

ICP-MS

BRENNETOT René DEN/DANS/DPC/SEARS/LASE

1. ICP-MS partie 1 : (1,5 H)

Description de la source

Description des spectromètres de masse

2. ICP-MS partie 2 : (3 H)

Interférences

3. ICP-MS partie 3: méthodes de mesure (1,5 H)

Méthodes d'étalonnage

Regard critique des résultats, Calculs d'incertitude ,LDD, LDQ

- Techniques de l'ingénieur
 - Cours DEA Université Lyon I, Jean Michel MERMET
- Cours Michèle Chevalier
- Wikipedia
- Agilent, Jobin Yvon, Thermo Fisher (constructeurs)
- Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales (Dunod)
- Cours ICP-MS de UT2A (Université de Pau), Hugues Paucot

**COUPLAGE DE LA SOURCE ICP
AVEC
LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE
(ICP-MS)**

Source ICP : Inductively Coupled Plasma



Source plasma à couplage inductif

En Spectrométrie de masse : on détecte les ions que l'on va séparer en fonction du rapport m/z

Introduction de l'échantillon :

Liquide : couplage HPLC-ICP, EC-ICP, ICP

Gaz : CPG-ICP

Solide : AL-ICP

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

1942 : Babat : premières décharges inductives à P atm

1960 : Reed : premier plasma ICP (fusion)

1964 : Greenfield, Fassel, 1^{ères} applications analytiques ICP

1974 : Commercialisation systèmes ICP en émission

1983 : Commercialisation systèmes ICP en MS

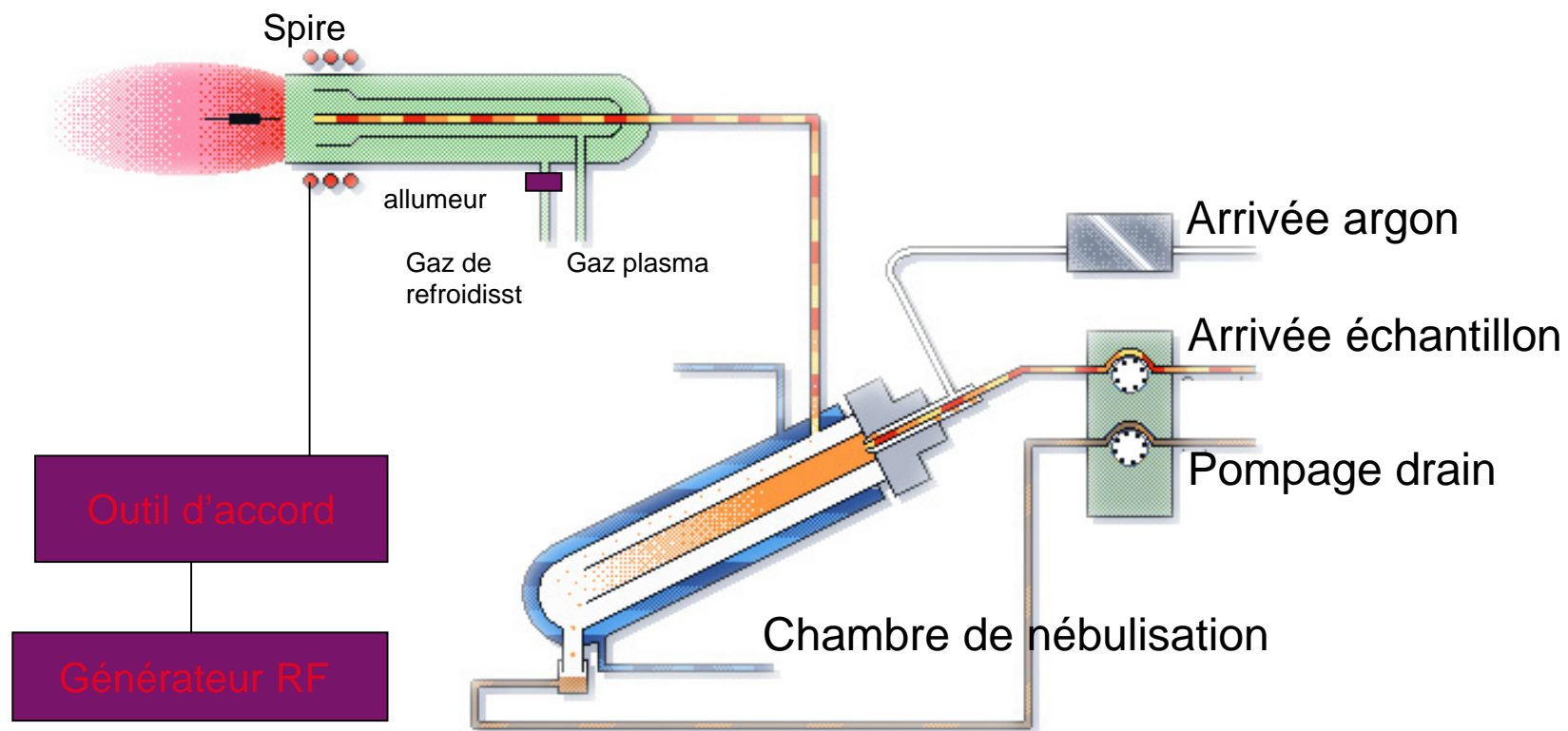
1989 : PlasmaTrace : 1^{er} ICPMS haute résolution

