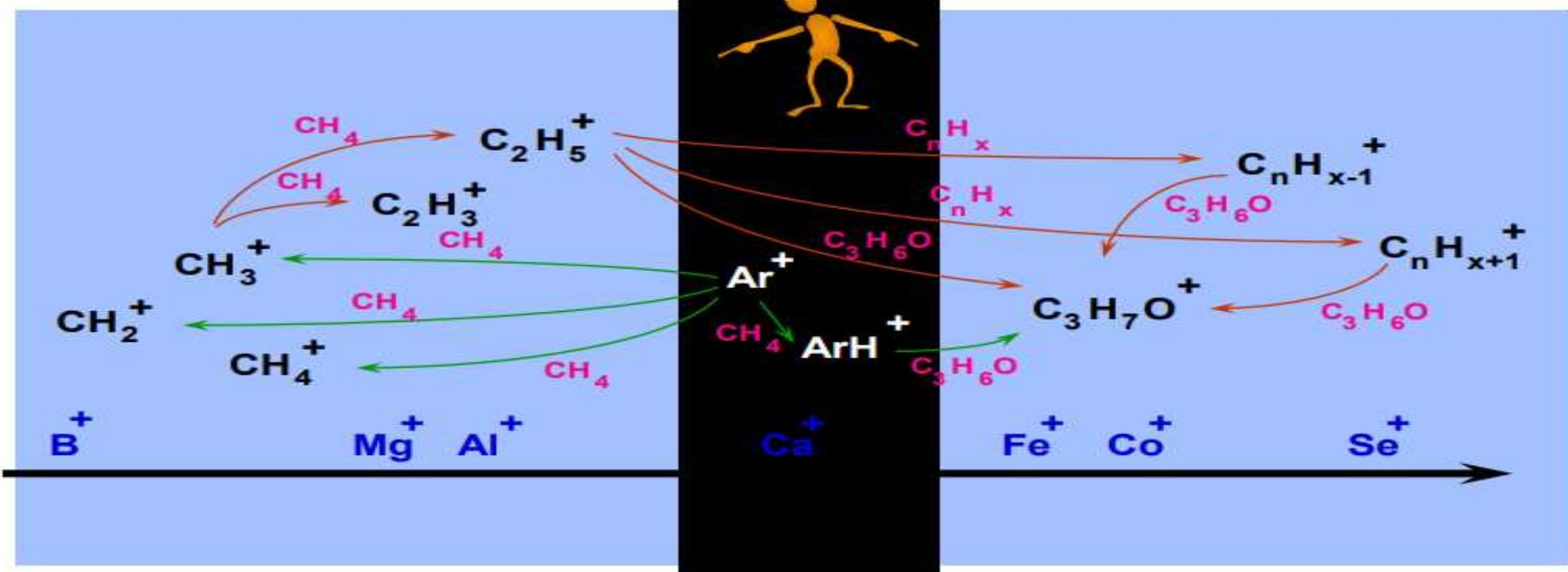




Principe du filtre de masse

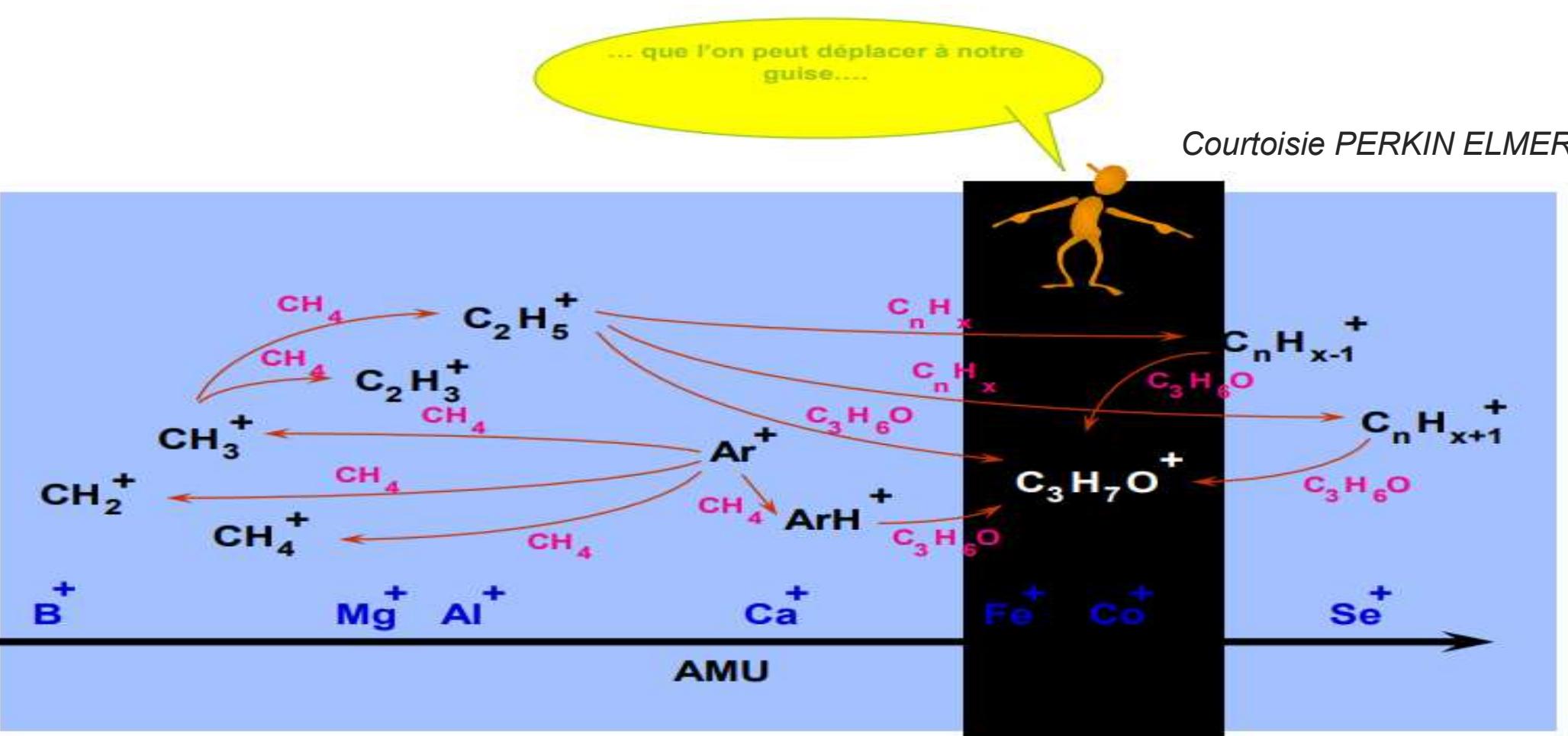
... C'est la bande passante de la DRC

Courtoisie PERKIN ELMER





Principe du filtre de masse





Principe du filtre de masse

Fonctionne très bien pour une cellule de collision-réaction type quadripôle

→ Cas de la **DRC** de Perkin Elmer (Dynamic Reaction Cell)

Qu'en est-il des autres appareils et constructeurs?

GV instruments: **technologie HEXAPOLE**

Thermo Electron: **technologie HEXAPOLE**

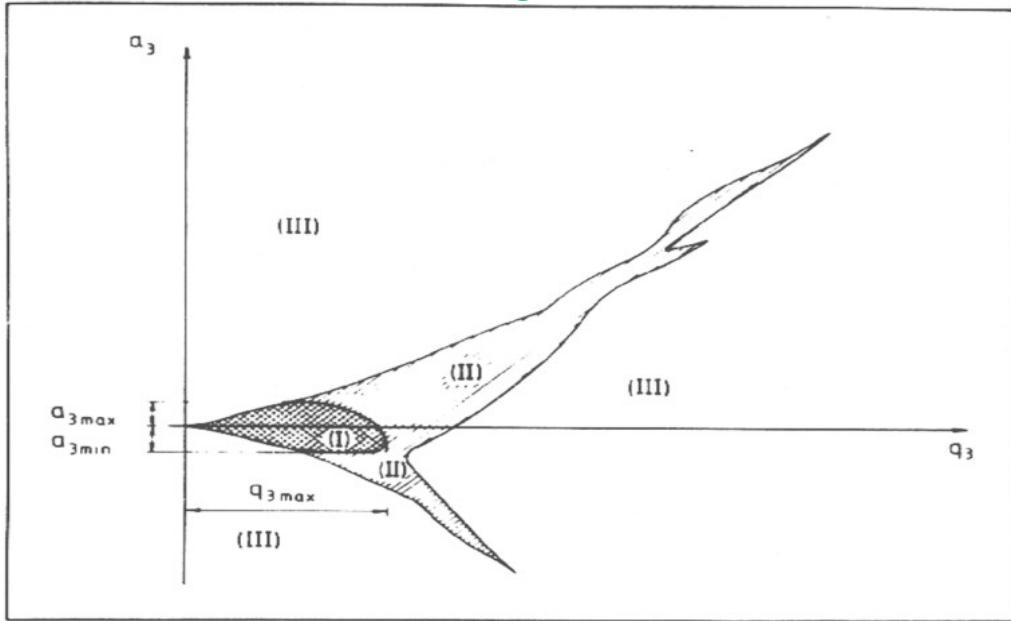
Agilent: **technologie OCTOPOLE**

Problème: le diagramme de stabilité de ces systèmes est beaucoup plus compliqué et moins bien maîtrisé

