



Cours ICP-MS

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

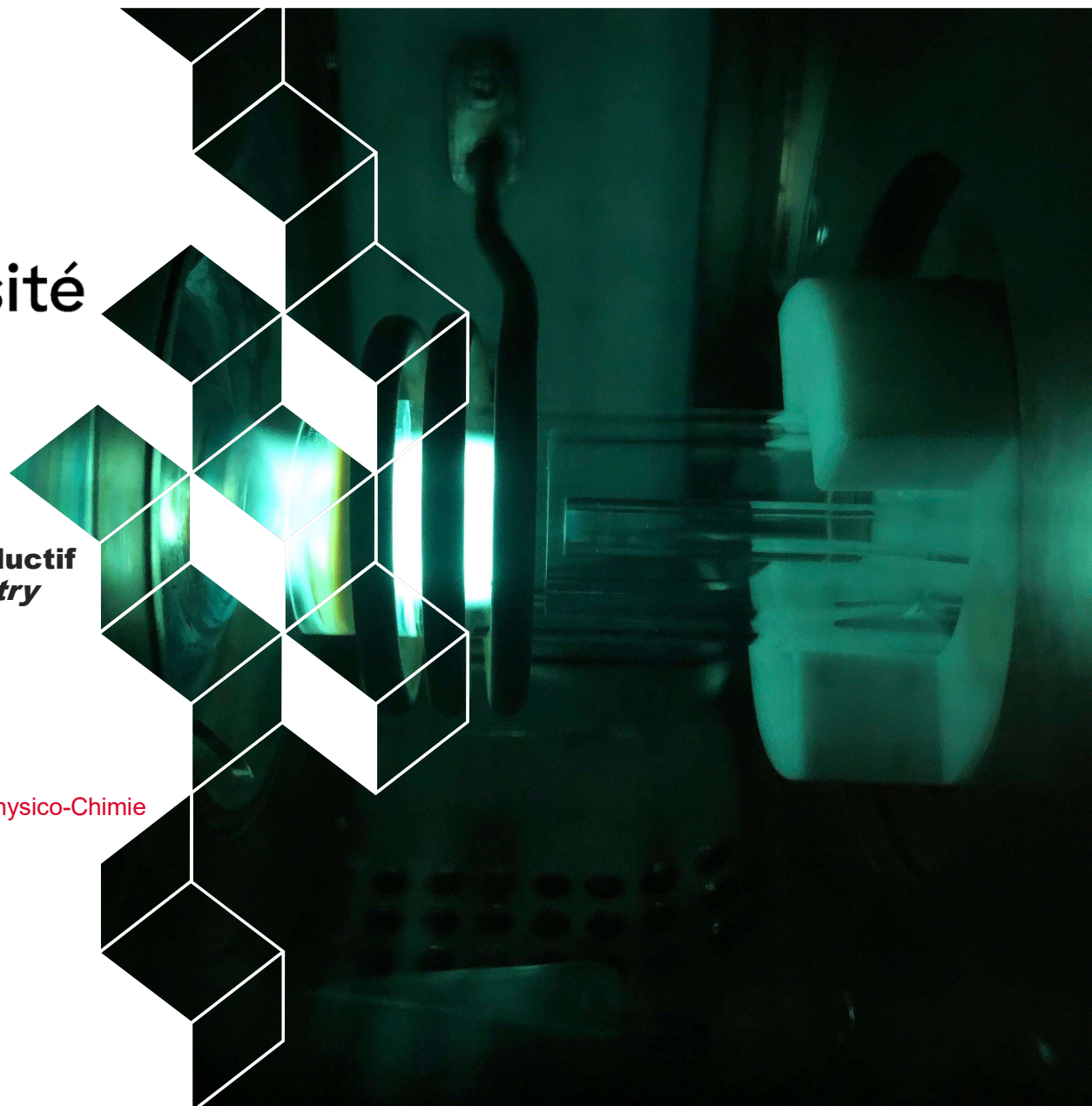
Partie 2: Analyses par ICP-MS, Interférences

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 ...

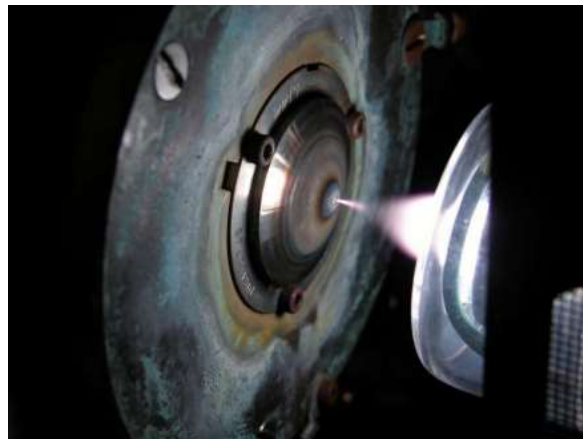
Effets:

- 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)

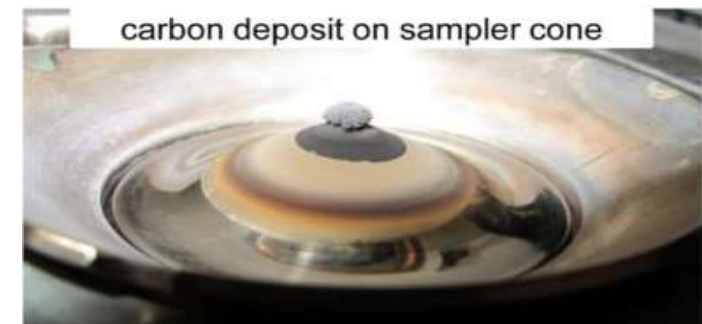
(transmission préférentielle des isotopes lourds, effets de charge au niveau de l'interface)

- 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 $[\text{Na}]$ \nearrow le signal de l'analyte \searrow

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



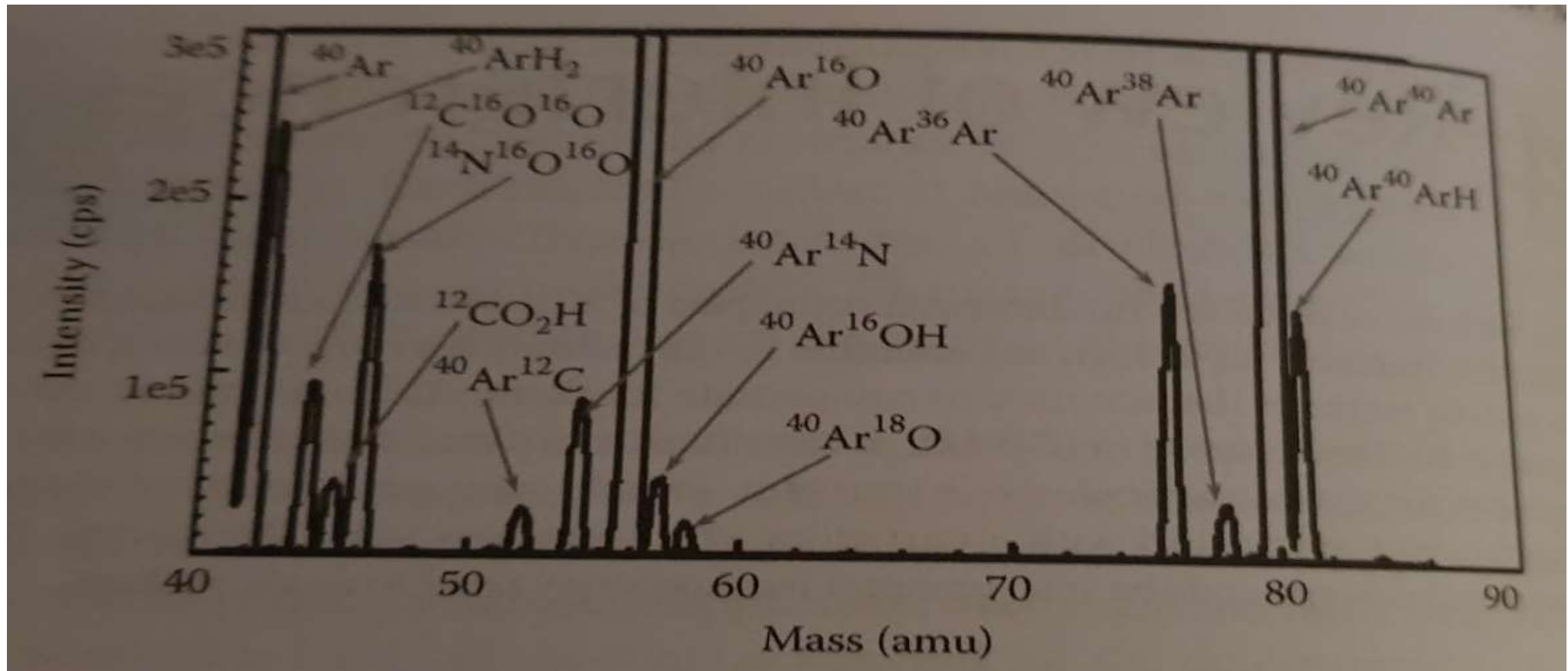
Interférences spectrales

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 interférent < celui de l'Ar (**15,76 eV**)
- **Interférences liées au recouvrement de pics**

Interférences spectrales



@practical guide

Spectre d'eau milliQ de la masse 40 à la masse 90



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 interféré (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}Sn

Le rapport des abondances peut être considéré comme constant

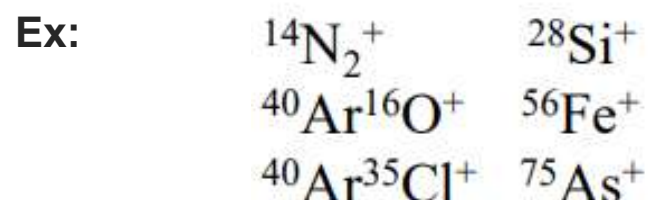
$$^{114}\text{Cd} = I_{114} - (a_{114\text{Sn}}/a_{118\text{Sn}}) * I_{118}$$

Elément \ m	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:** X_2 (Ar_2 , N_2 , O_2 , S_2 , ...)

Interférences potentielles dans HCl 10 %



Composé	Masse	Risque	Élément 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 HNO₃ 10 %



Composé	Masse	Risque	Élément 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 H₂SO₄ 10 %



Composé	Masse	Risque	Élément 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 $m/z = 77$

$$^{75}\text{As} = I_{75} - (a_{^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}}/a_{^{40}\text{Ar}^{7}\text{Cl}}) * I_{77}$$

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



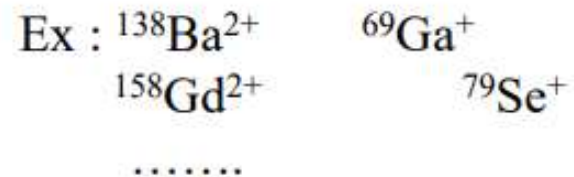
Il faut mesurer Se à la masse 82
pour corriger à la masse 77

Mais présence de ^{82}Kr dans Ar ...



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



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)

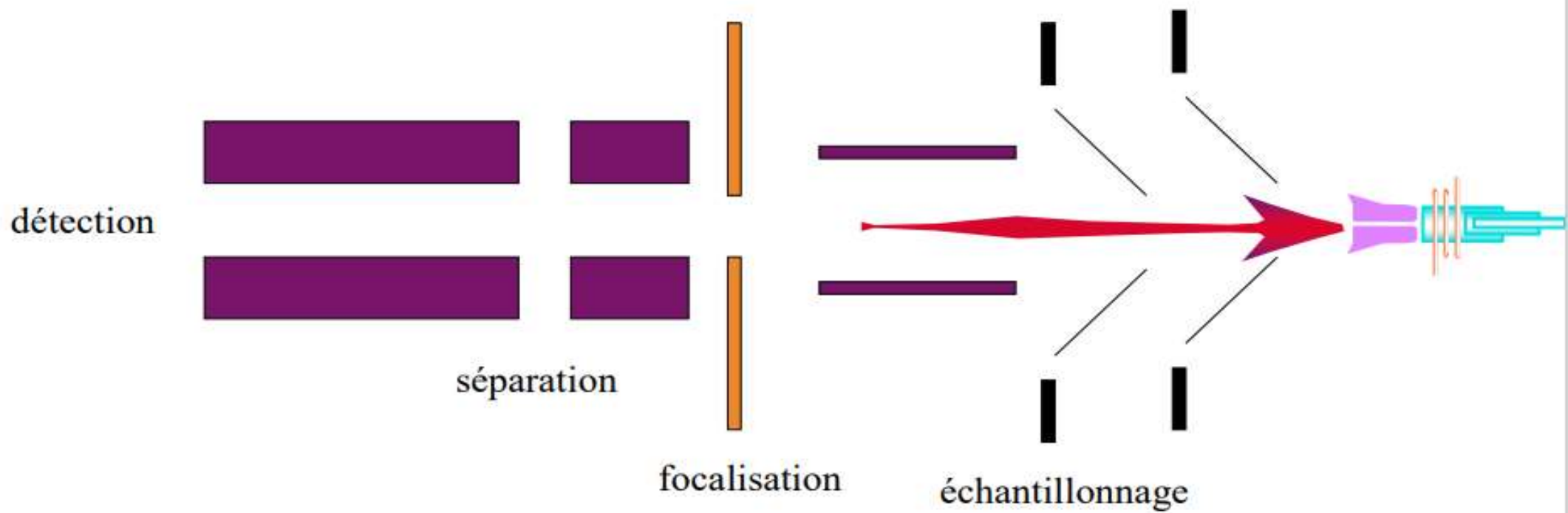
Résolution des interférences dues au recouvrement de pics:

- Augmentation de la résolution
- Élimination 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, ...

Élément	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 \longrightarrow 600 – 1000 W
- Perte de sensibilité (taux d'ionisation \searrow)
- 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



HR-ICP-MS-MC

$$(m/\Delta m)_{\max} \approx 15\,000\text{--}20\,000$$

$$^{92}\text{Mo}/^{92}\text{Zr} : m/\Delta m = 52\,000$$

Ex Résolution:

Ar_2 - ^{80}Se : 9600

Ca-Ar: 199 800

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

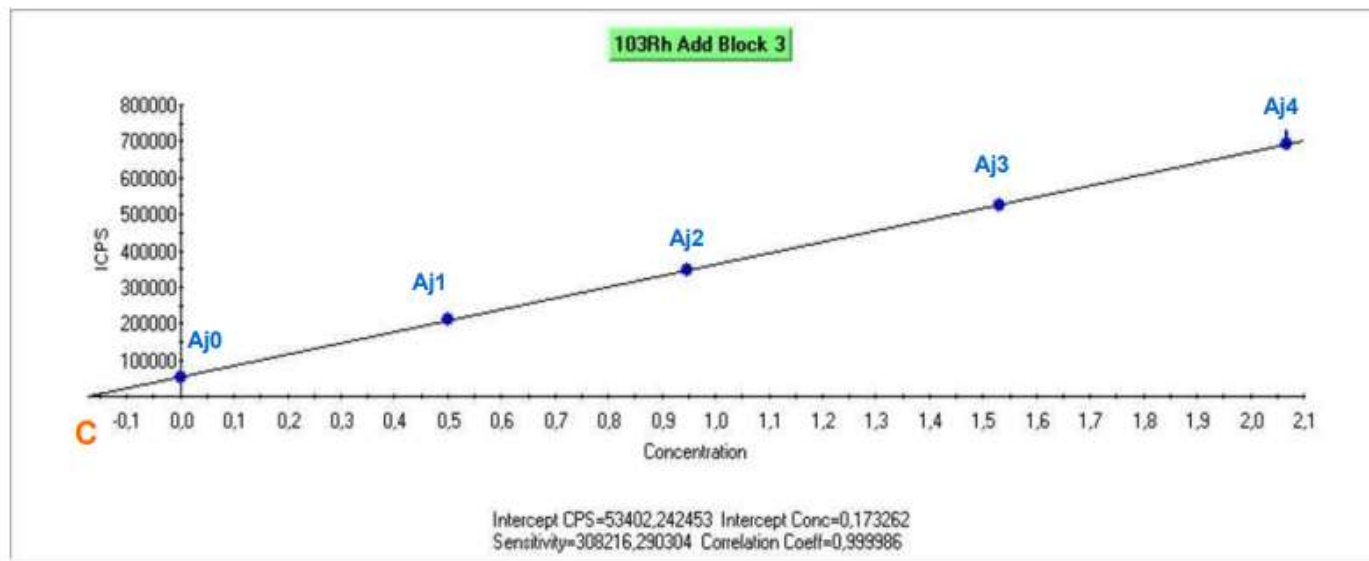
Interférences non spectrales: méthode de résolution

- 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).