1994 : VG elemental : 1^{er} ICPMS multicollection

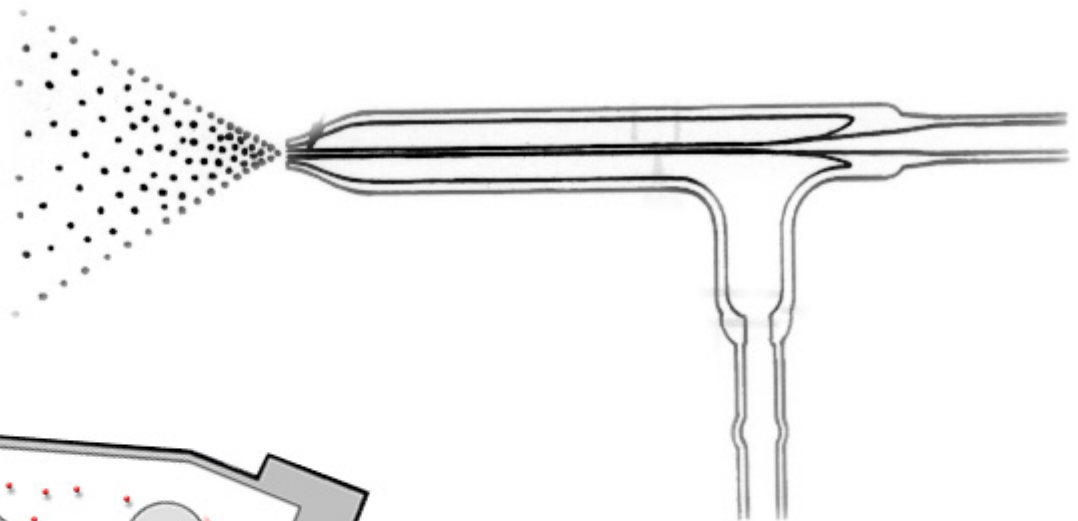
1997 : 1^{ère} cellule de collision réaction (Micromass)