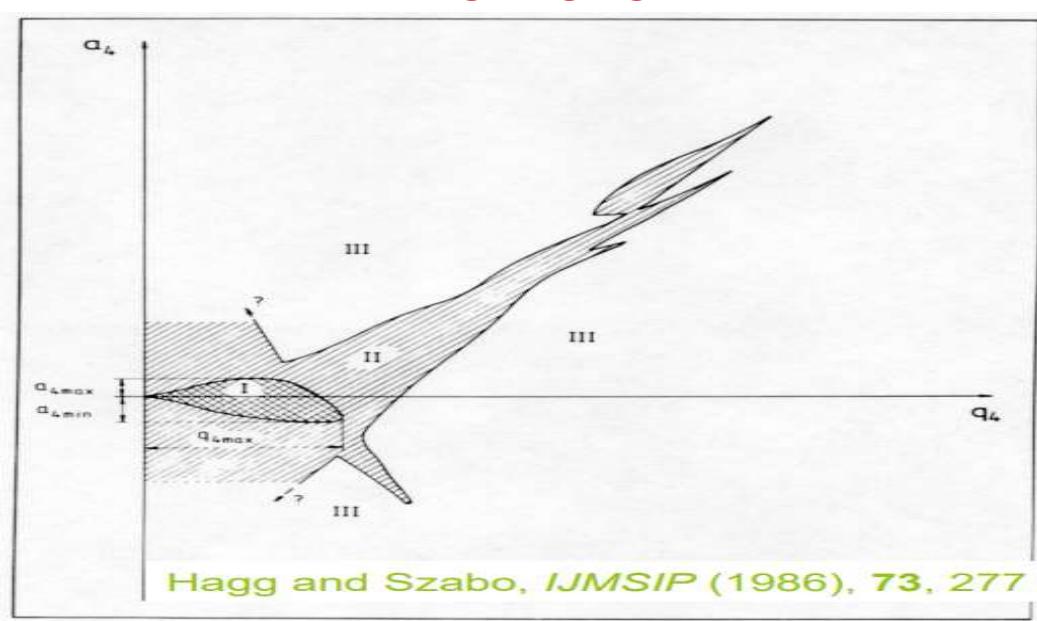


Diagrammes de stabilité

HEXAPOLE



OCTOPOLE



(I) stabilité (II) stabilité partielle (III) instabilité

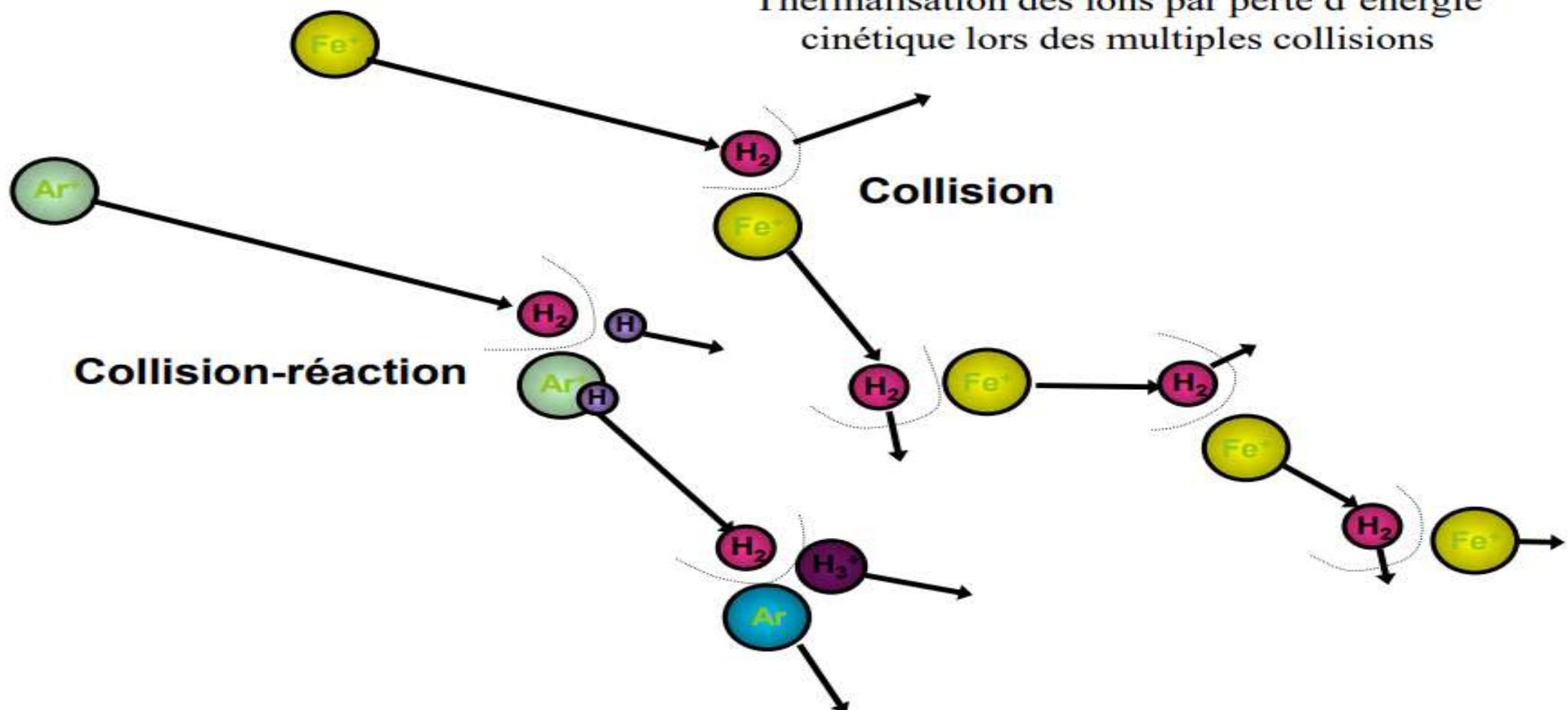
Frontières stabilité/instabilité moins bien définies dans les Hexa/Octopôle vs. Quadrupôle:

- pas de possibilité de filtre de masse (m/z)
- moins bonne définition de la bande passante

Souvent utilisés en mode guide d'ions (Rf only)



Principe du filtre en énergie





Réactions ion-molécules: cinétique

Lors d'une interaction ion-molécule, seule une fraction des collisions conduit à la formation d'un produit:

- Vitesse relative trop faible
- Mauvais angle d'impact
- Barrières d'activation
- Etc....



Collisions non-réactives

- Efficacité de réaction % de collisions réactives = $\frac{k_r}{k_c}$

$$\frac{k_r}{k_c}$$

Constante cinétique de réaction expérimentale

Constante cinétique de collision théorique = limite théorique supérieure de constantes cinétiques de réactions k_r

Théorie LGS (théorie des collisions) Langevin Giomousis et Stevenson, ADO, traj. param...

Tiens compte des propriétés physiques (polarisabilité, moment dipolaire etc...)

Si efficacité= 1: toutes les collisions sont réactives

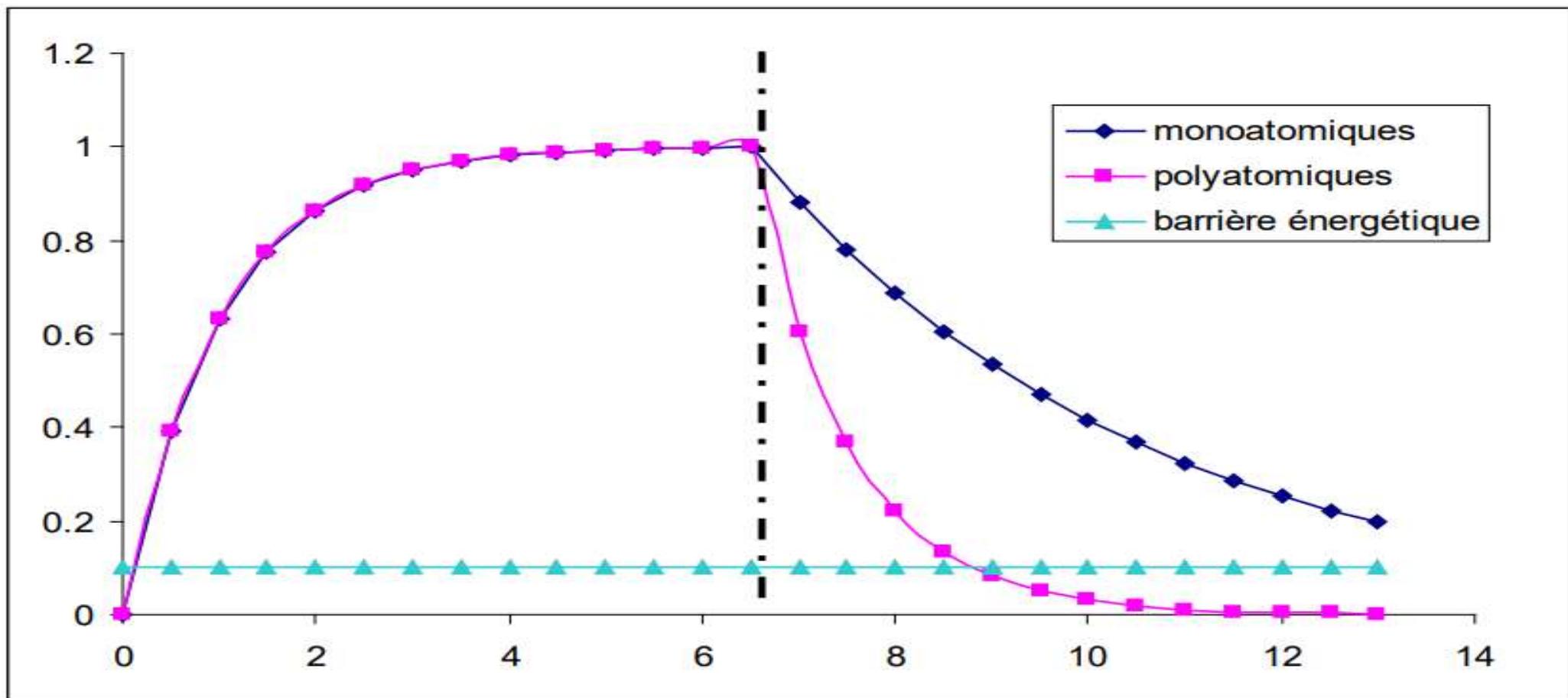
Suppression de l'interférence si antagonisme des efficacités analyte/interférent vis-à-vis d'un gaz donné