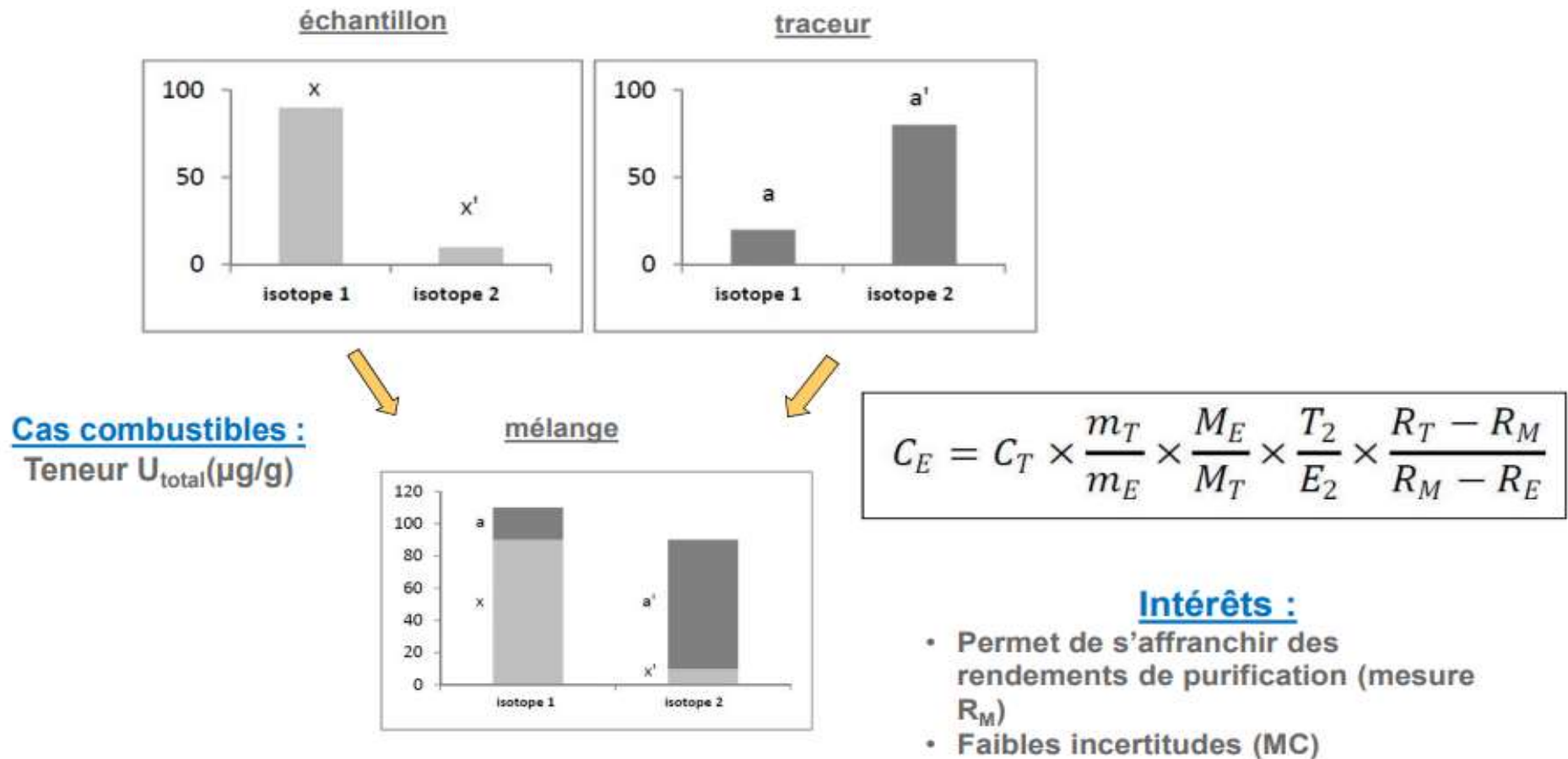
Méthode lourde (4 à 5 solutions à préparer/échantillon)

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



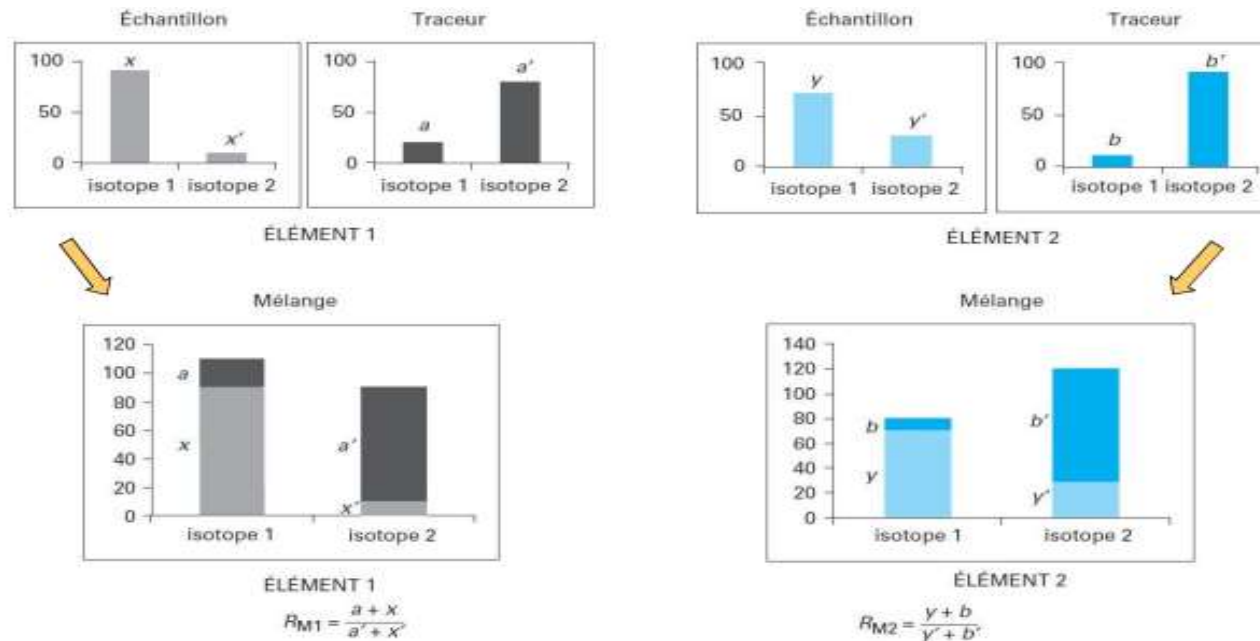
Interférences non spectrales: méthode de résolution

- 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 $^YX/^{238}\text{U}$

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

Applicable aussi dans le cas des polyatomiques

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)

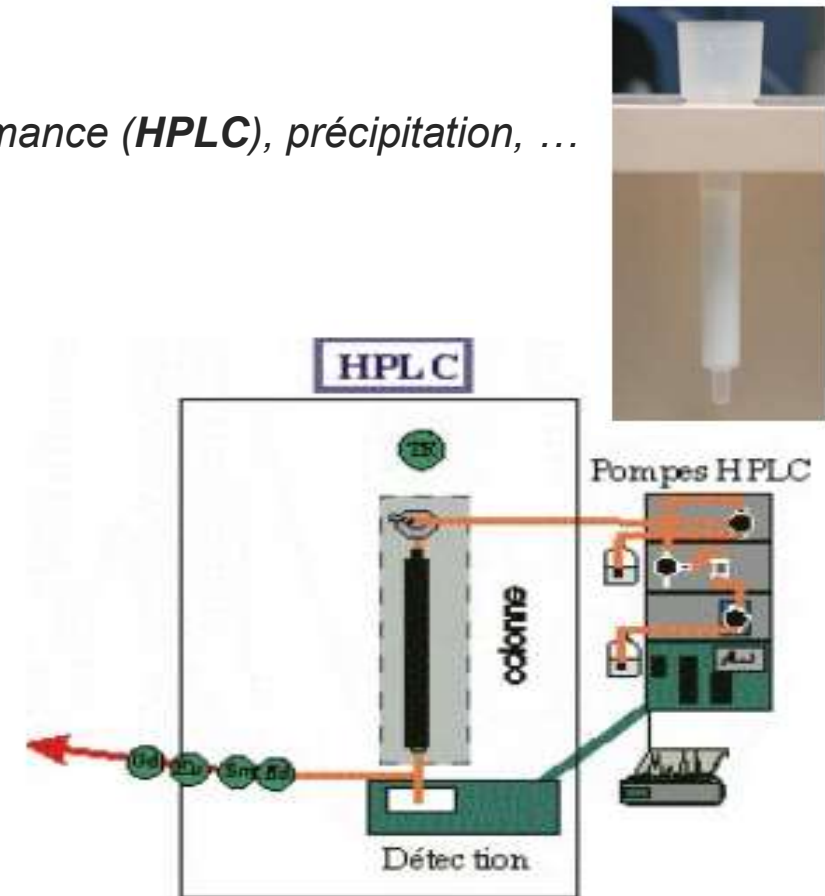


Méthodes lourdes:

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



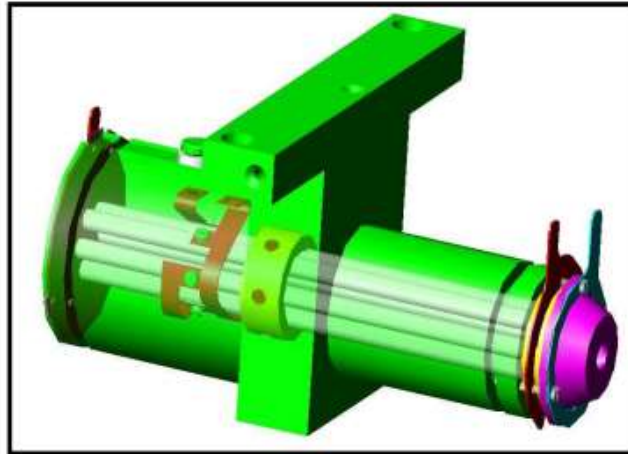
Méthode dominante nucléaire/géosciences/enviro
(interférences spectrales/non spectrales)



Interférences spectrales: autres méthode de résolution



- Vaporisation **E**lectro-**T**hermique (**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



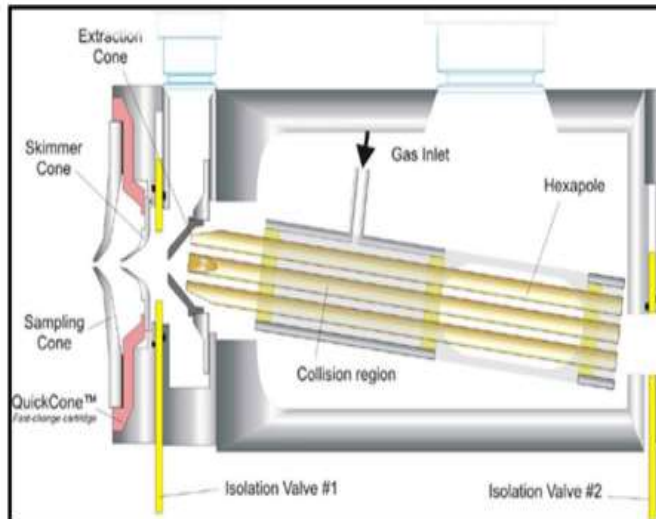
Définition

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:



Agilent



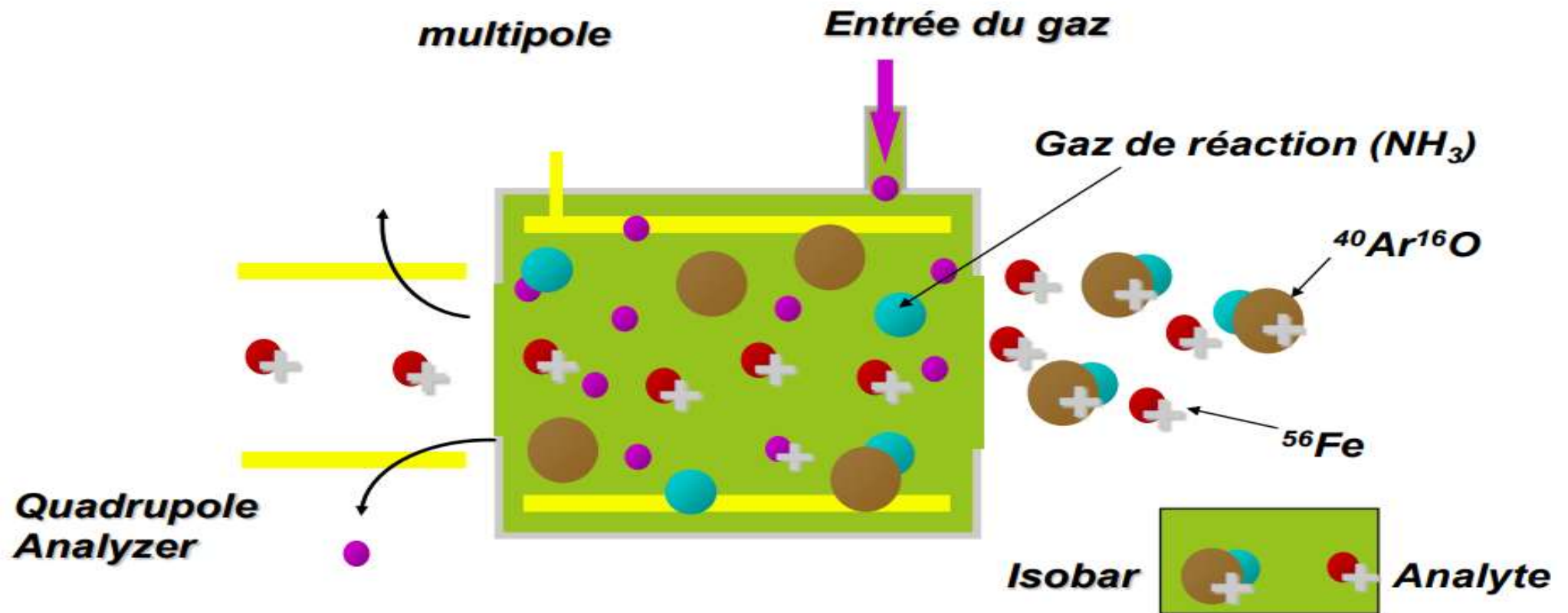
ThermoFisher
SCIENTIFIC



analytikjena
An Endress+Hauser Company

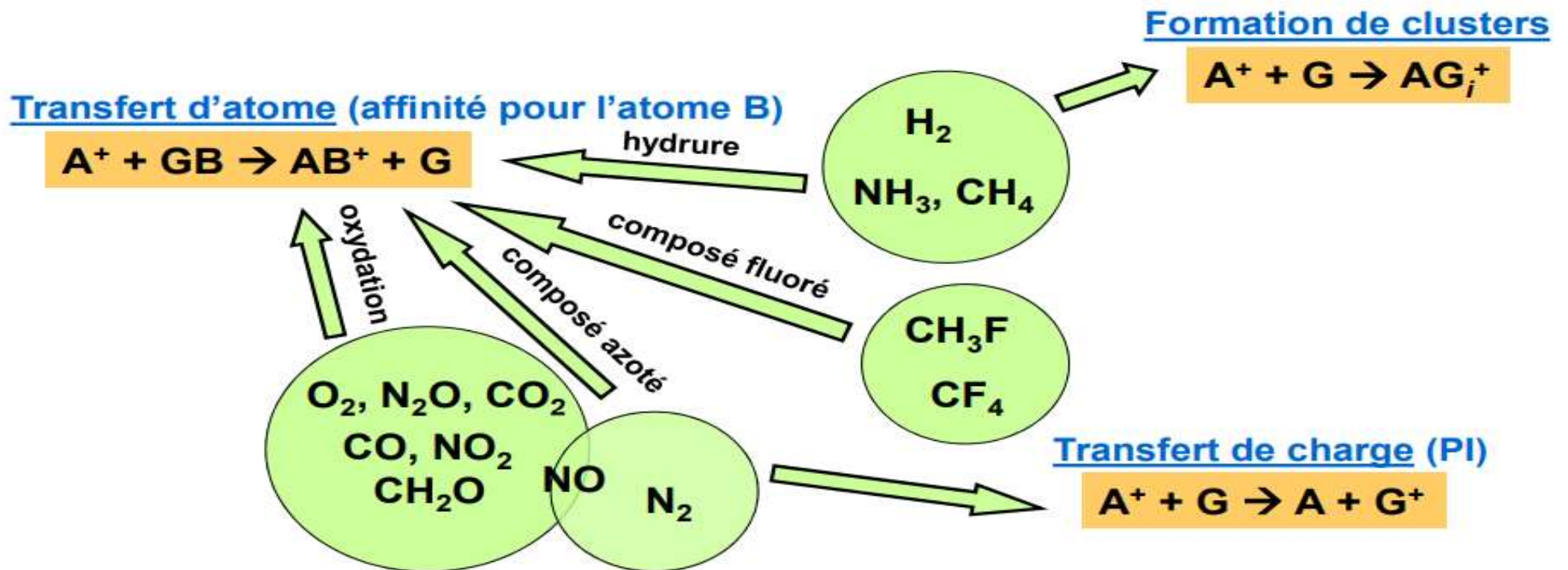
Exemple de réaction

Résolution chimique entre Fe et ArO avec NH_3



Réactions ions-molécules

Gaz considérés et types de réactions possibles



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

Principe de fonctionnement de la cellule

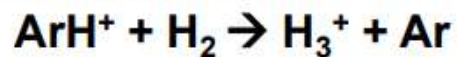


Différents mécanismes mis en évidence:

Transfert de Charge



Transfert de proton



Transfert atome Hydrogene



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

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



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

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

Ar transfère sa charge



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

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

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



Cellule de collisions-réactions: solution ou nouveau problème?