1998 : 1^{er} Multicollecteur haute résolution

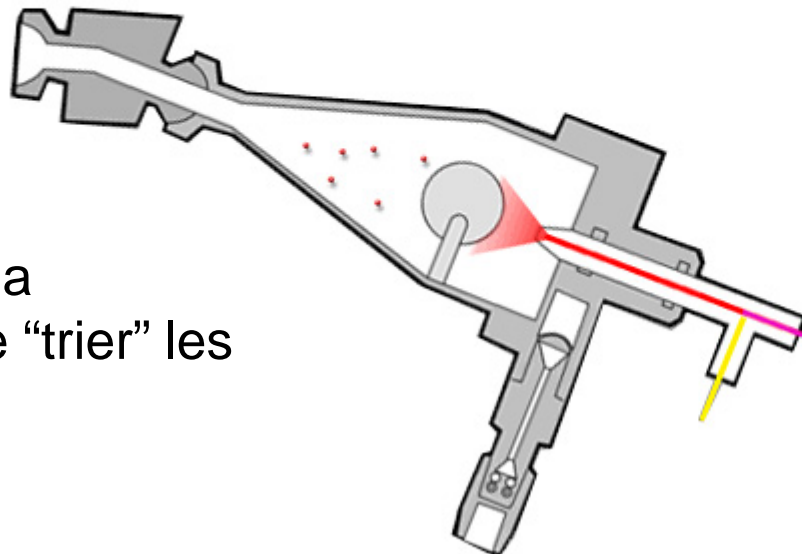
Torche ICP



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

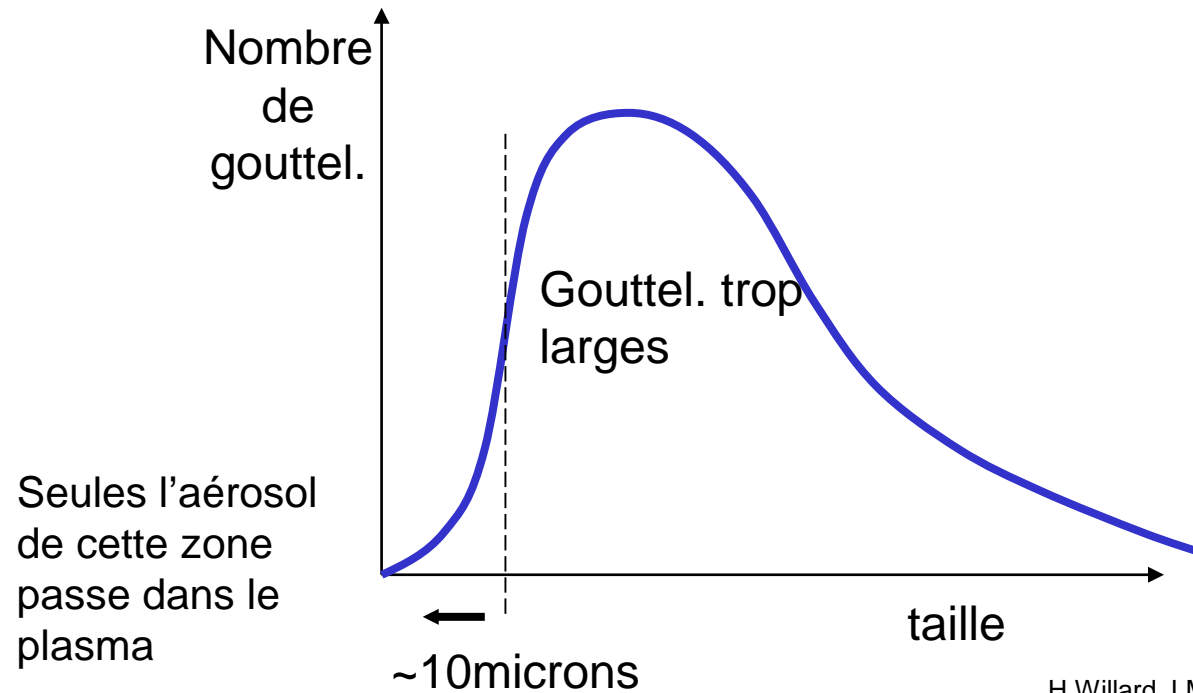


Et celui de la chambre de "trier" les goutellettes



Courtoisie de Thermo Fisher

Taille des goutelettes



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