Perte d'énergie par collisions

Plasma et chambre d'expansion

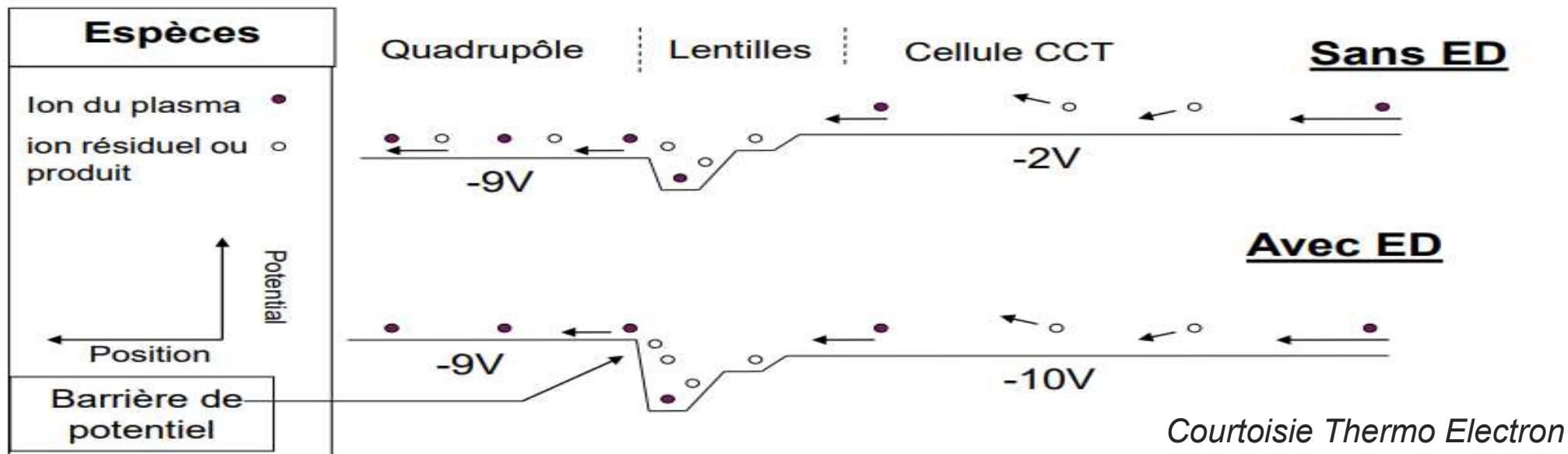
Chambre de collisions





Principe du filtre en énergie

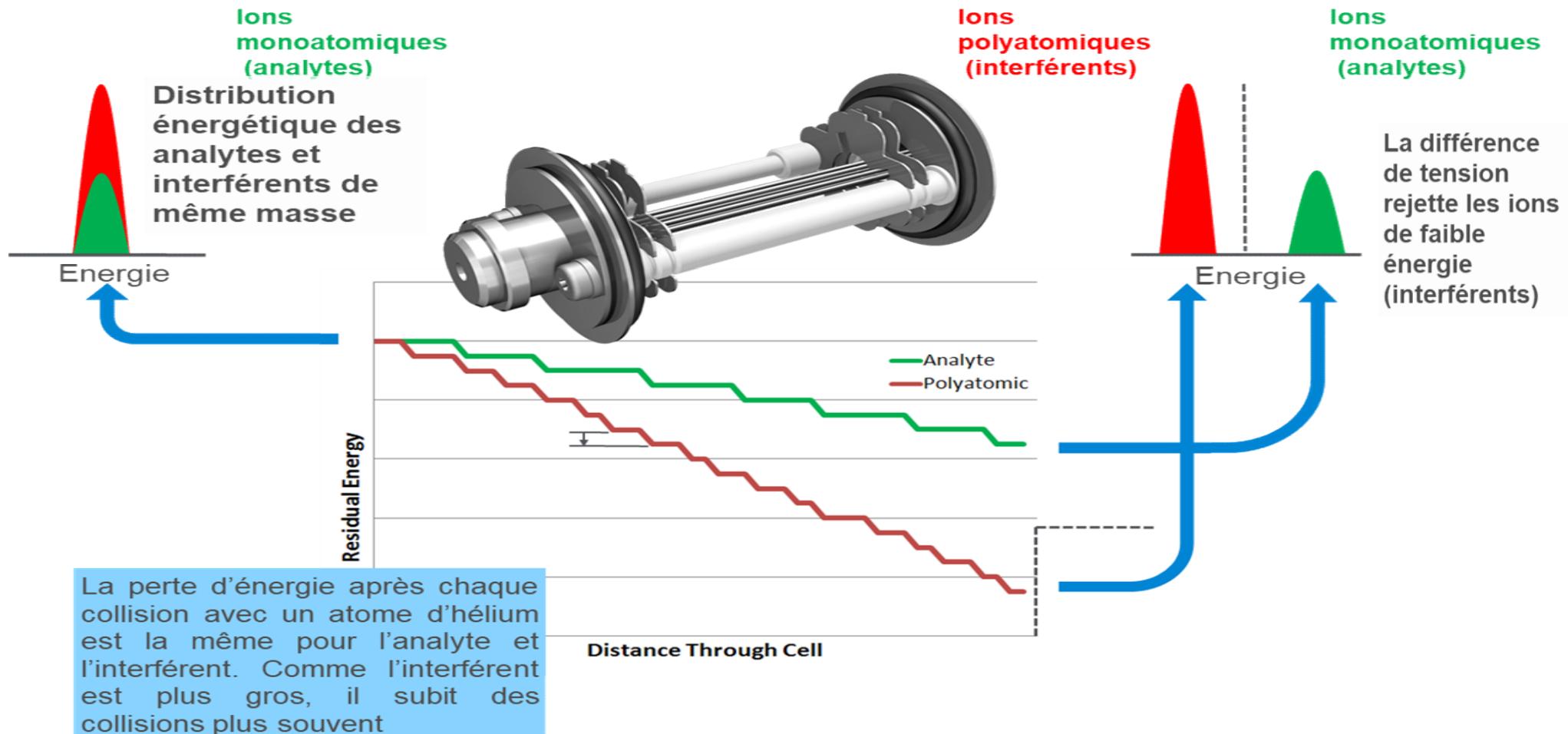
Changer les voltages de la CCT (Collision Cell Technology) et du Quad permet la discrimination des espèces non désirées par rapport à leur énergie cinétique



Ions polyatomiques \rightarrow sections efficaces plus importantes \rightarrow énergie cinétique plus faible en sortie de cellule

Interférence supprimée

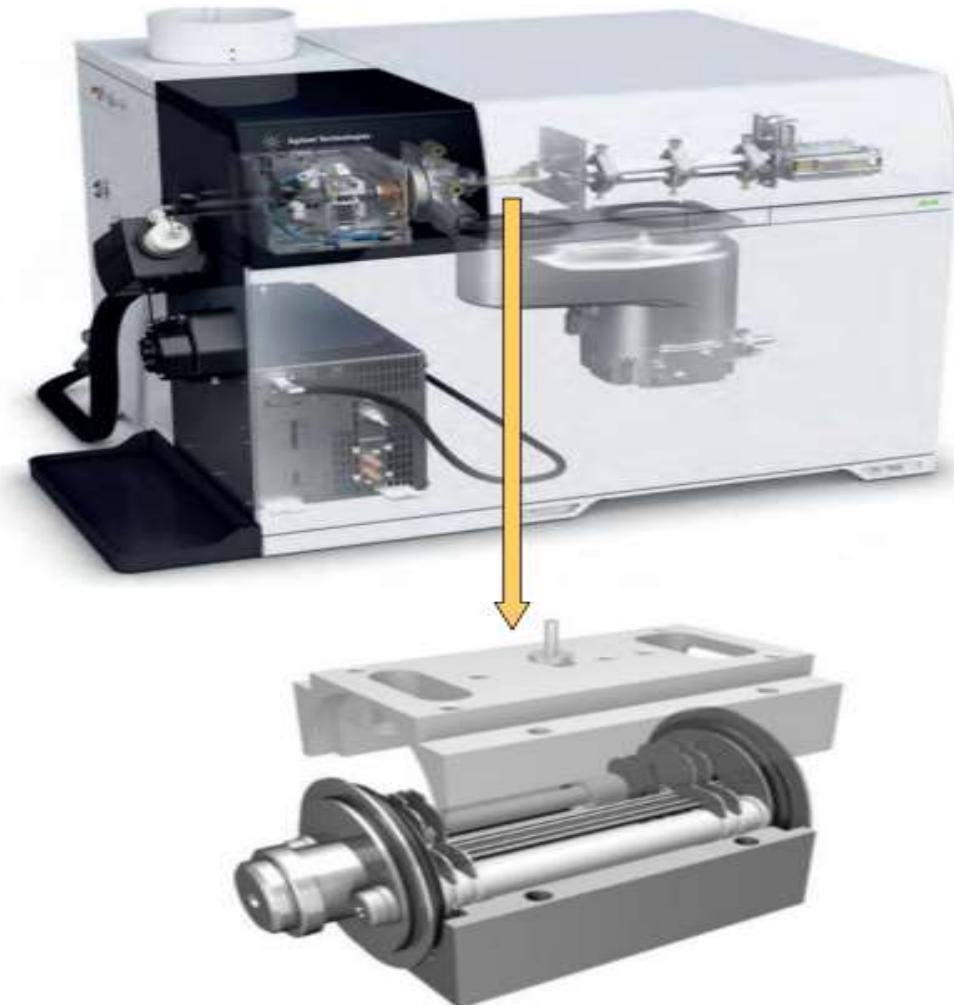
Principe du mode de collision - Mode Helium



Courtoisie Agilent
* Octopole Reaction System



Technologie Agilent: 7X00



Agilent séries 7X00

Système ORS: Octopôle réaction System

- He: « collision mode » CID (interfs polyatomiques)
- Reaction mode
- KED possible
- Systèmes HMI/UHMI (dilution aérosol)