Les collisions – réactions génèrent de nouvelles interférences...

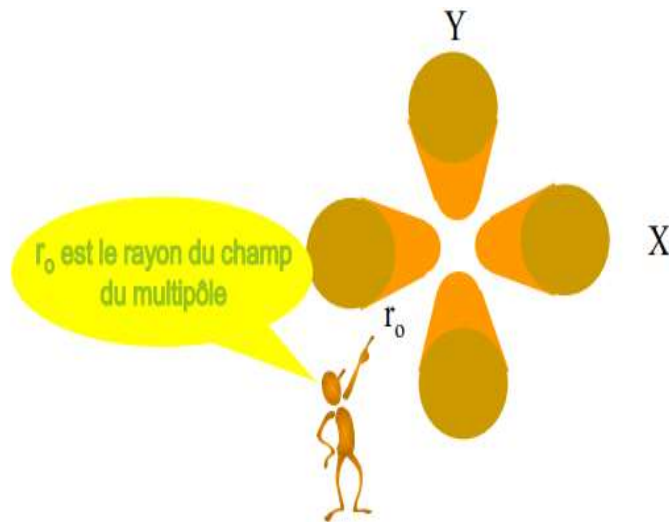
Comment éliminer les nouvelles interférences?

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



$$a_n = 2n(n-1) \frac{eV_{dc}}{m\omega^2 r_0^2}$$
$$q_n = n(n-1) \frac{eV_{rf}}{m\omega^2 r_0^2}$$

n est le nombre de paires de pôles

V_{dc} and V_{rf} sont les amplitudes des tensions DC et RF appliquées entre les paires de pôles



Courtoisie PERKIN ELMER

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

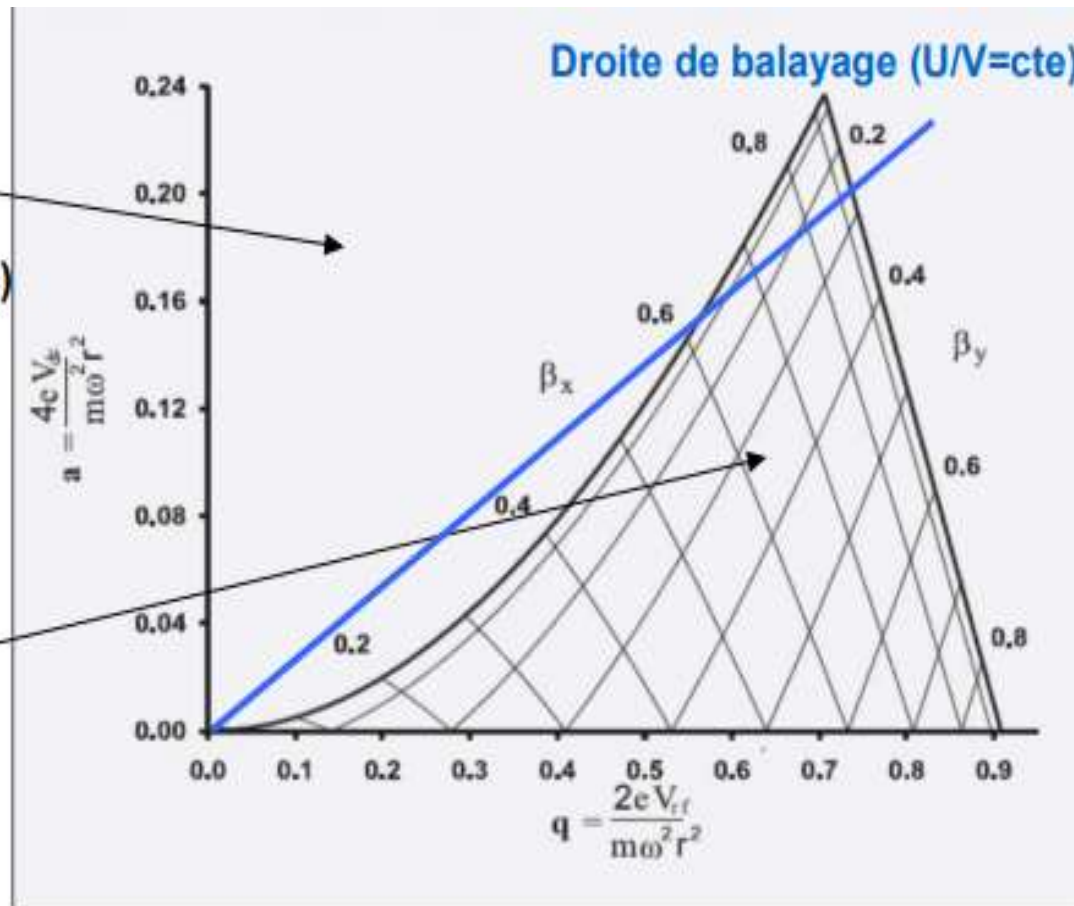
Principe du filtre de masse

Trajectoire Instable

(ions neutralisés frappent les barres)

Trajectoire Stable

(ions transmis)



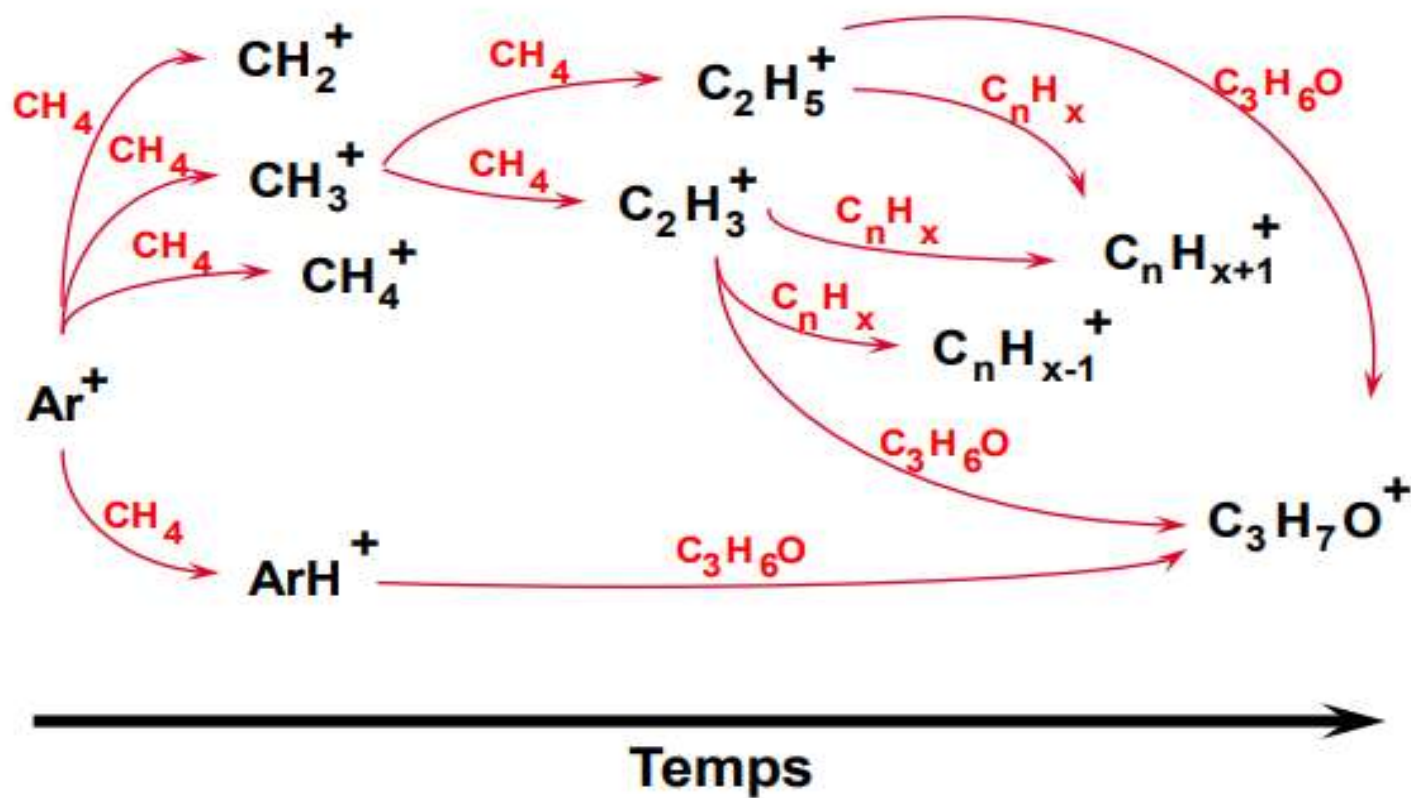
Frontières
Stabilité/instabilité
bien définies



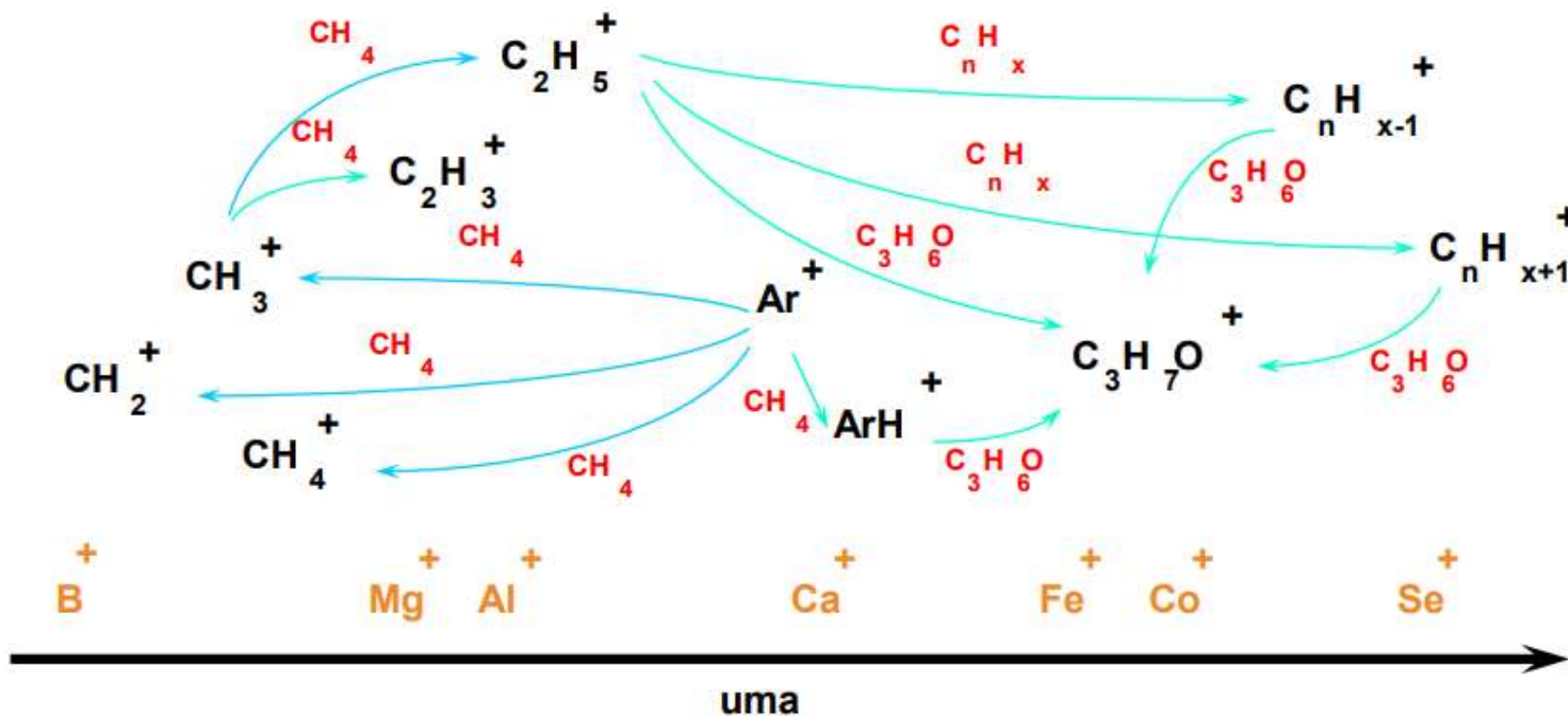
Possibilités:

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

Évolution du spectre dans le temps



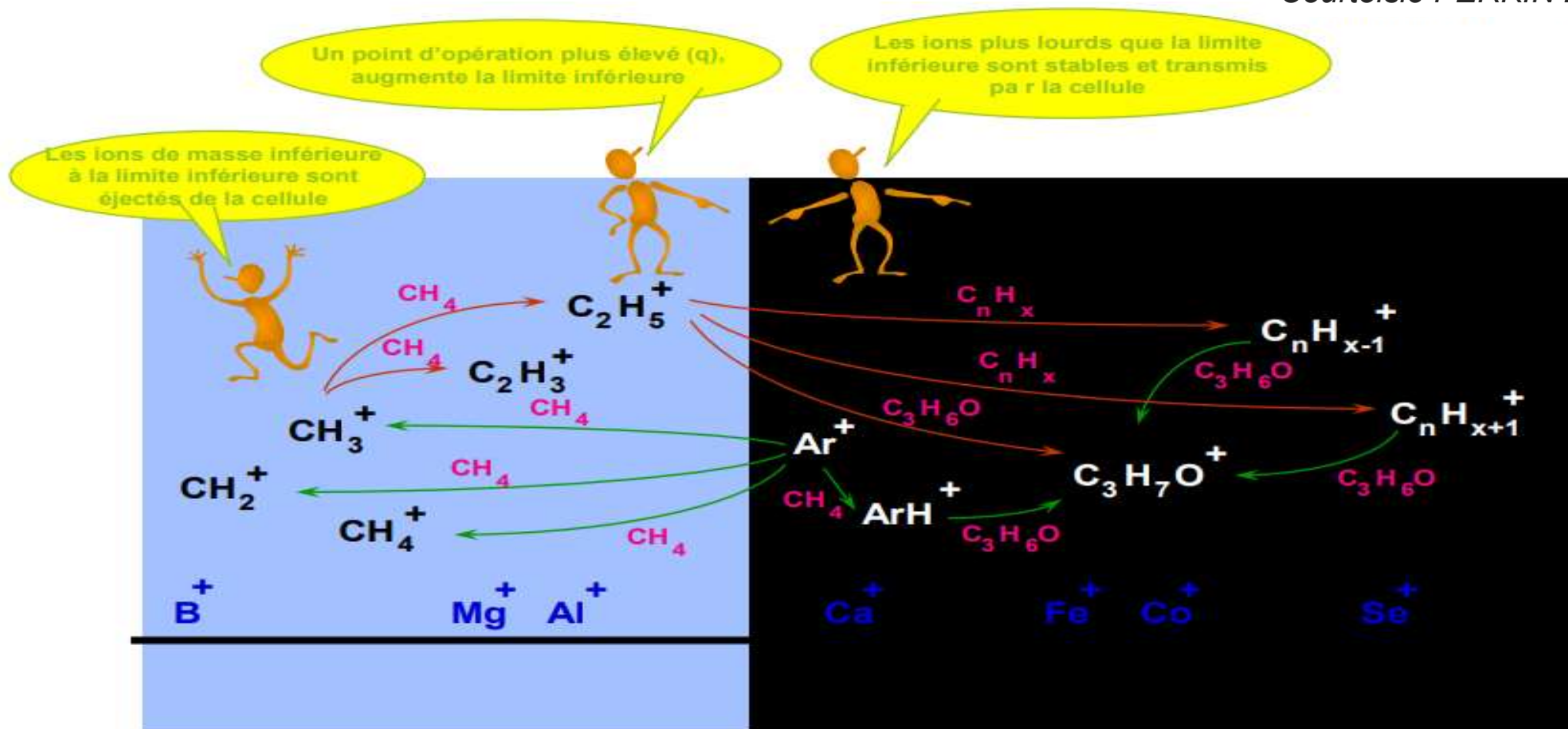
Évolution du spectre de masse



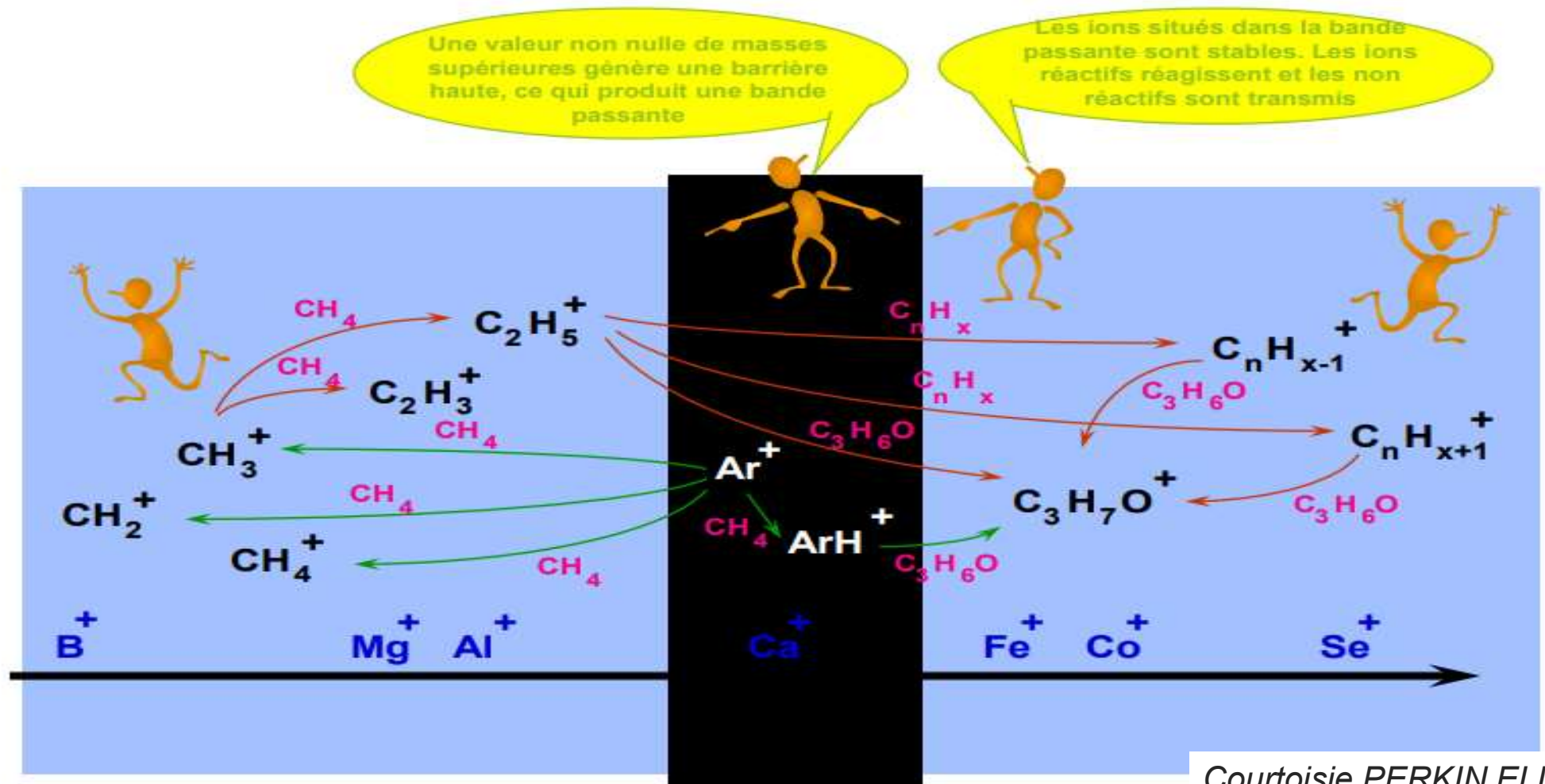


Principe du filtre de masse

Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse



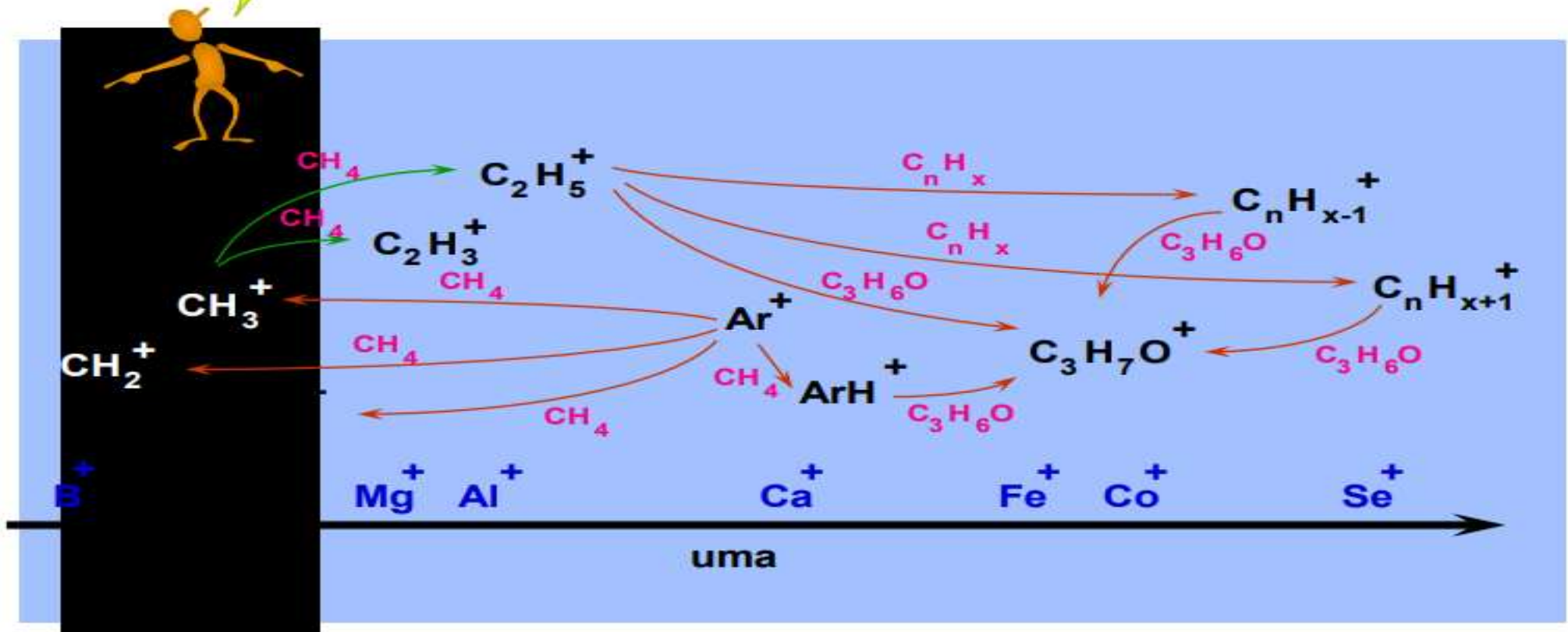
Courtoisie PERKIN ELMER

Principe du filtre de masse

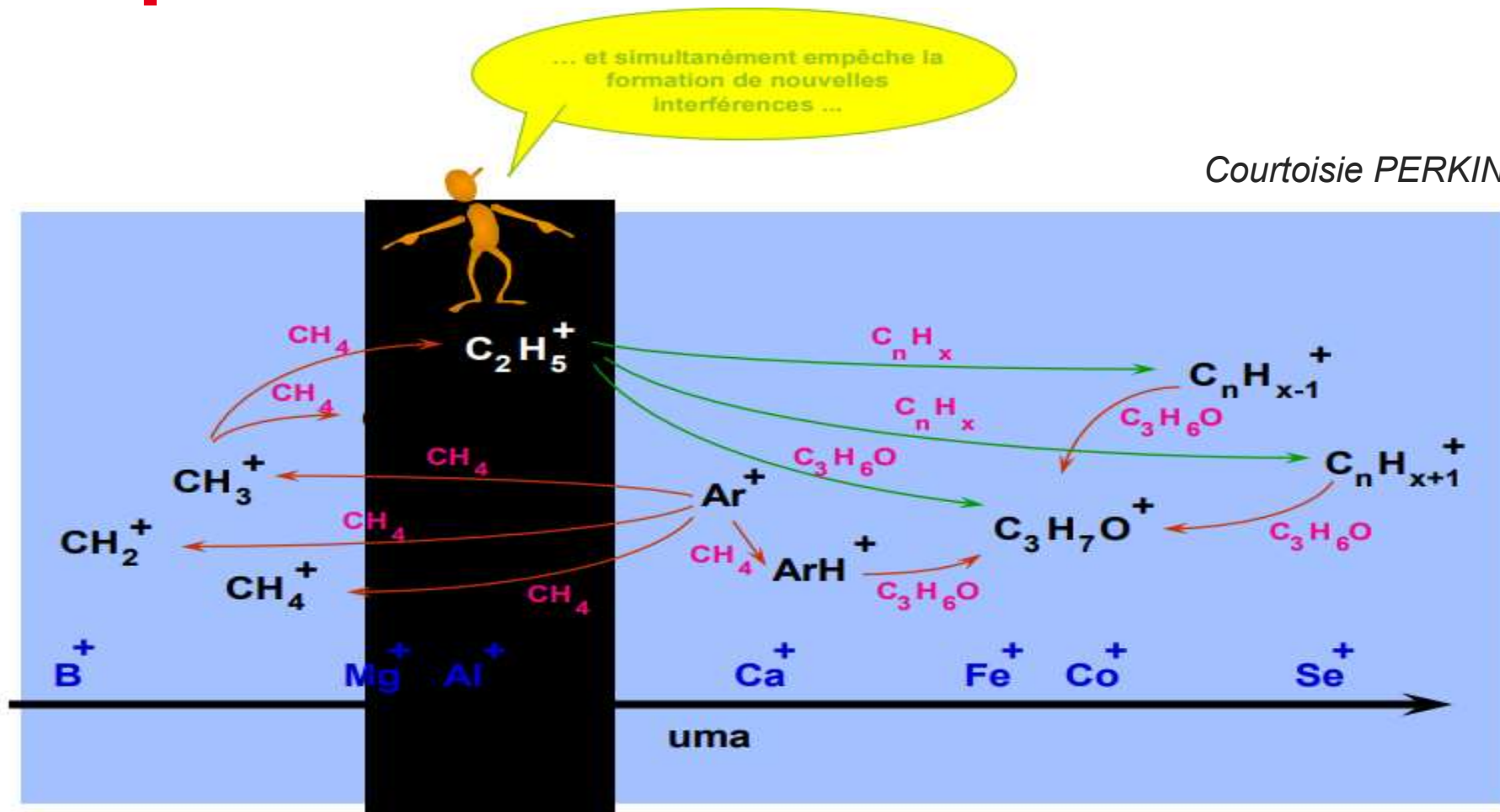


La position de la bande passante est ajustée de manière concertée avec l'analyseur de masse...