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

Genèse du plasma

Purge de la torche à l'Ar

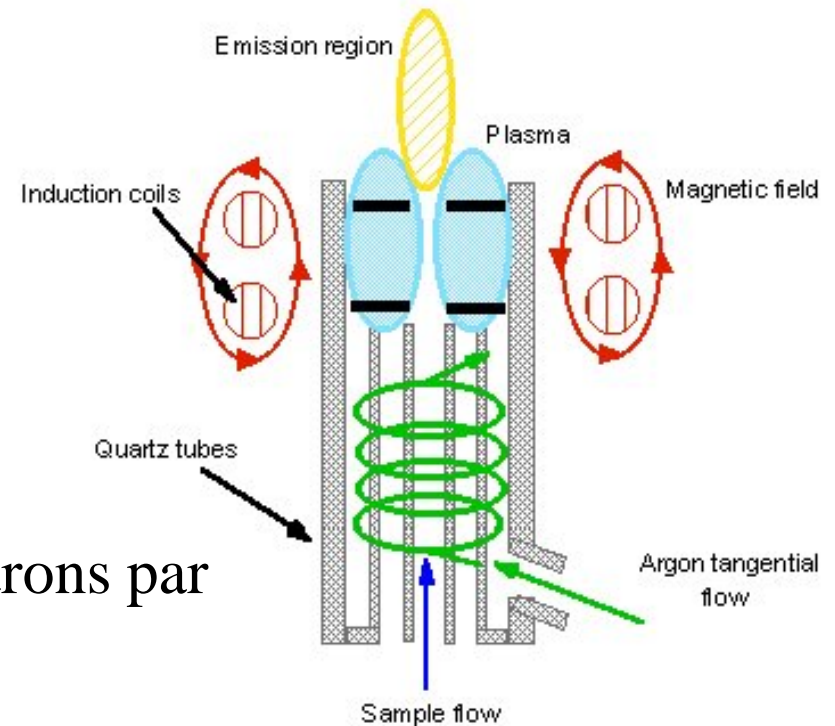
Ionisation de Ar par une étincelle



Induit un déplacement des électrons par le champ magnétique

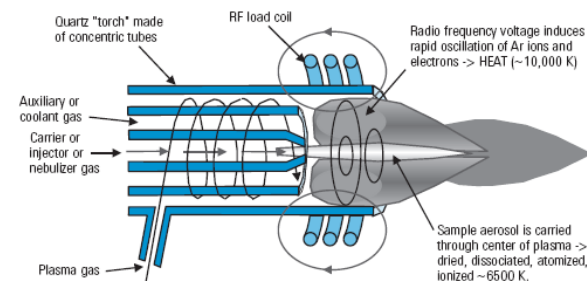
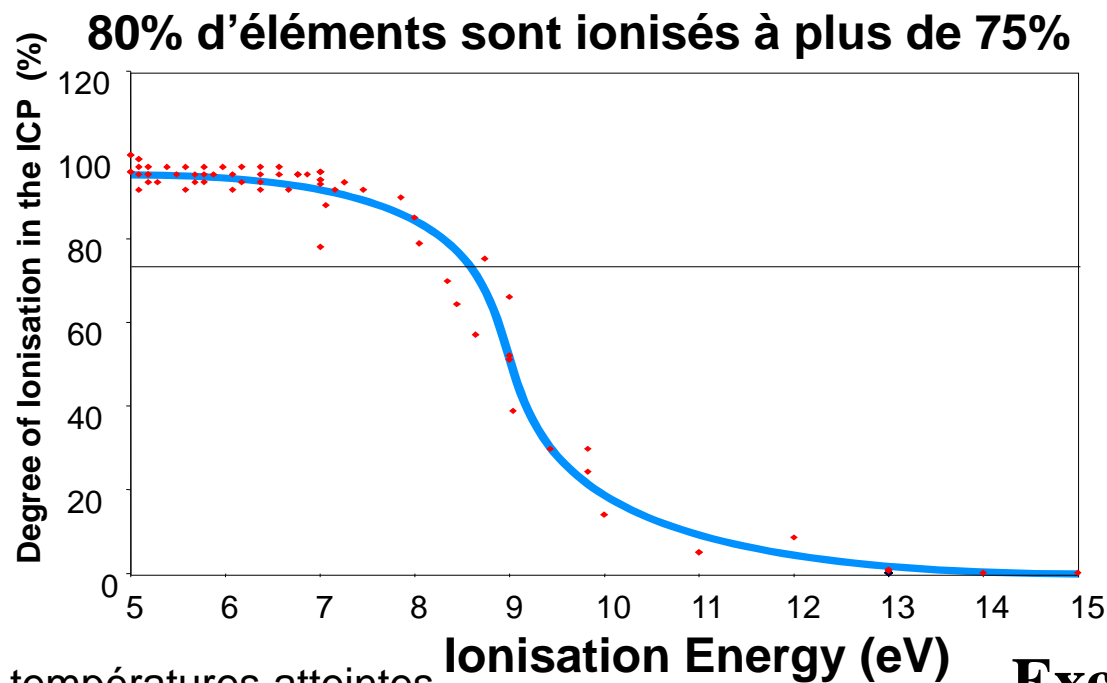
Amplification du phénomène jusqu'à ce que tout le gaz soit ionisé