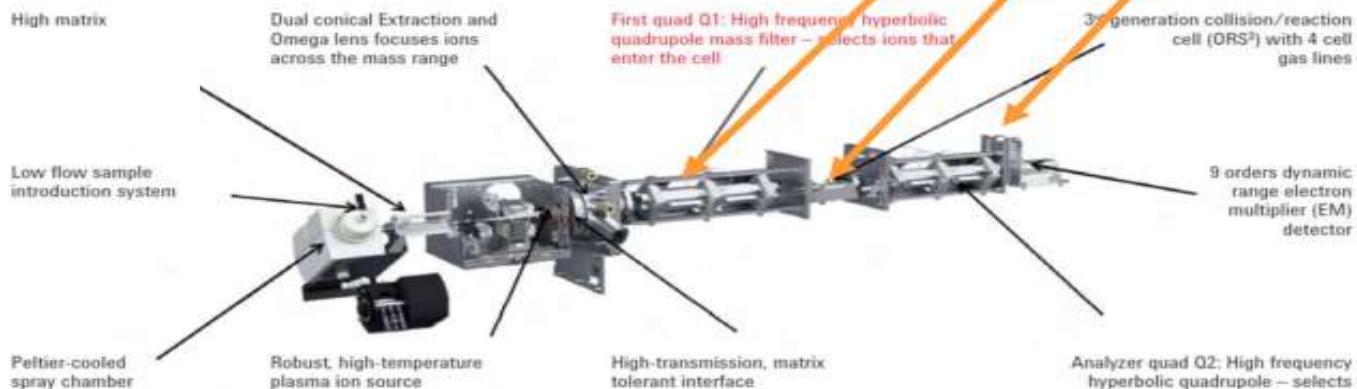
www.agilent.com



Agilent



Technologie Agilent: 8X00



Agilent séries 8X00 « Triple quadrupole »

Q1

**Système ORS: Octopôle réaction
System**

Q2

Fonctionnement:

- Mode classique ICPQMS
- MS/MS
 - Précurseur: Q2 fixe
 - Produits: Q1 fixe
- KED possible
- AS < 10-10

www.agilent.com



Technologie Analytik Jena

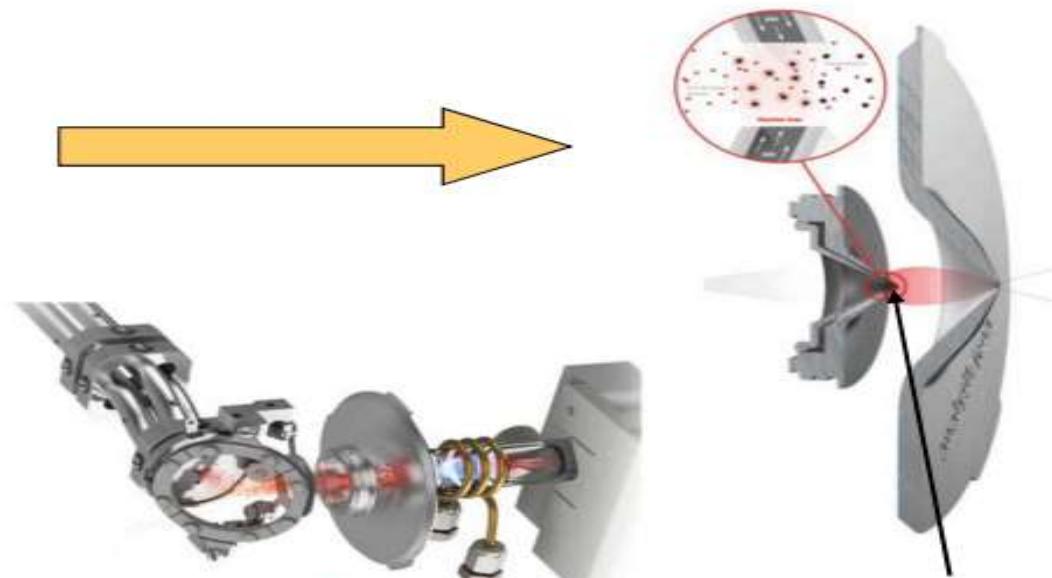
analytikjena



Simplicité:

- pas d'enceinte semi fermée: passage rapide du mode CRI à non-CRI (pas de purge des lignes de gaz)
- pas de réglage des multipôles
- He/H₂...