Courtoisie PERKIN ELMER

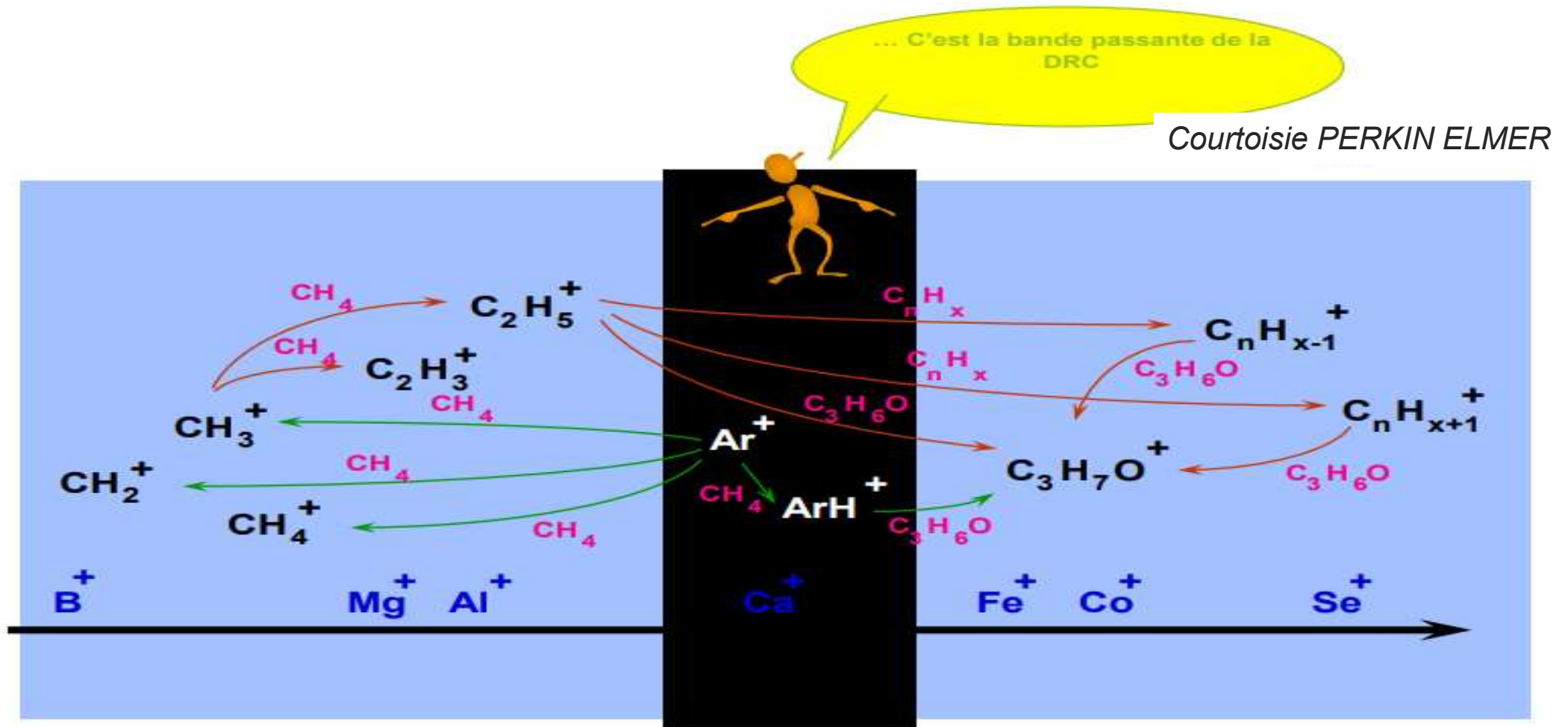


Principe du filtre de masse



Courtoisie PERKIN ELMER

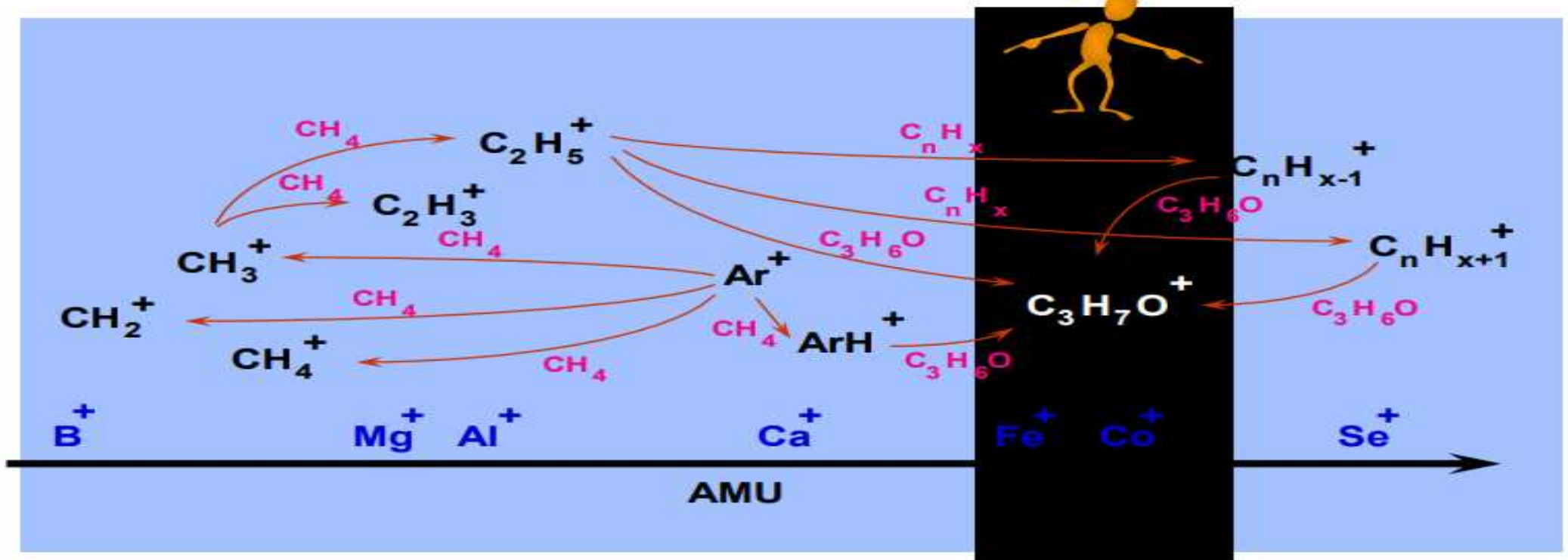
Principe du filtre de masse



Principe du filtre de masse



Courtoisie PERKIN ELMER





Principe du filtre de masse

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



Cas de la **DRC** de Perkin Elmer (**D**ynamic **R**eaction **C**ell)

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

GV instruments: **technologie HEXAPOLE**

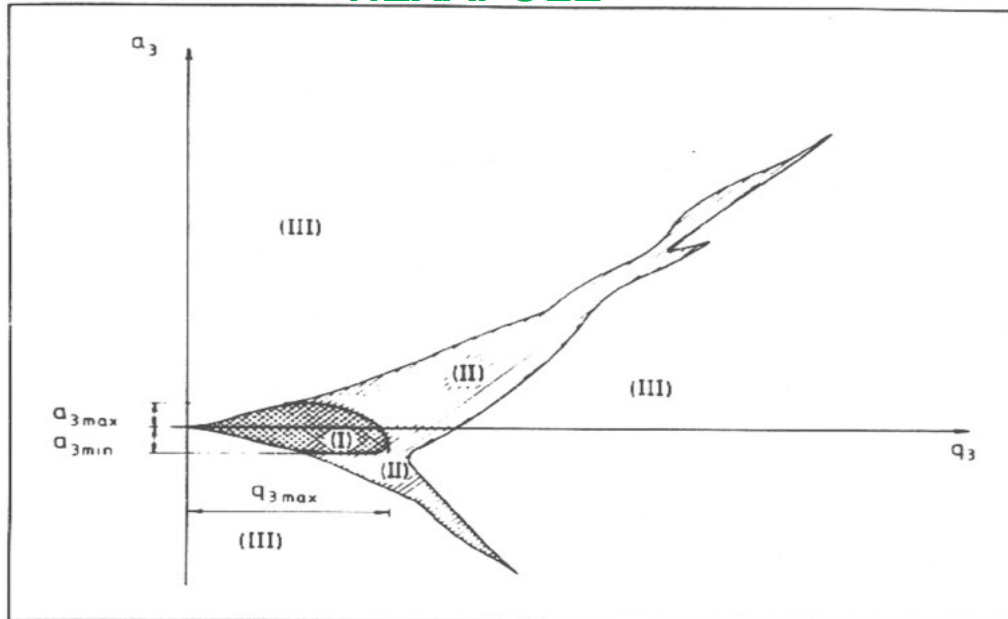
Thermo Electron: **technologie HEXAPOLE**

Agilent: **technologie OCTOPOLE**

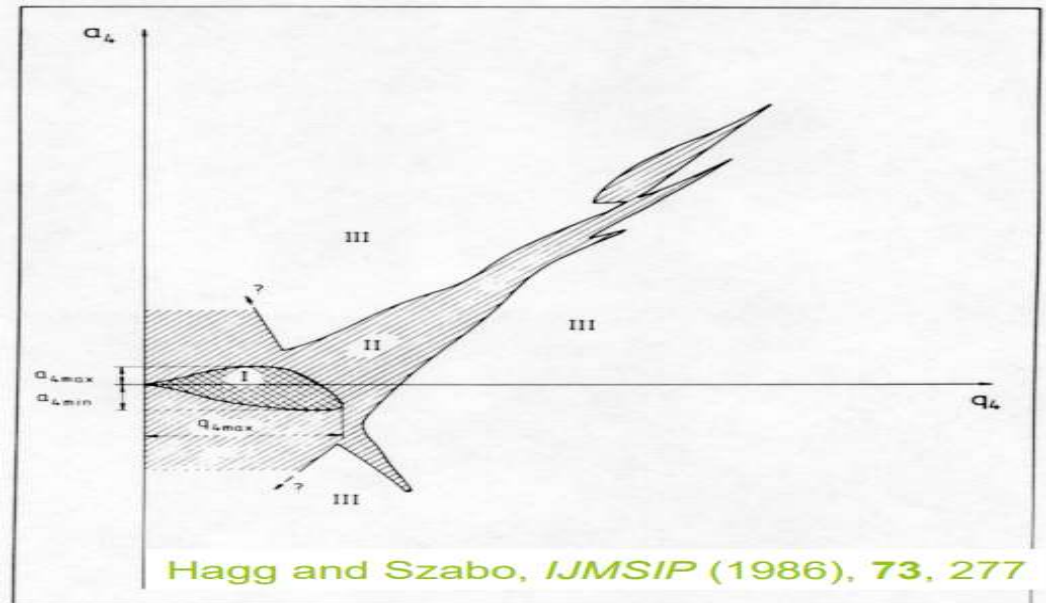
Problème: le diagramme de stabilité de ces systèmes est beaucoup plus compliqué et moins bien maîtrisé

Diagrammes de stabilité

HEXAPOLE



OCTOPOLE



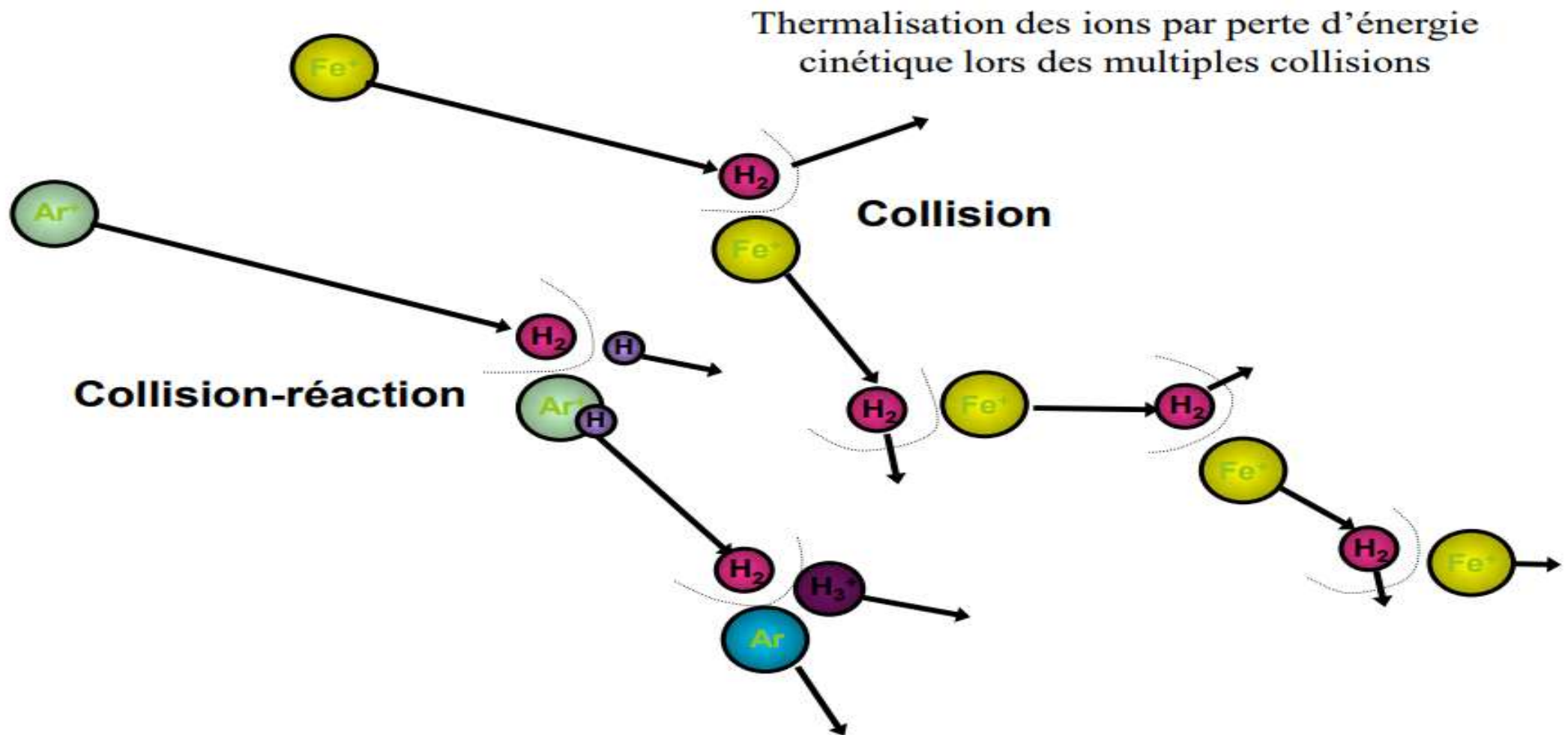
(I) stabilité (II) stabilité partielle (III) instabilité

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
(données bibliographiques)

% de collisions réactives =

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

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

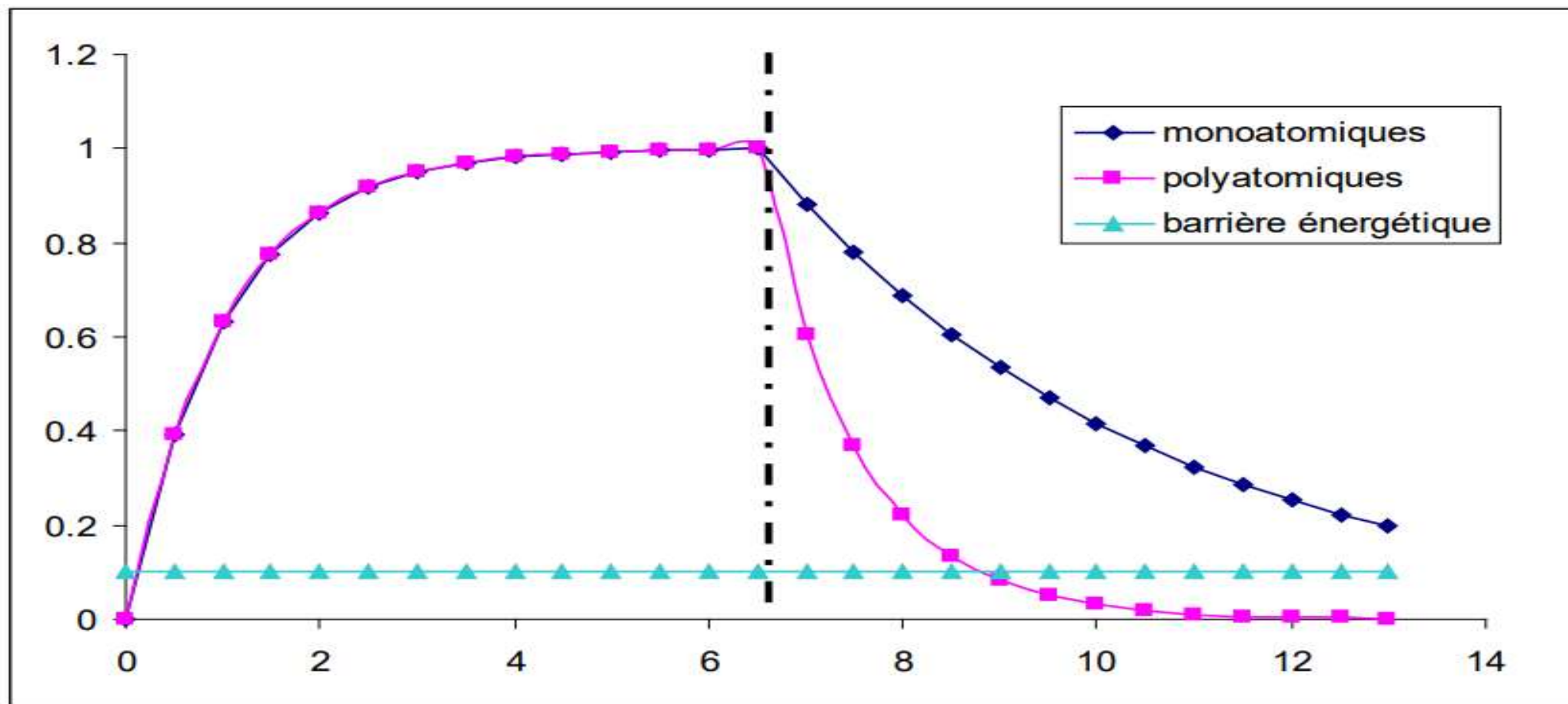
Suppression de l'interférence si antagonisme des efficacités analyte/interfèrent vis-à-vis d'un gaz donné