Libération de l'énergie thermique par effet joule
énergie nécessaire à l'ionisation des autres composés



Rôle source ionisation : Dissociation de tout composé
Ionisation des atomes

Avantage :
Source à P atm



Courtoisie d'Agilent

Hautes températures atteintes

Temps de résidence longs

Dissociation efficace

Ionisation Energy (eV)

Ionisation efficace

Echantillons à pression atmosphérique

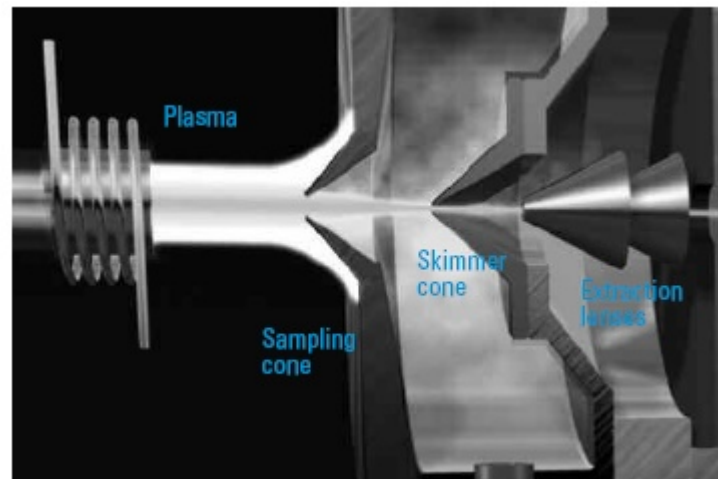
Exceptions:

As 52%, Se 33%, S 14%

Interface et optique ionique en ICP-MS

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
- Éviter la formation d'espèces moléculaires
- Éviter le changement de composition du plasma
- fiabilité