ICRC: Intergrated Collision Reaction cell

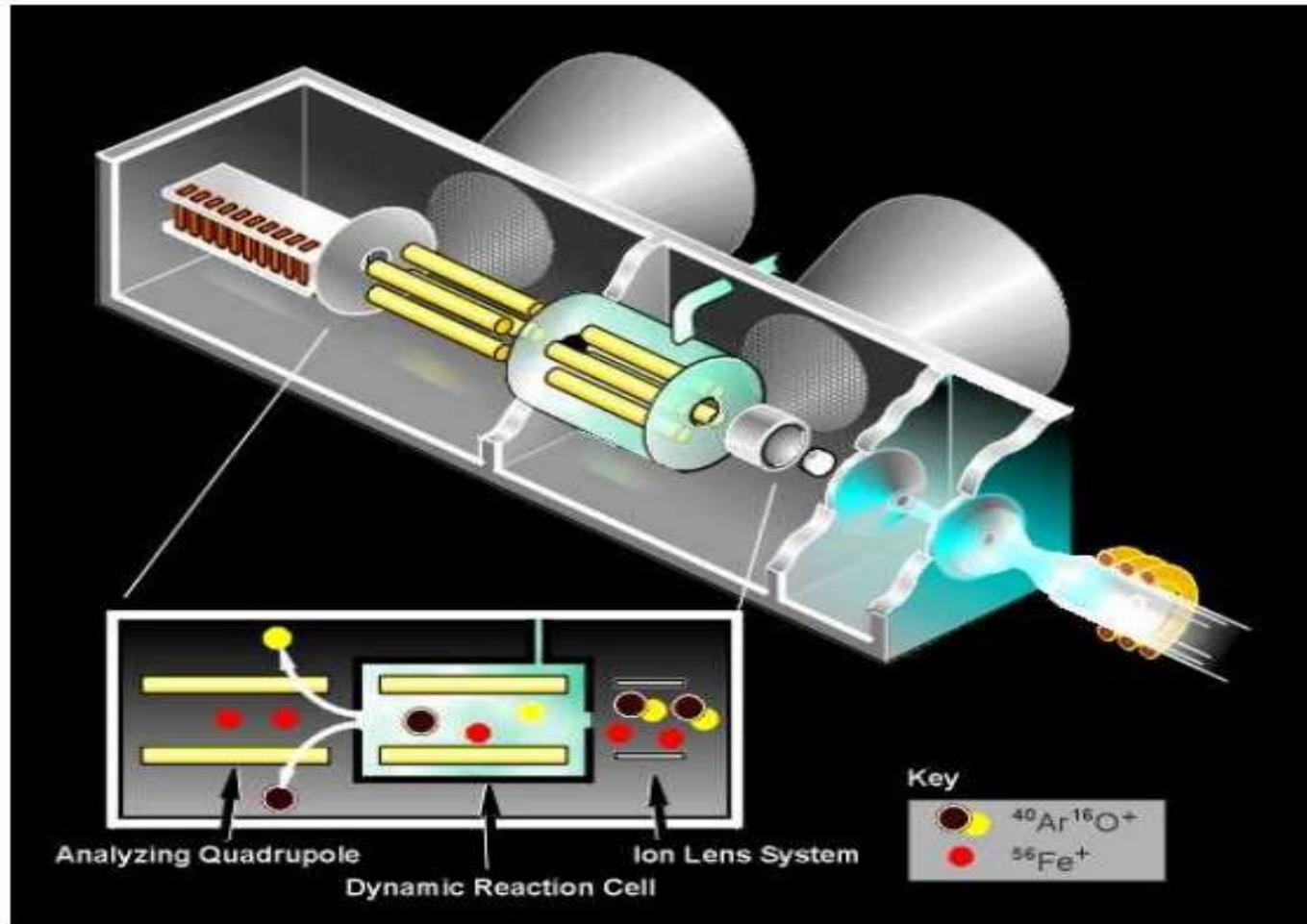


Injection du gaz au niveau
de l'embout du skimmer

www.analytik-jena.de

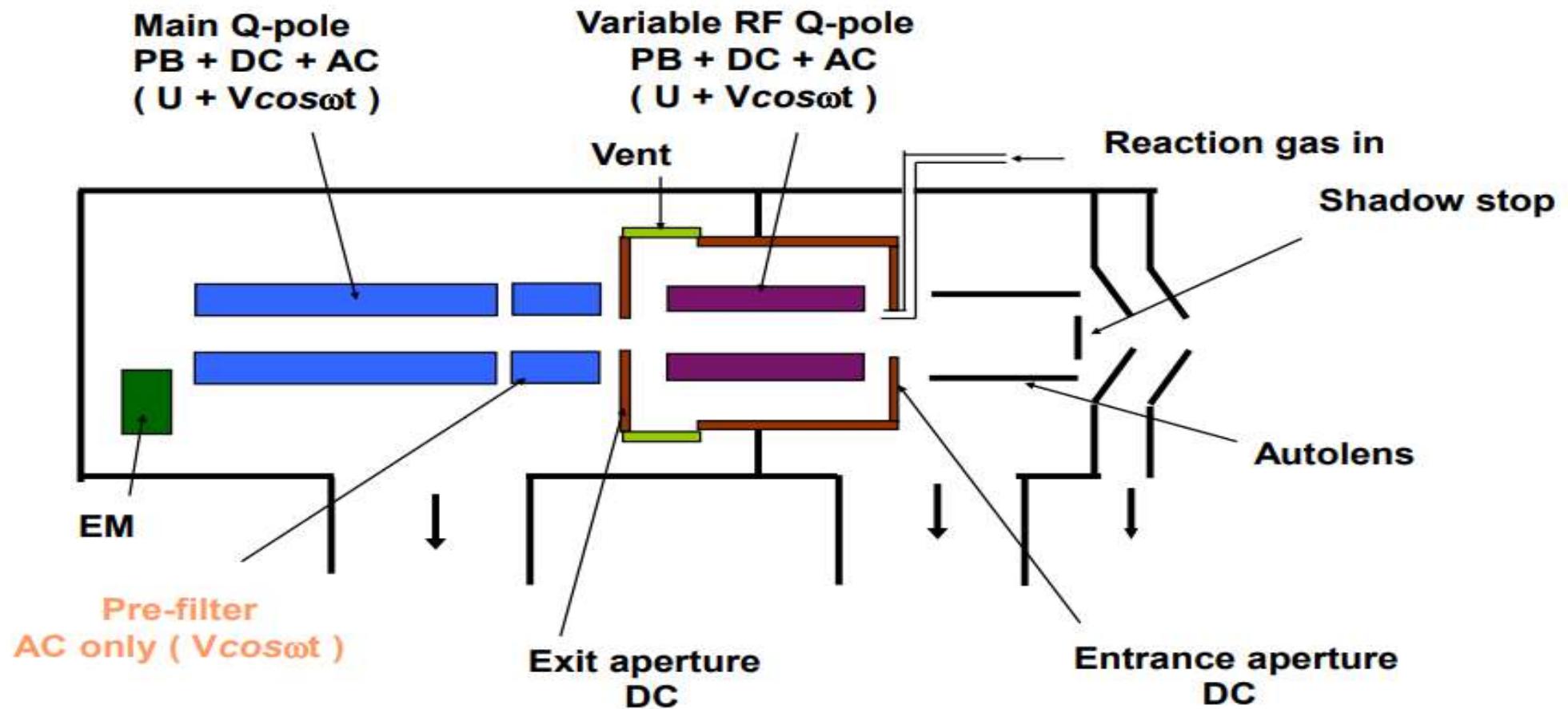


Technologie Perkin ELMER: ELAN DRC



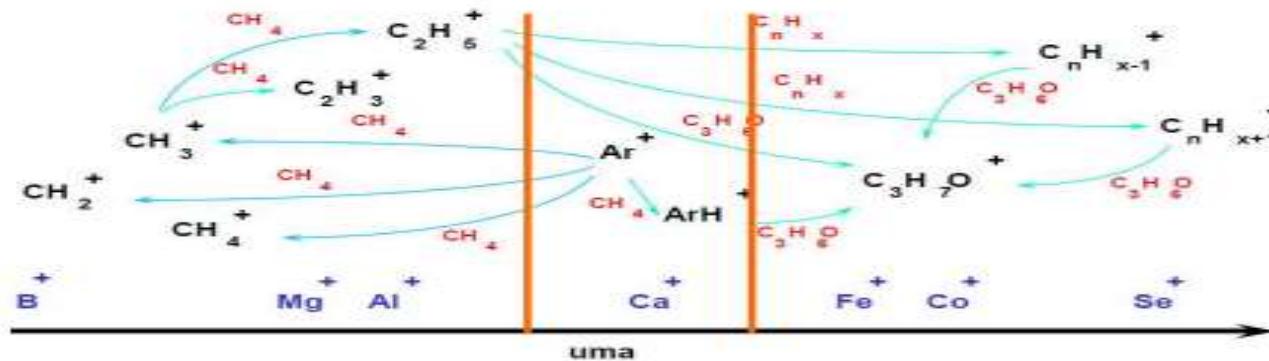


Technologie Perkin ELMER: ELAN DRC





Technologie Perkin ELMER: ELAN DRC II



- **Technologie DRC Dynamic Reaction Cell (quadripôle)**

- **Dynamic Bandpass Tuning (DBT)**

Sélection d'une « bande-passante » de réaction permettant de réduire les interférences secondaires (réaction séquentielles)
Ejection des précurseurs AVANT qu'ils ne forment des réactions secondaires.

(quadripôle)

- **DRC très bien documentée:**
publications Tanner, Baranov, Bandura etc...

Technologie Perkin ELMER: NexION 350 ICP-MS



NexION 350 ICP-MS

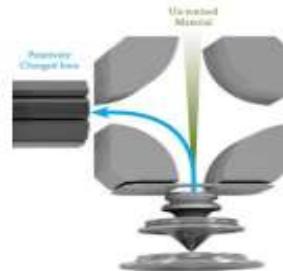


-Interface triple cônes:

Baisse de pression plus progressive,
Moindre dispersion des ions
(sensibilité/stabilité)



- Quadrupole Ion Deflector



.) Meilleure stabilité/moins de drift
(neutres et photons filtrés)

.) Moins de nettoyages cellule requis

.) Mass range jusqu'à 285 amu

(quadripôle, cf ELAN)



www.perkinelmer.com

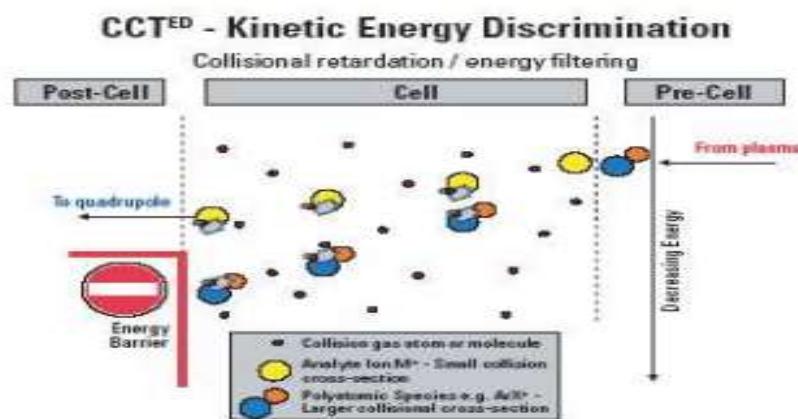
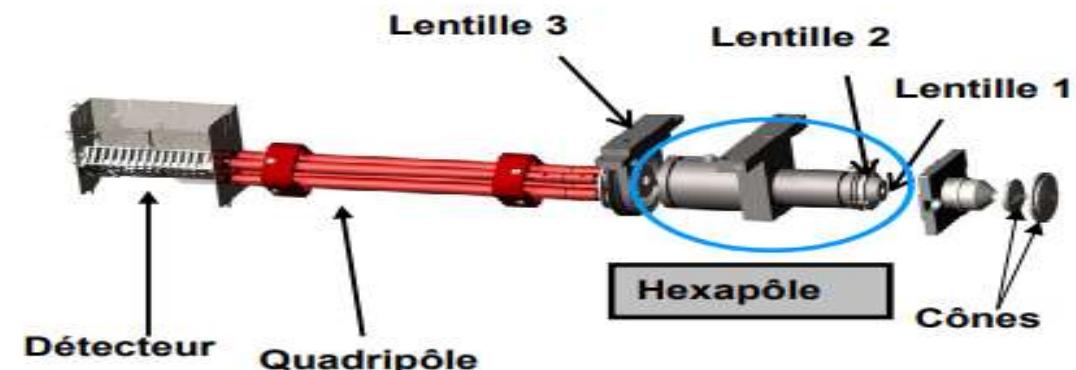


Technologie THERMO: XSERIES 2



XSERIES 2 ICP-MS

ThermoFisher
SCIENTIFIC



-Collision Cell Technology: cellule hexapolaire

-Possibilité de KED (Kinetic Energy Discrimination):