Perte d'énergie par collisions

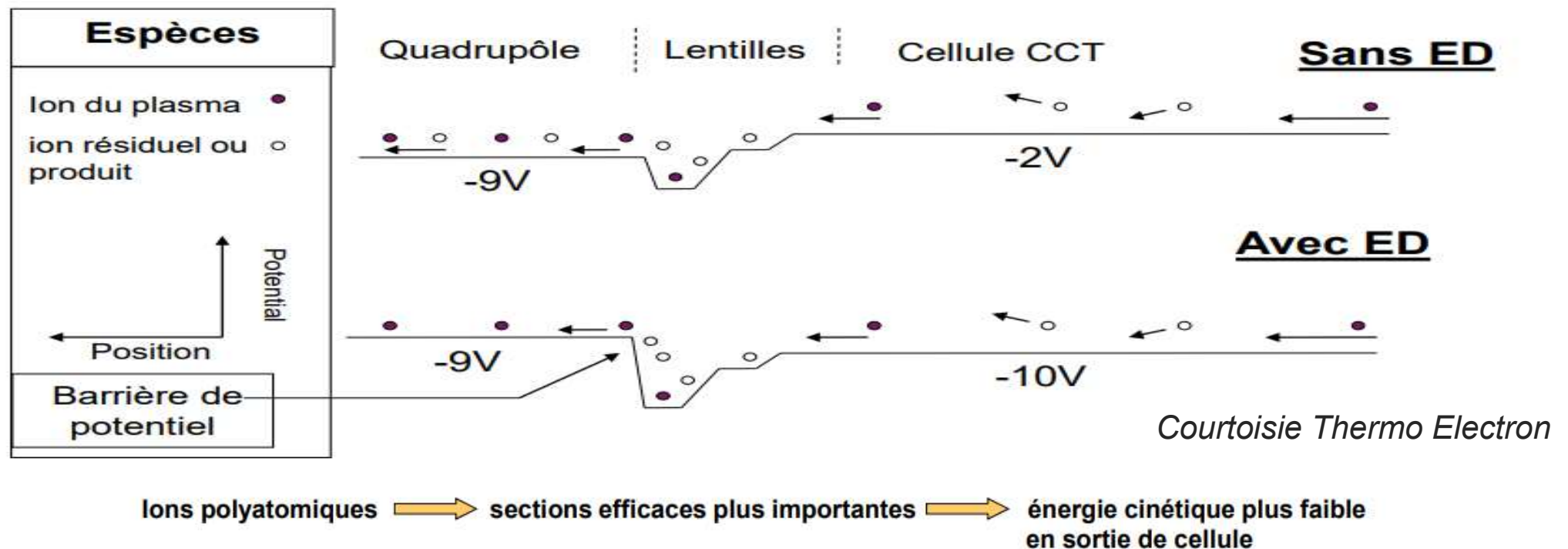
Plasma et chambre d'expansion

Chambre de collisions



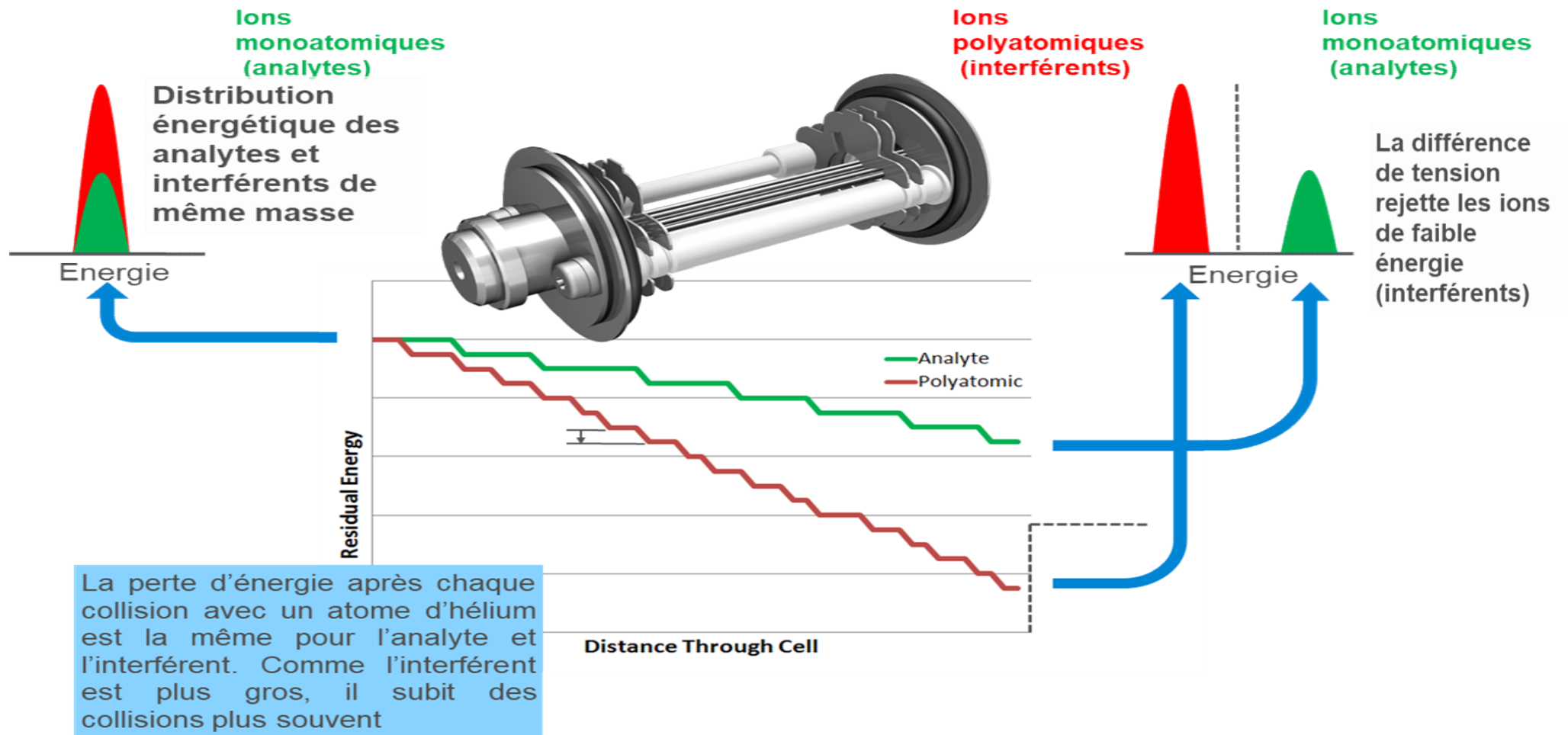
Principe du filtre en énergie

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



Interférence supprimée

Principe du mode de collision - Mode Helium



Technologie Agilent: 7X00



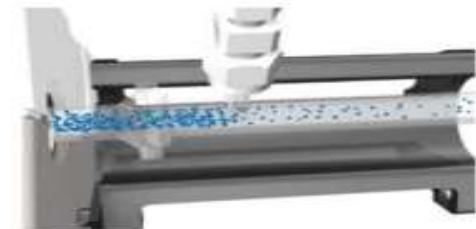
Agilent



Agilent séries 7X00

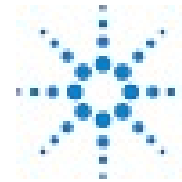
Système ORS: Octopôle réaction System

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



www.agilent.com

Technologie Agilent: 8X00



Agilent



Agilent séries 8X00
« Triple quadrupole »

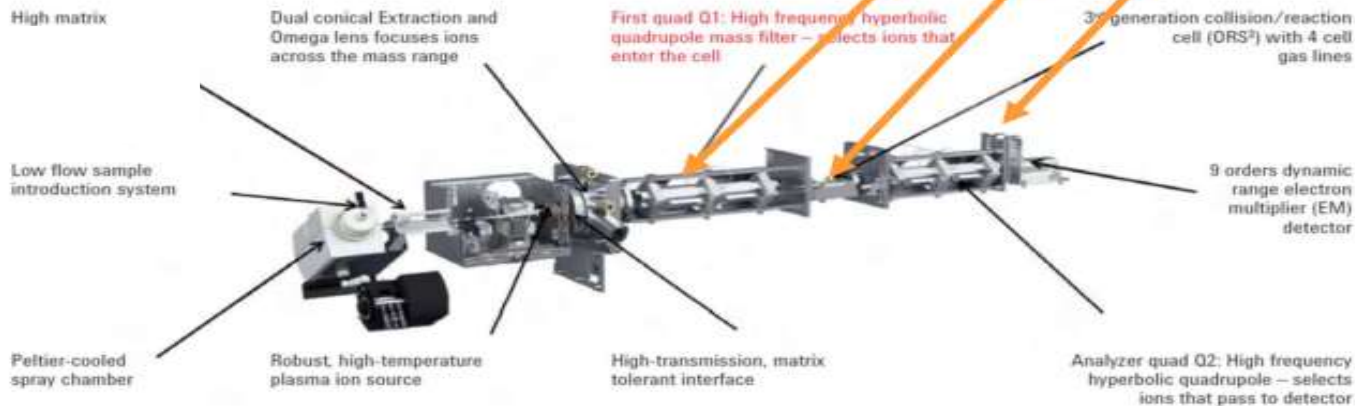
Q1

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

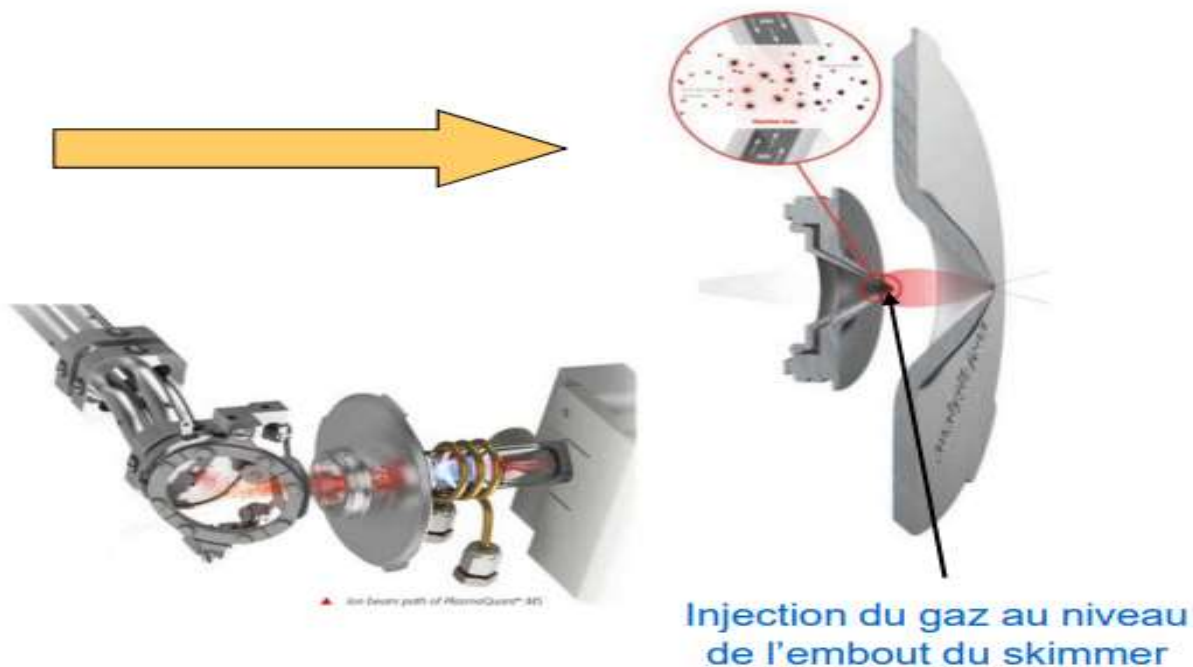
analytikjena

ICRC: Intergrated Collision Reaction cell



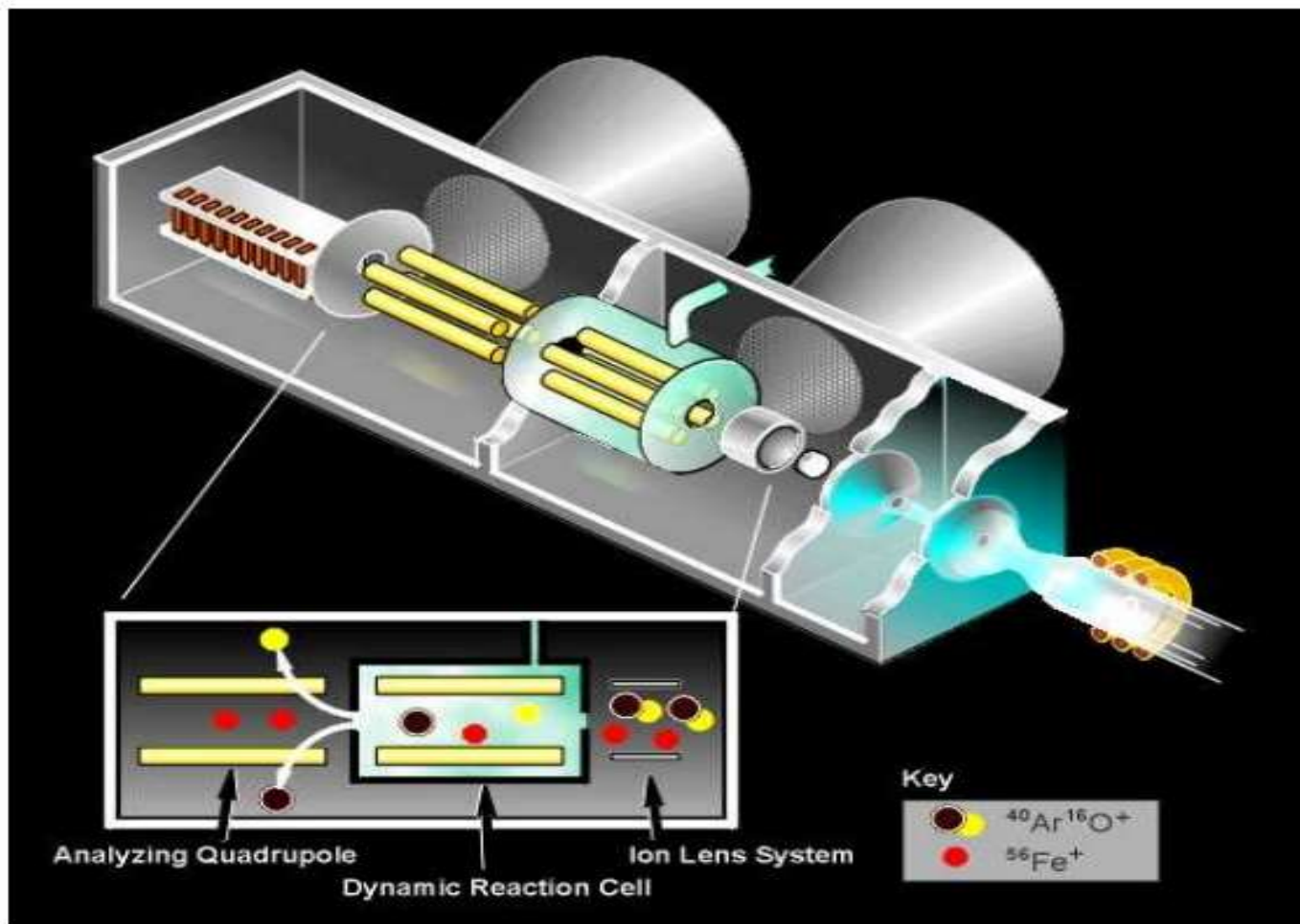
Simplicité:

- 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...