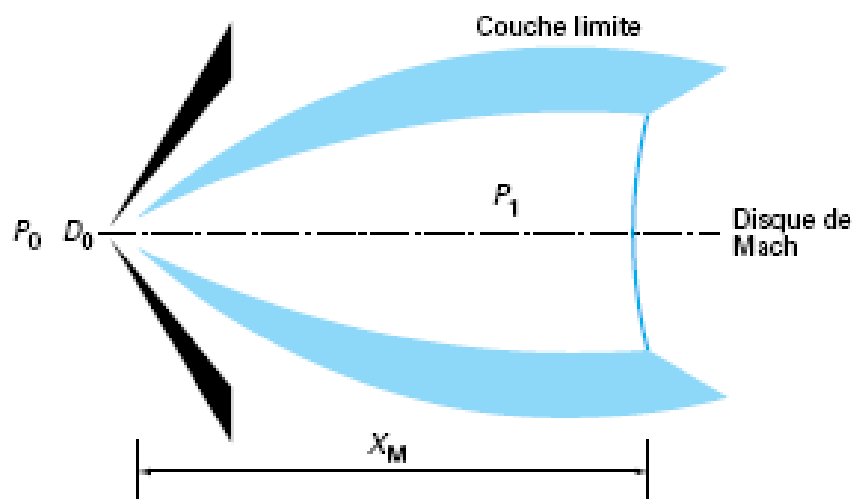
Conception de l'interface à deux étages : 2 cônes

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

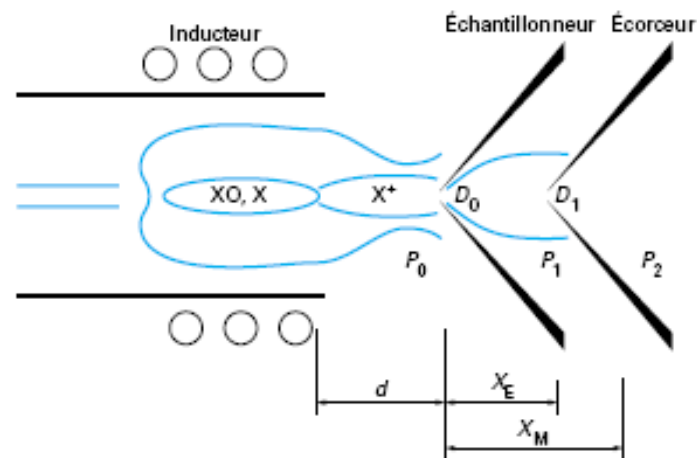
Pression intermédiaire entre les deux cônes avec pompage

Diamètre orifices : 0,5 à 1,3 mm

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



D_0 diamètre de l'orifice de l'échantillonneur
 P_0, P_1 pressions
 X_M position du disque de Mach



D_0, D_1 diamètres de l'orifice des cônes
 P_0, P_1, P_2 pressions
 X élément
 XO oxyde
 X^+ ion
 d distance spire-interface
 X_E position de l'écorceur par rapport à l'échantillonneur
 X_M position du disque de Mach

Conception des cônes :

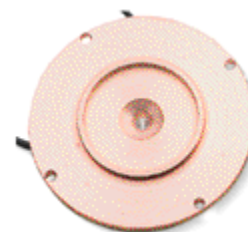
Le matériau utilisé doit avoir une conductibilité thermique élevée pour pouvoir évacuer les calories et doit être relativement inerte aux réactions chimiques

➡ Alliage à base de Ni souvent utilisé
Pt utilisé car inerte chimiquement (cher)

Forme et état de surface sont des paramètres importants pour la durée de vie et les effets mémoire. Inspection et nettoyage périodique

Taille et forme de l'orifice (arrête) sont cruciales :

concentration en sel et direction du faisceau d'ions



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

Problèmes possibles :

Décharge entre le plasma et le sampler

Érosion du sampler

Présence de photons qui peuvent générer un bruit électronique

Énergie des ions

Énergie cinétique due à la T du plasma ($5/2 k T$)