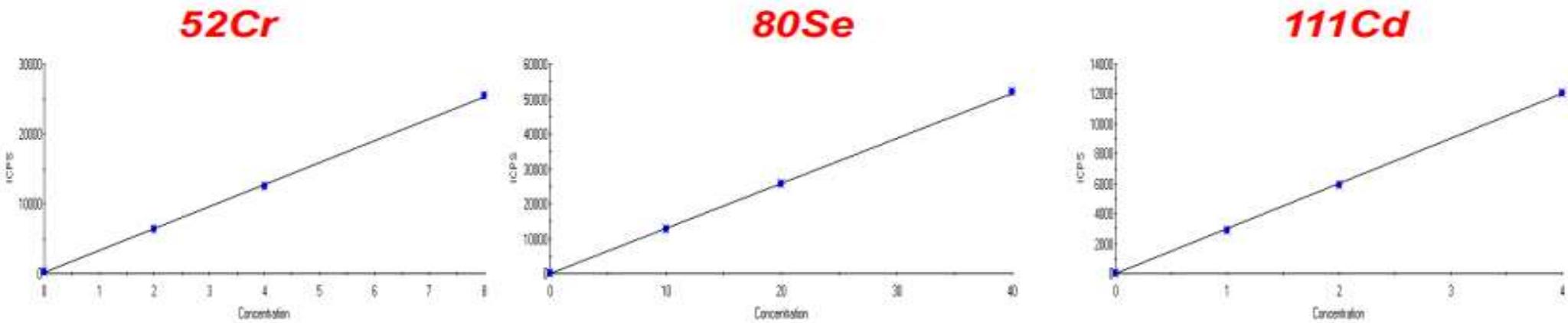
Barrière de potentiel

www.thermofisher.com/fr



Travail en mode standard et CCT dans la même expérience

Courtoisie Thermo Electron

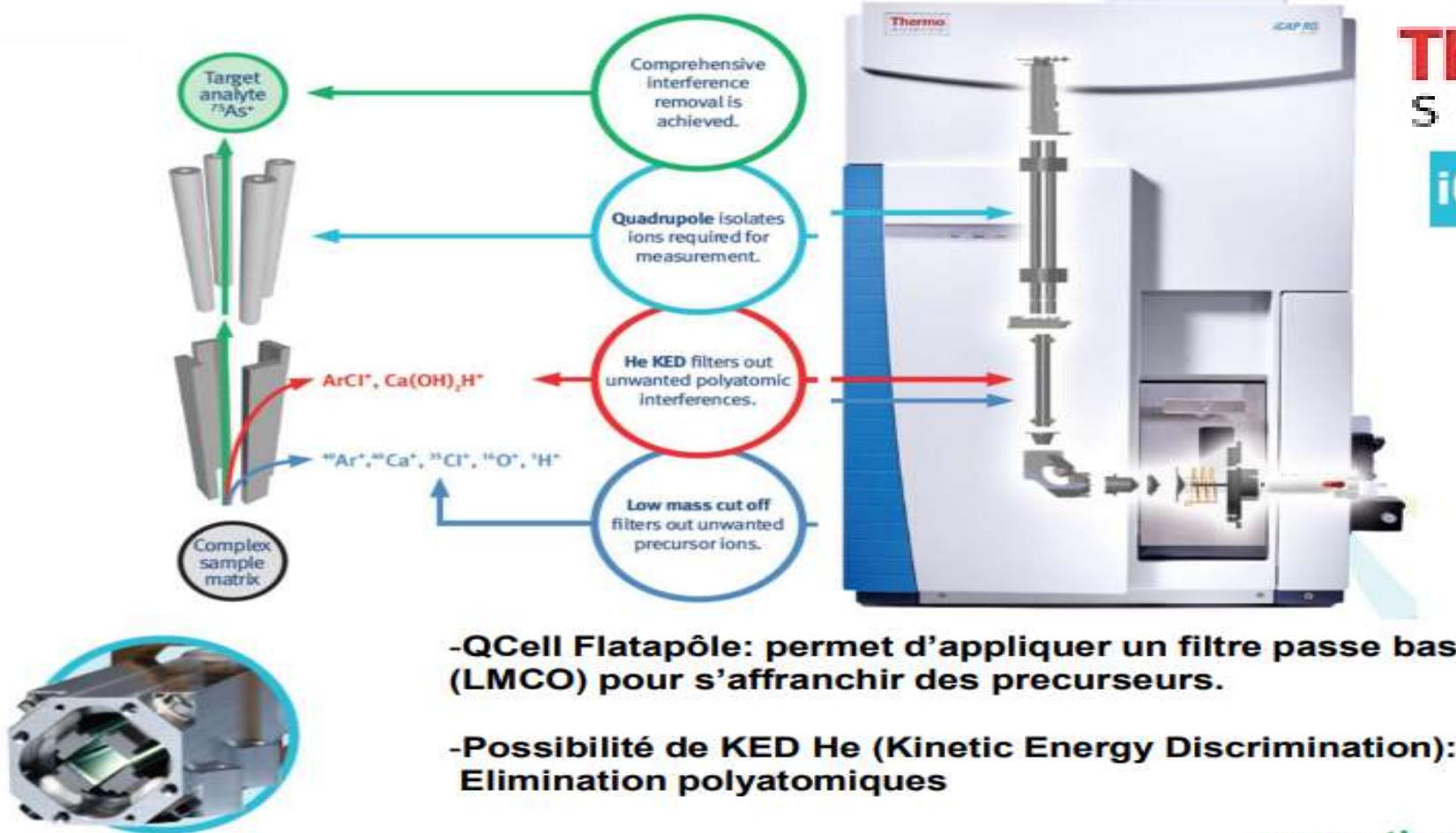


Calibrations et précisions au sein de la méthode en passant du mode standard au mode CCT (8 % H₂/He)

| Isotope | 9Be | 27Al | 52Cr | 55Mn | 59Co | 63Cu | 75As | 80Se | 111Cd | 208Pb |
|---------------------|-----|------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|
| Acquisition | Std | CCT | CCT | CCT | Std | CCT | CCT | CCT | Std | Std |
| Concentration (ppb) | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 | 4 | 1 | 4 | 1 | 1 |
| Moyenne cps | 735 | 5301 | 4498 | 5966 | 3918 | 15167 | 2239 | 4883 | 898 | 9470 |
| RSD (%) (n=3) | 1.7 | 1.9 | 1.8 | 0.3 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.7 | 1.8 | 1.0 |



Technologie THERMO: iCAP RQ



ThermoFisher
SCIENTIFIC
iCAP RQ ICP-MS



- Caméra HD

- Chgt cônes
60sec



www.thermofisher.com/fr

Technologie THERMO: iCAP TQ

iCAP RQ ICP-MS



iCAP TQ ICP-MS



ThermoFisher
SCIENTIFIC

Filtre de masse
quadripolaire
Q1
supplémentaire

Électroniques
additionnelles

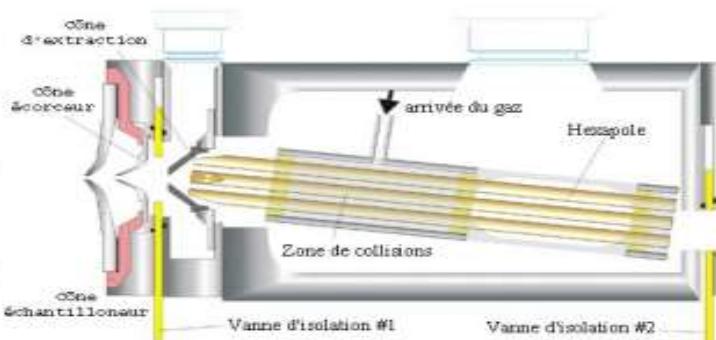
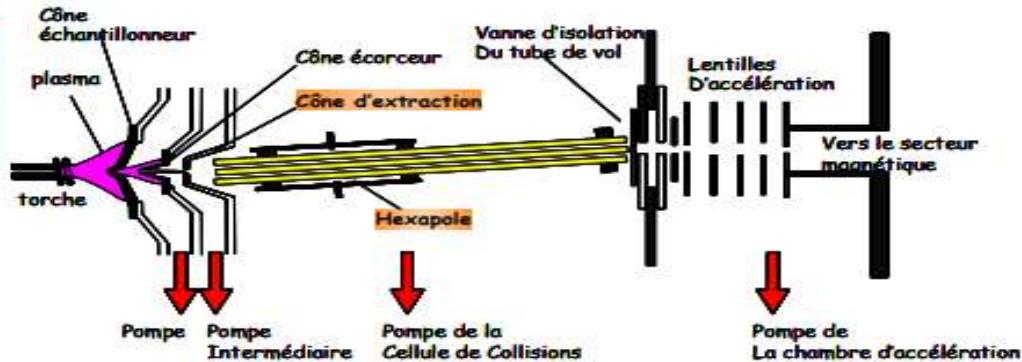
Gaz
additionnels

Amélioration
logiciel

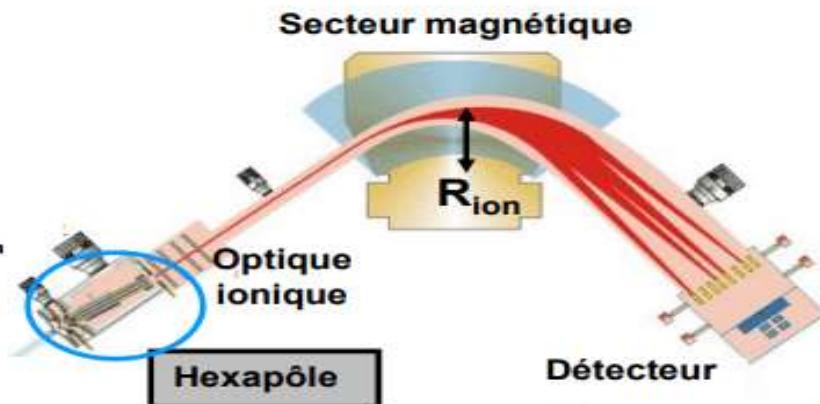
www.thermofisher.com/fr

Technologie GV Instruments

GV Instruments



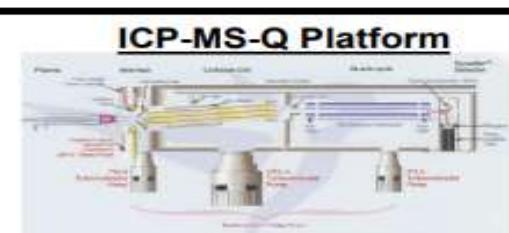
MC ICP-MS Isoprobe



MC-ICP-MS (Secteur Magnétique+ multicollection)
disposant d'une cellule de collision réaction (hexapolaire)
(Plus commercialisé)

-Pas de KED (Kinetic Energy Discrimination)

Discussion autres constructeurs
sur l'implantation des cellules sur futurs MC-ICP-MS





Technologie Nu Instruments



Dual Path Multi-Collector ICP-MS

Key features:

Double focussing high precision isotopic measurement mass spectrometer

Enhanced sensitivity interface as standard

Dual path transfer optics, incorporating:

- Low energy path with collision / reaction cell for interference removal
- High energy path for classical multi-collector performance

Up to 4 independently controlled reaction gas inlets

Sixteen large dynamic range Faraday detectors, with optional software switchable resistor amplifiers

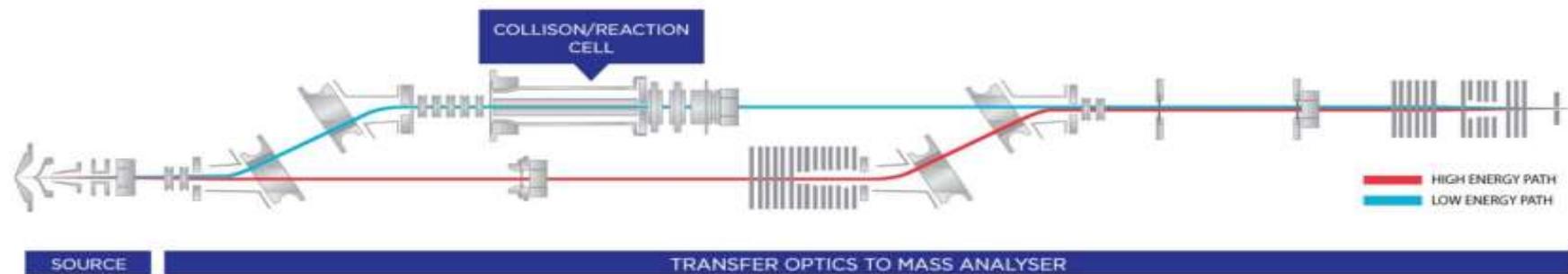
Up to six ion-counting detectors (with SEM / Daly options)