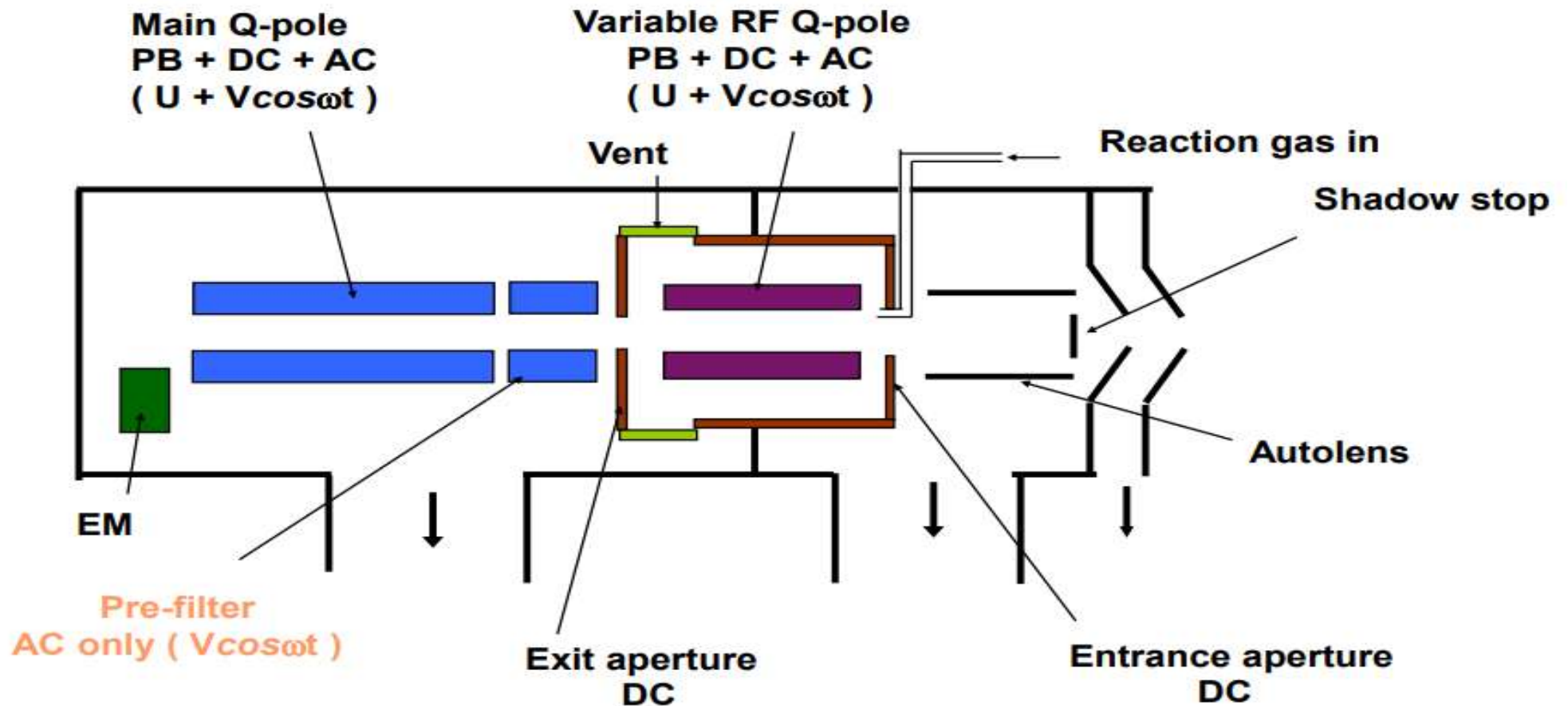


www.analytik-jena.de

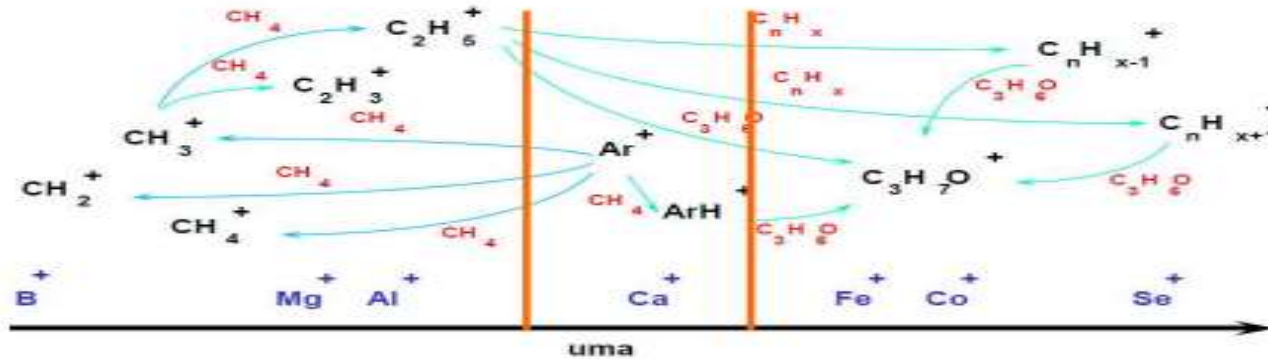
Technologie Perkin ELMER: ELAN DRC



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

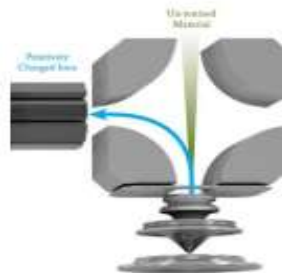
NexION 350 ICP-MS



-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

-Technologie Universal Cell



.) Mass range jusqu'à 285 amu

(quadripôle, cf ELAN)

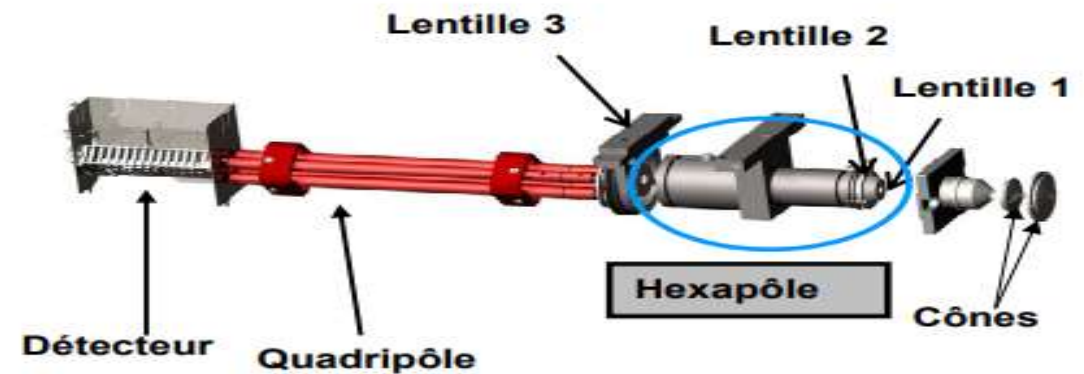
www.perkinelmer.com

Technologie THERMO: XSERIES 2



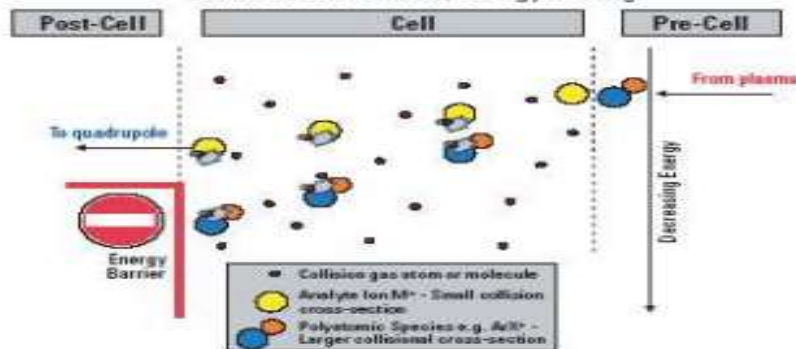
XSERIES 2 ICP-MS

ThermoFisher
SCIENTIFIC



CCT^{ED} - Kinetic Energy Discrimination

Collisional retardation / energy filtering



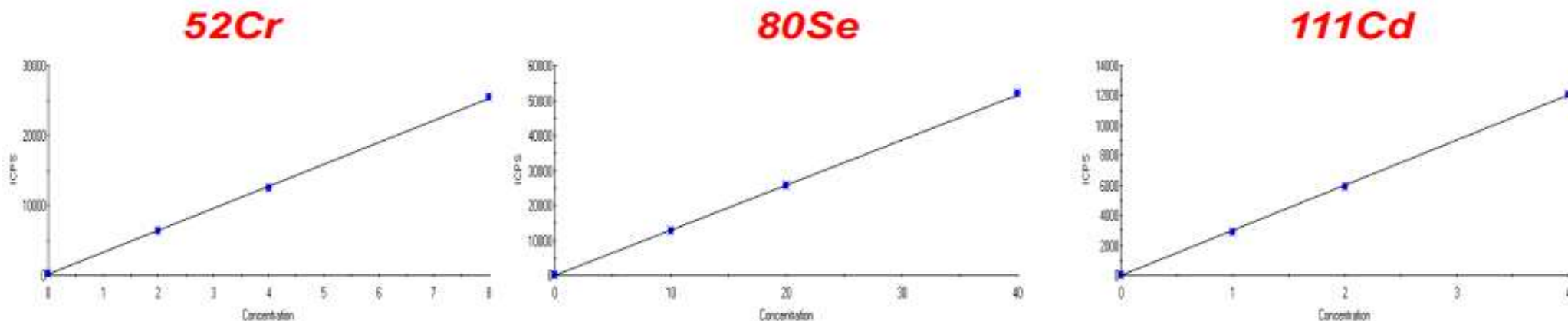
- Collision Cell Technology: cellule hexapolaire
- Possibilité de KED (Kinetic Energy Discrimination):

Barrière de potentiel

www.thermofisher.com/fr

Travail en mode standard et CCT dans la même expérience

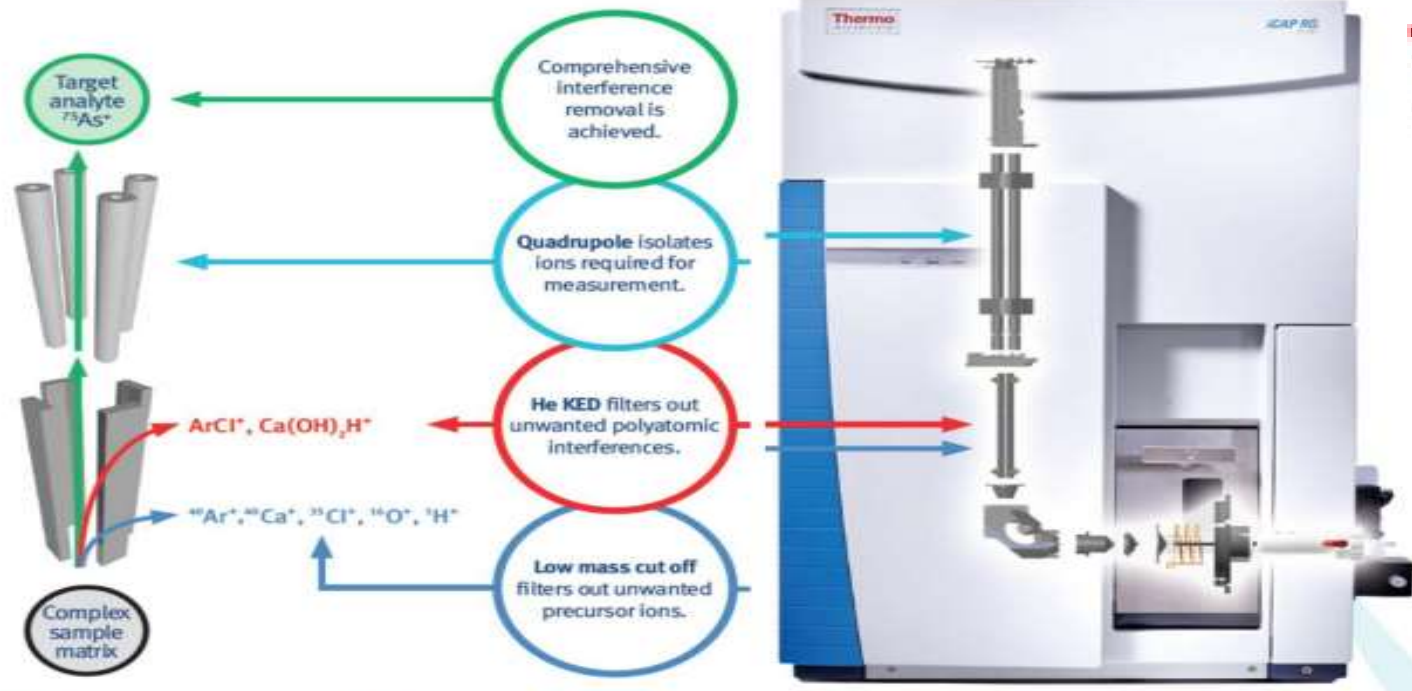
Courtoisie Thermo Electron



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



-QCell Flatapôle: permet d'appliquer un filtre passe bas (LMCO) pour s'affranchir des precurseurs.

-Possibilité de KED He (Kinetic Energy Discrimination):
Elimination polyatomiques

www.thermofisher.com/fr

Technologie THERMO: iCAP TQ



ThermoFisher
S C I E N T I F I C

iCAP RQ ICP-MS



iCAP TQ ICP-MS



Filtre de masse
quadripolaire
Q1
supplémentaire

Electroniques
additionnelles

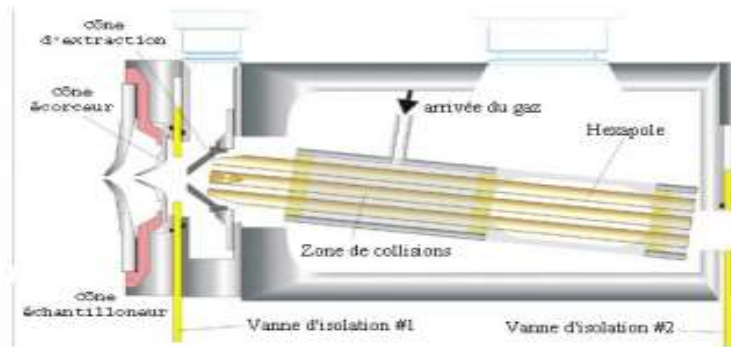
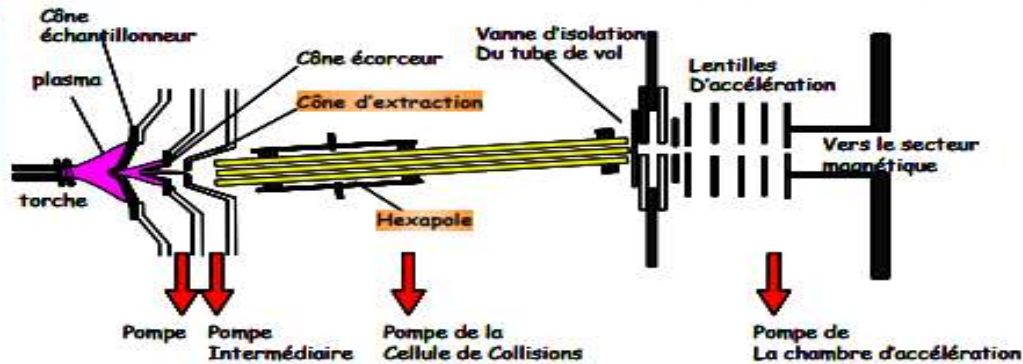
Gaz
additionnels

Amélioration
logiciel

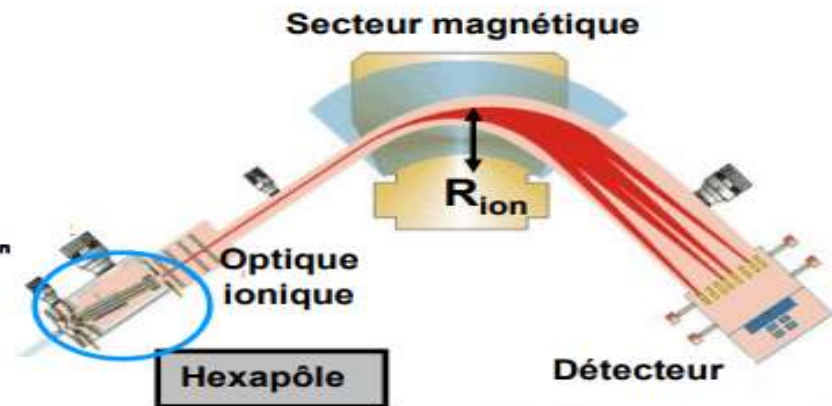
www.thermofisher.com/fr

Technologie GV Instruments

GV Instruments



MC ICP-MS Isoprobe



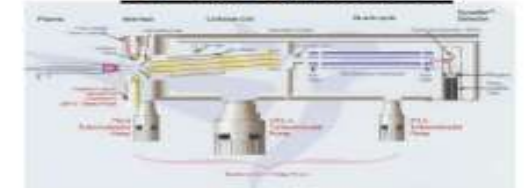
**MC-ICP-MS (Secteur Magnétique+ multicollecion)
disposant d'une cellule de collision réaction (hexapolaire)
(Plus commercialisé)**

-Pas de KED (Kinetic Energy Discrimination)



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

ICP-MS-Q Platform



Technologie Nu Instruments



sapphire

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

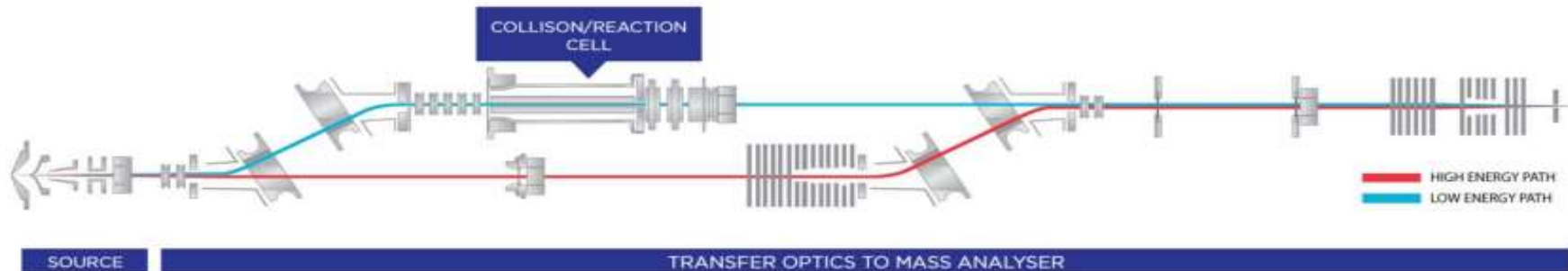
Sixteen large dynamic range Faraday detectors, with optional software switchable resistor amplifiers