High abundance deceleration filters available for improved abundance sensitivity

High resolution and pseudo high resolution capabilities

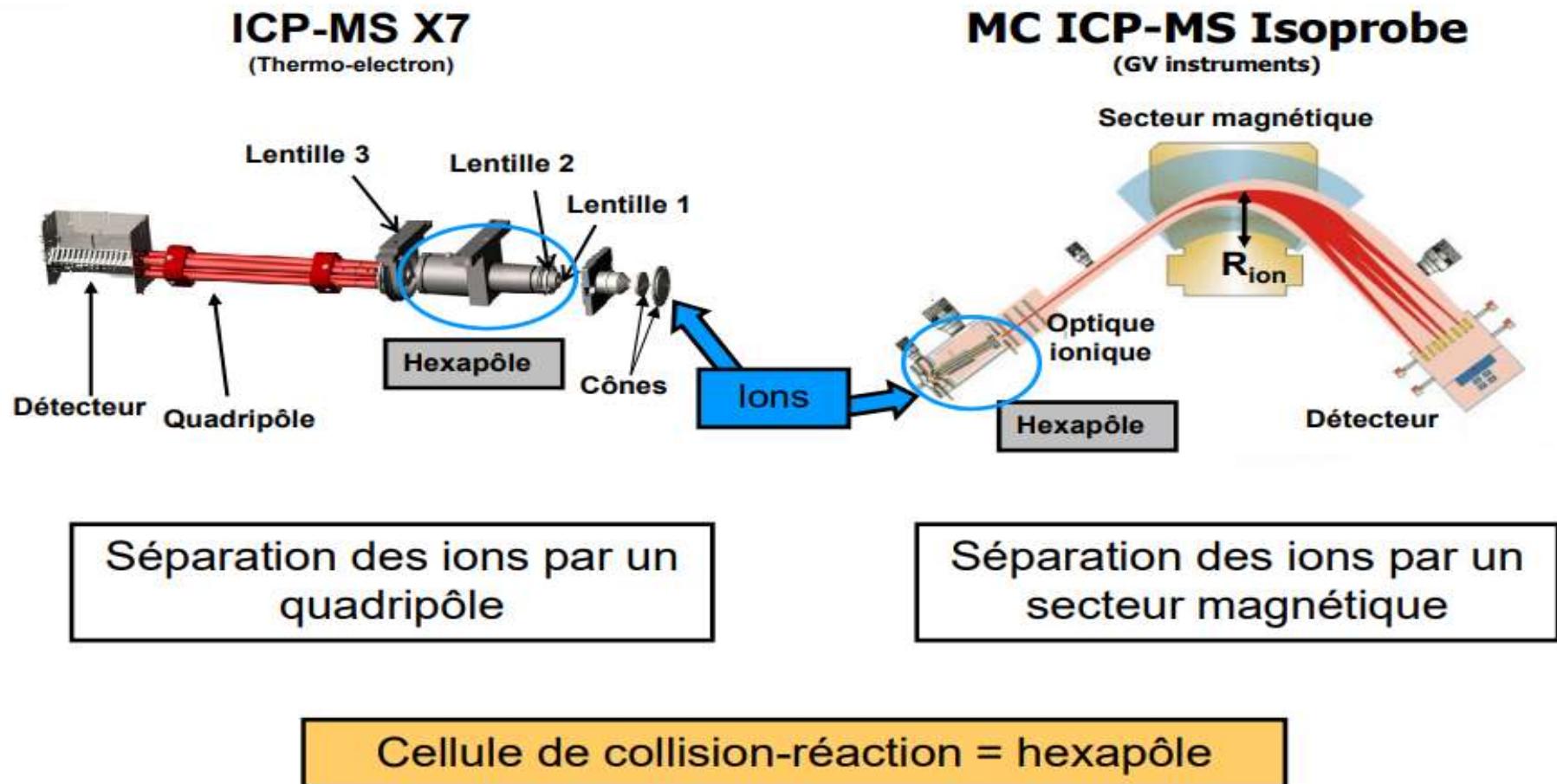
Variable Zoom Optics allow for instantaneous switching between isotopic systems during analysis

sapphire



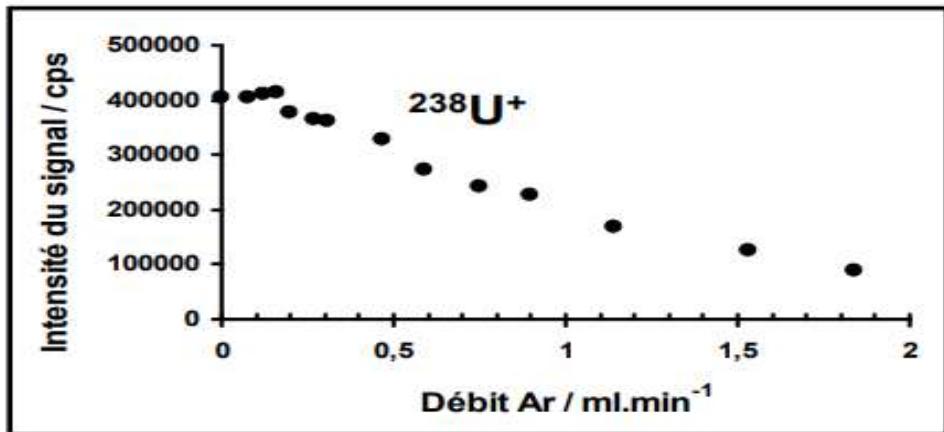
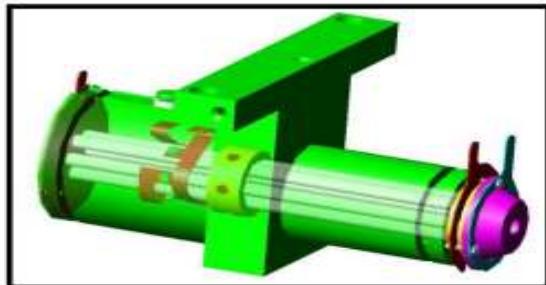
<https://www.cameca.com/products/icp-ms/sapphire>

2 types d'ICP-MS: différents rôles pour la cellule



2 types d'ICP-MS: différents rôles pour la cellule

ICP-MS X7
(Thermo-electron)



En mode standard
(pas de gaz) :
La cellule se comporte
comme un guide d'ions

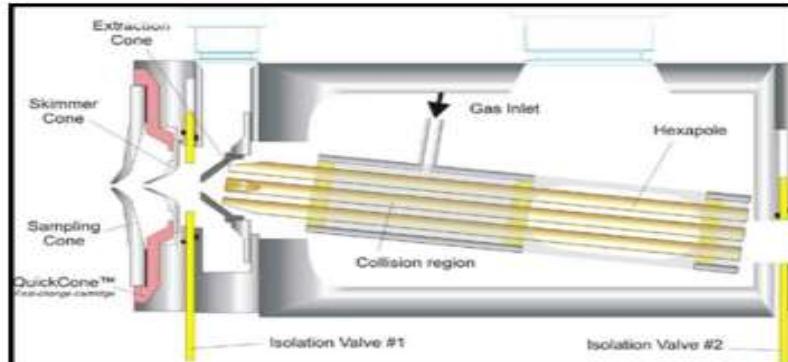


Sensibilité maximale

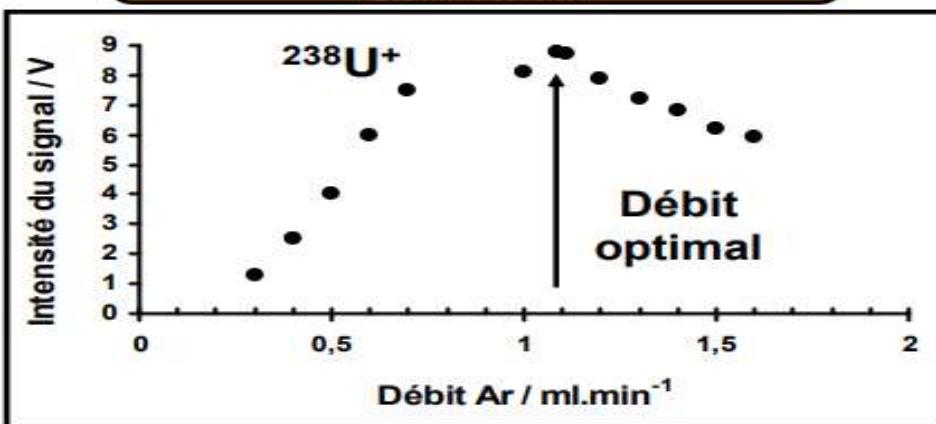
Perte de sensibilité lors de
l'introduction de gaz
(jusqu'à 70 à 80 % du
signal)

Quelques dizaines de collisions $P_{cellule} \approx 10 \text{ mTorr}$

2 types d'ICP-MS: différents rôles pour la cellule



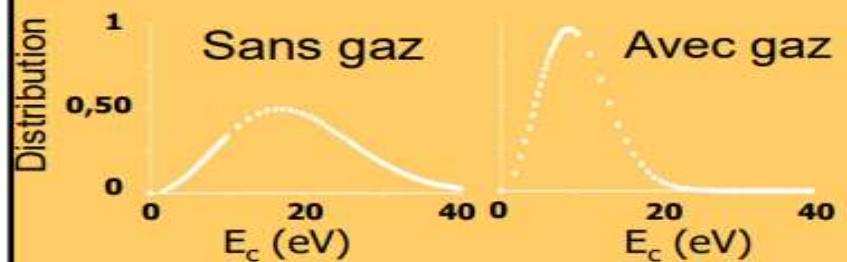
MC ICP-MS isoprobe
(GV instruments)



1 à 5 collisions $P_{cellule} \approx 0.1 \text{ mTorr}$

Trajectoire: $R_{ion} = (m_{ion} v_{ion}) / (eB)$

Nécessité de diminuer la dispersion énergétique des ions pour avoir de bonnes performances de l'instrument



Focalisation par collisions non réactives (Ar)