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

High abundance deceleration filters available for improved abundance sensitivity

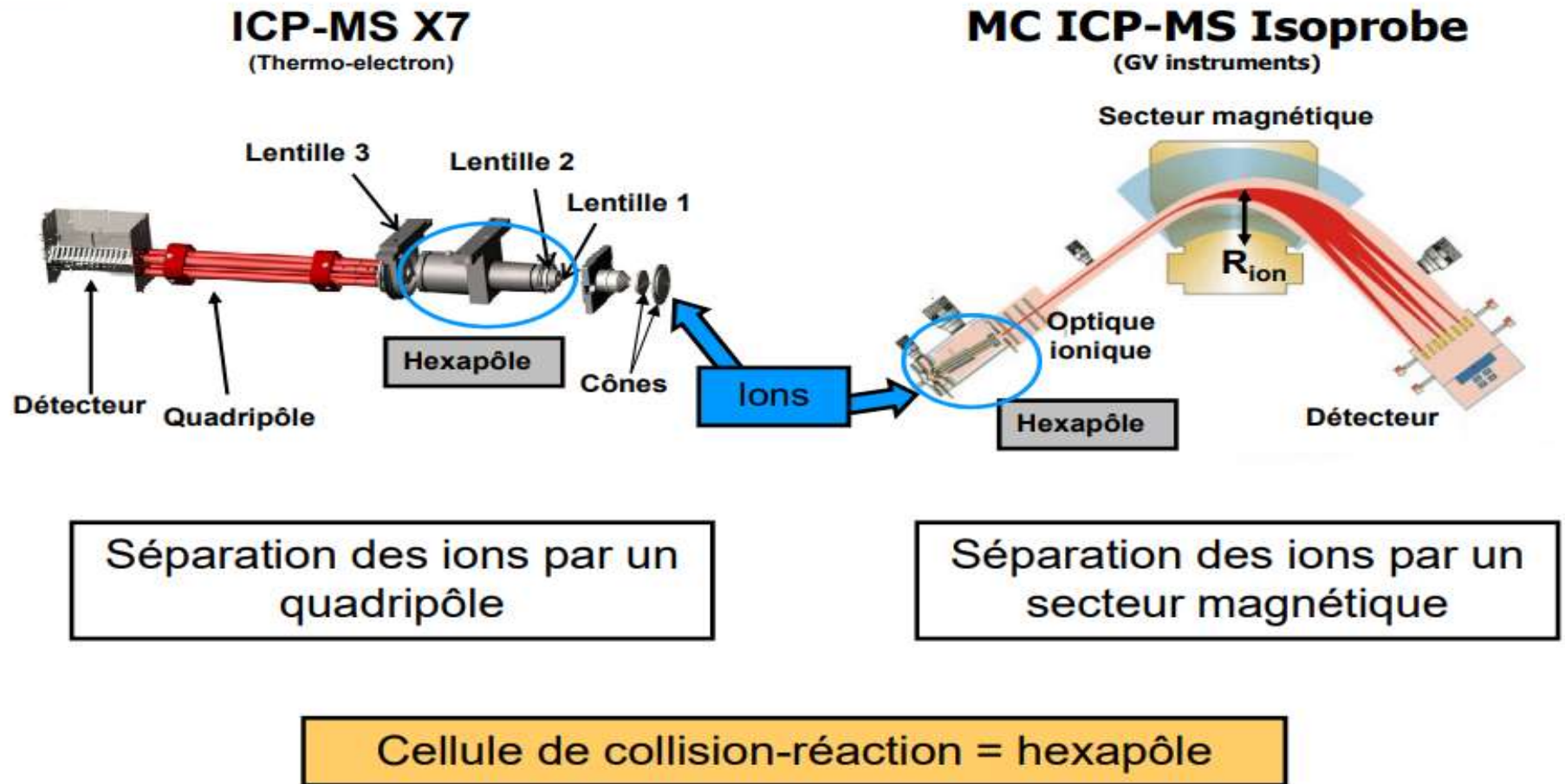
High resolution and pseudo high resolution capabilities

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



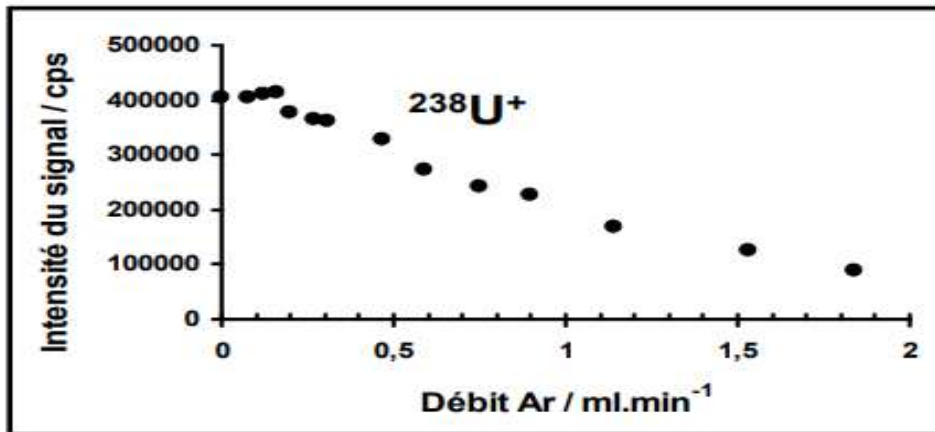
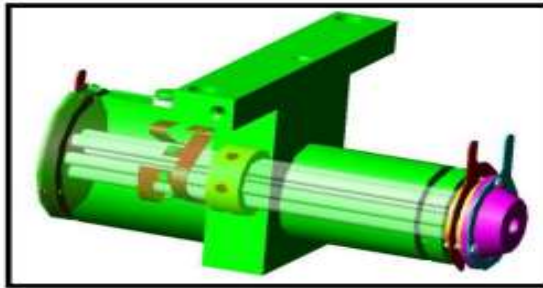
<https://www.cameca.com/products/icp-ms/sapphire>

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

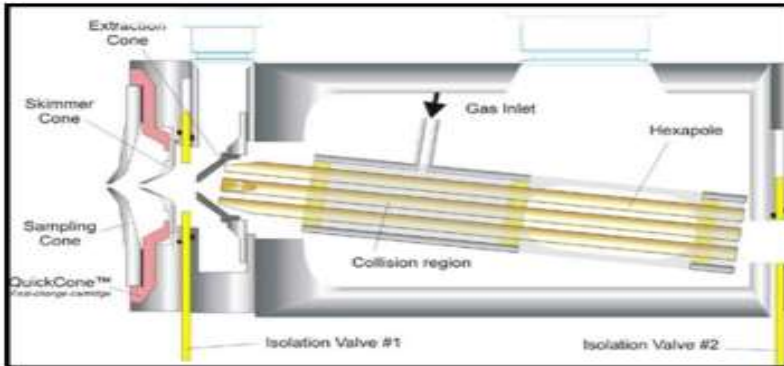


Sensibilité maximale

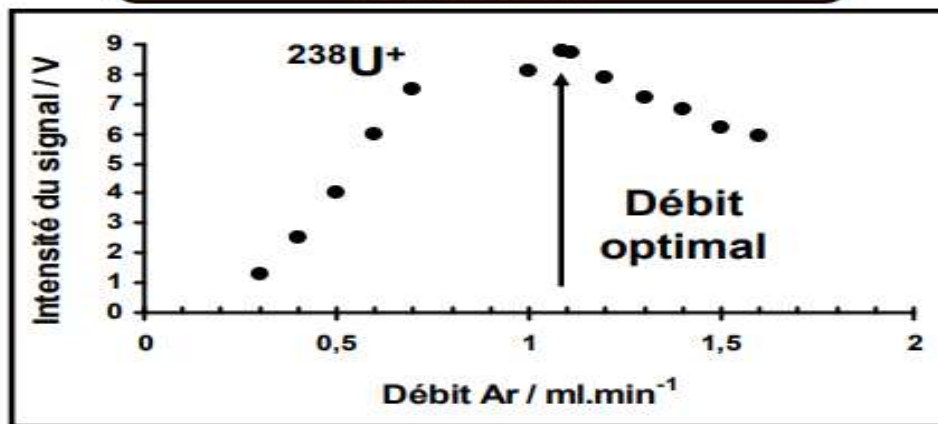
Perte de sensibilité lors de
l'introduction de gaz
(jusqu'à 70 à 80 % du
signal)

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

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



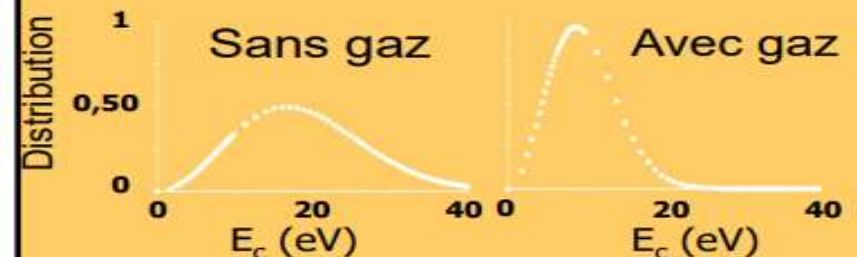
MC ICP-MS isoprobe
(GV instruments)



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

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

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

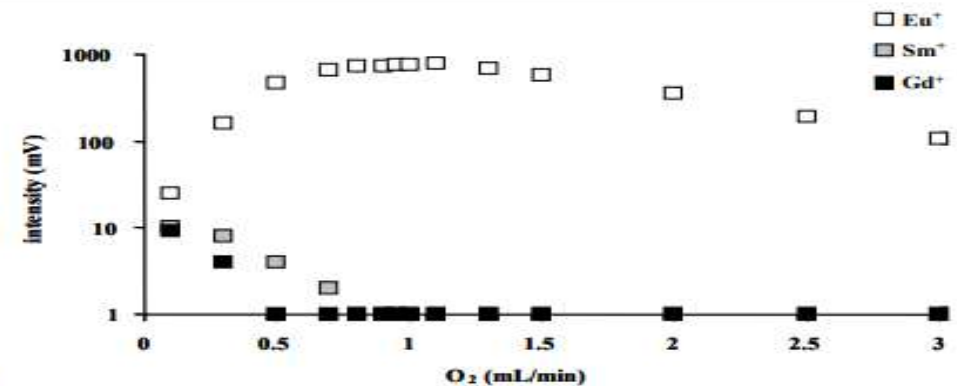
Démarche analytique

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 ?
- (bases de données par instrument)
- Comportement antagoniste analyte/interfèrent

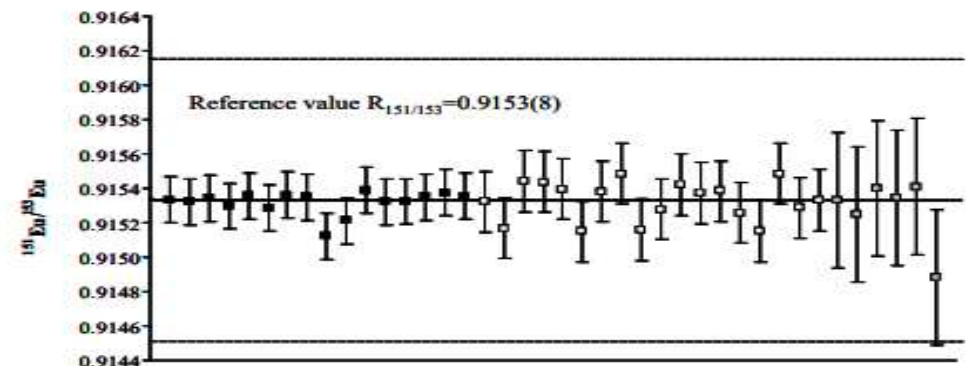


Guéguen F., Nonell A., Granet M., Favre G.,
Isnard H., Chartier F.,
Int J. Mass Spectrom., in prep.

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)

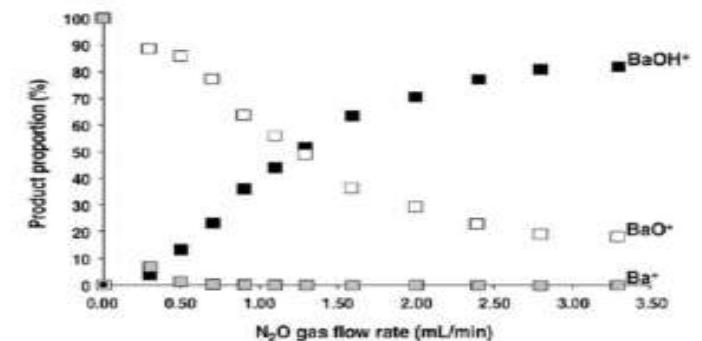
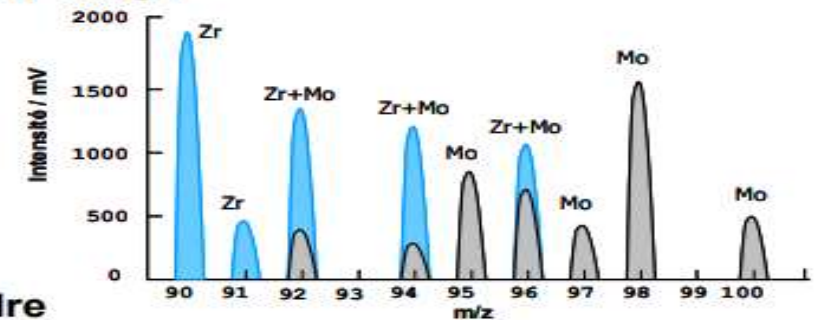


Réactivité différente possible

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



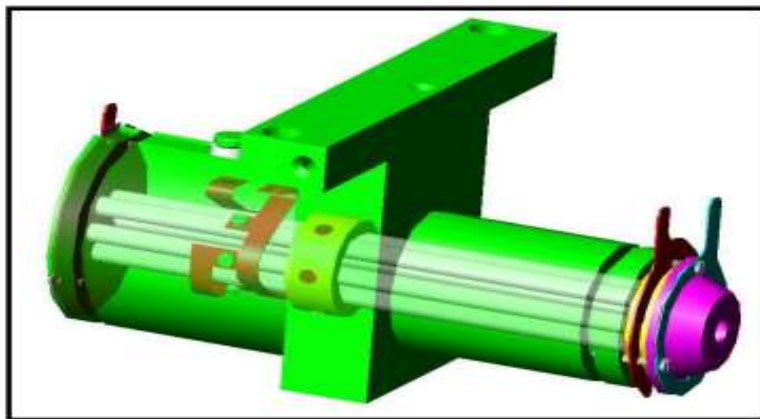
Faisabilité des séparations sur un instrument donné



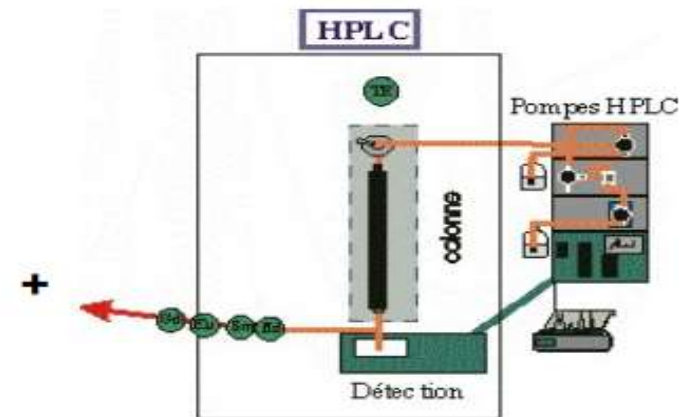
Conclusions et perspectives

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

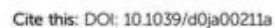


VS.



Gain dépendant de l'élément et du protocole initial

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



Cite this: DOI: 10.1039/d0ja00211a

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

Silvia Díez-Fernández,^a Hélène Isnard,^{*a} Anthony Nonell,^a Carole Bresson^a
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