Nécessité d'avoir un gaz dans la cellule

Les collisions des ions avec le gaz remplacent le secteur électrostatique

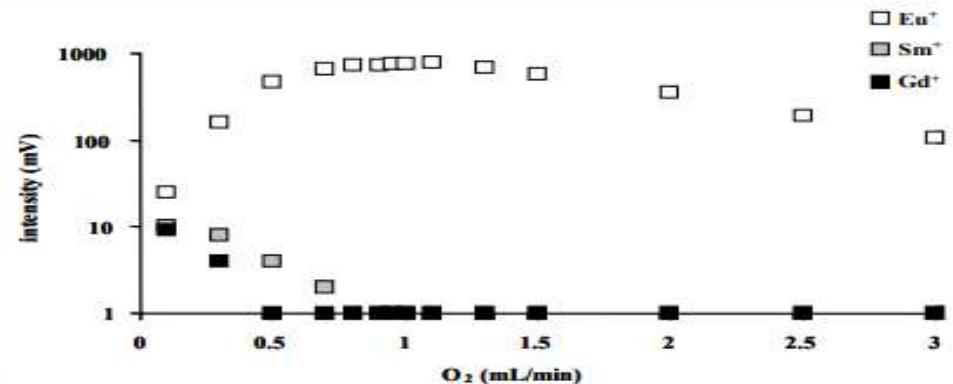
Démarche analytique

Résolution d'interférences en cellule de collision/réaction

A) Bibliographie (données thermo/cinétiques)

B) Approche qualitative:

- Réactivité des éléments avec un gaz donné
 - Nature des produits formés ?
 - Nouvelles interférences ?
 - Comportement antagoniste analyte/interférent
- (bases de données par instrument)

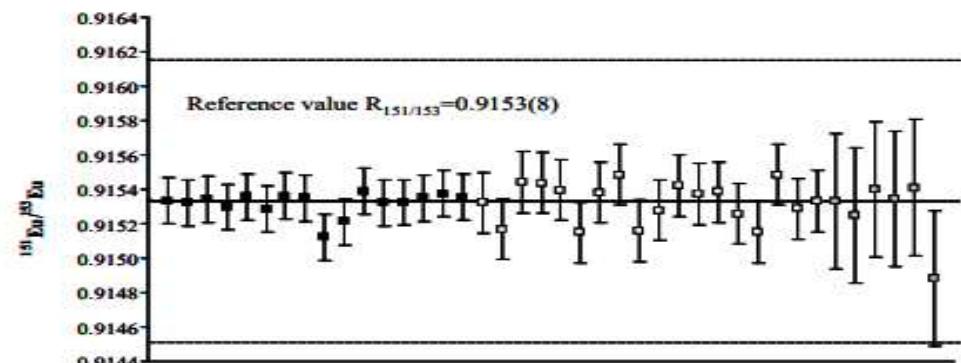


Guéguen F., Nonell A., Granet M., Favre G.,
Isnard H., Chartier F.,
Int J. Mass Spectrom., in prep.

Faisabilité des séparations

C) Approche quantitative:

- Optimisation des séparations: matrices, paramètres machines
- Compatibilité séparation optimale/ incertitudes requises pour nos applications



Validation



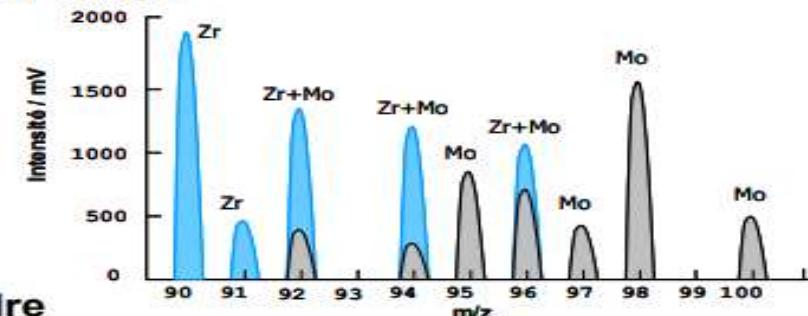
6. CONCLUSIONS



Conclusions

-2 types d'interférences lors d'une analyse par ICP-MS:

- Interférences non-spectrales
- Interférences spectrales (m/z)



Les dispositifs de collision-réactions permettent de résoudre certaines **interférences spectrales** par collision et/ou réaction par l'utilisation de gaz sélectionnés sur la base de critères Thermodynamiques et cinétiques (bases de données de la littérature)

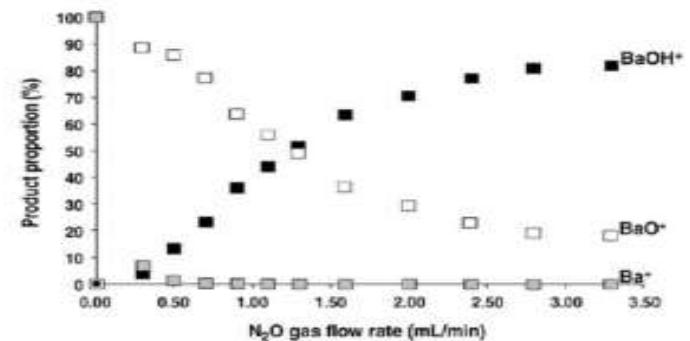
-Données de la littérature: conditions proches de la thermicité (ions à l'état fondamental)

-Conditions réelles ICP-MS: distribution d'état excités + Ec (dépendantes de l'instrument utilisé)



Réactivité différente possible

- Approche expérimentale requise
- Validation par comparaison au protocole de référence

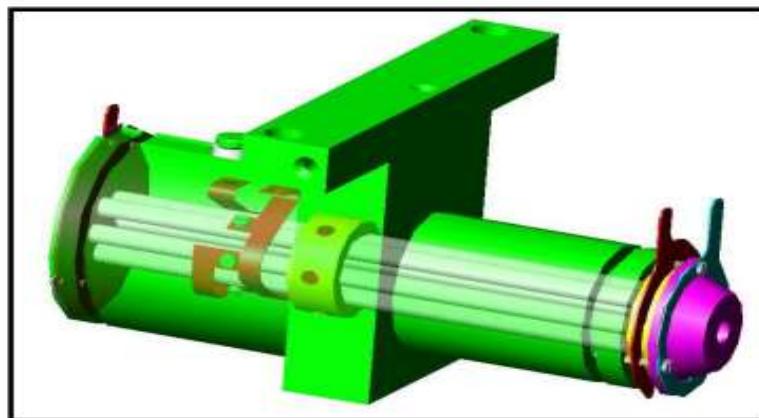




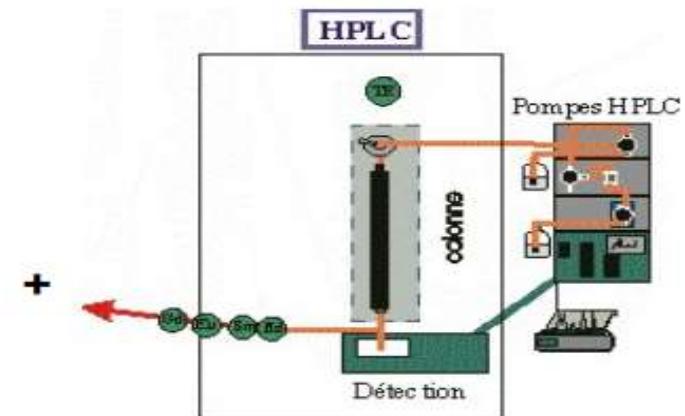
Conclusions et perspectives

Avantage = Réduction du nombre d'étapes de préparation de l'échantillon

- Gain de temps
- Réduction des risques de contamination (blancs)
- Réduction de la quantité de déchets radioactifs (consommables et effluents)
- Réduction du temps d'exposition analyste/échantillon radioactif



vs.



Gain dépendant de l'élément et du protocole initial

Applications hors du nucléaire: biologie, géosciences, mat. de ref...



Bibliographie

JAAS



TUTORIAL REVIEW

[View Article Online](#)

[View Journal](#)



Cite this: DOI: 10.1039/d0ja00211a

Radionuclide analysis using collision–reaction cell ICP-MS technology: a review

Silvia Diez-Fernández,^a Hélène Isnard,^{*a} Anthony Nonell,^a Carole Bresson,^b and Frédéric Chartier^b

The analysis of radionuclides (RN) is of major concern in different fields like the environment, geosciences, the nuclear industry, and medical research. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a valuable technique for rapid and highly sensitive analysis of RN in different types of samples. Incorporating collision–reaction cells (CRC) into ICP-MS instruments is a very attractive and elegant way to overcome spectral interferences, which affects the accuracy of measurements. This paper reviews the elemental and isotopic analysis of RN using CRC technology for different types of applications including environmental studies, the nuclear industry, forensics and biological applications. The various collision–reaction cell technologies implanted in the ICP-MS instruments, are described and discussed. The different strategies based on collision–reaction mechanisms for RN analysis described in the literature are detailed element by element, including actinides (U, Pu, Am, Cm and Np), fission products (Se, Sr, Mo, Zr, I, Cs, lanthanides) and a decay product of the uranium series (Ra).

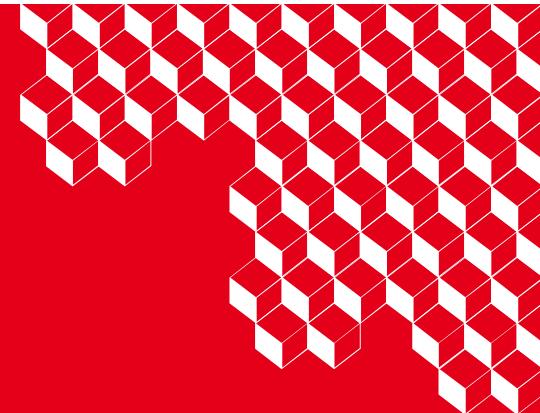
Received 5th May 2020
Accepted 20th October 2020

DOI: 10.1039/d0ja00211a
rsc.li/jaas



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, S. Sannac