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

Dispersion en énergie

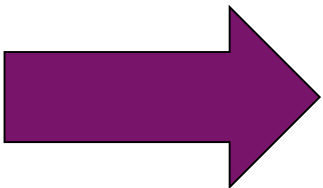
Nécessité d'une optique ionique

Divergence du faisceau en arrière du skimmer

Dispersion en énergie

Besoin d'arrêter les photons

Charge espace



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

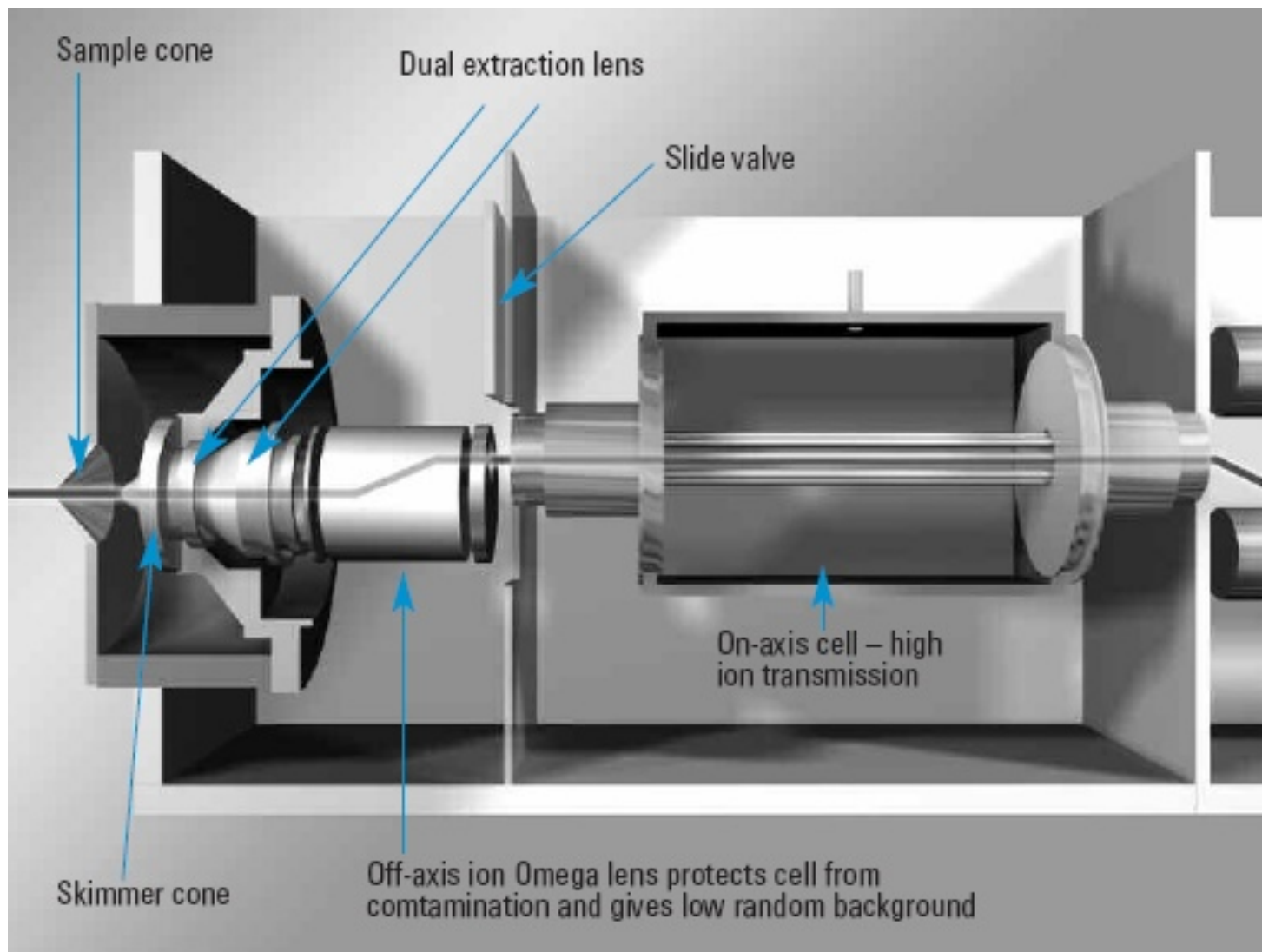
Boîte de Bessel (filtre en énergie et photon stop)

Lentilles d'Einzel (regroupe les ions)

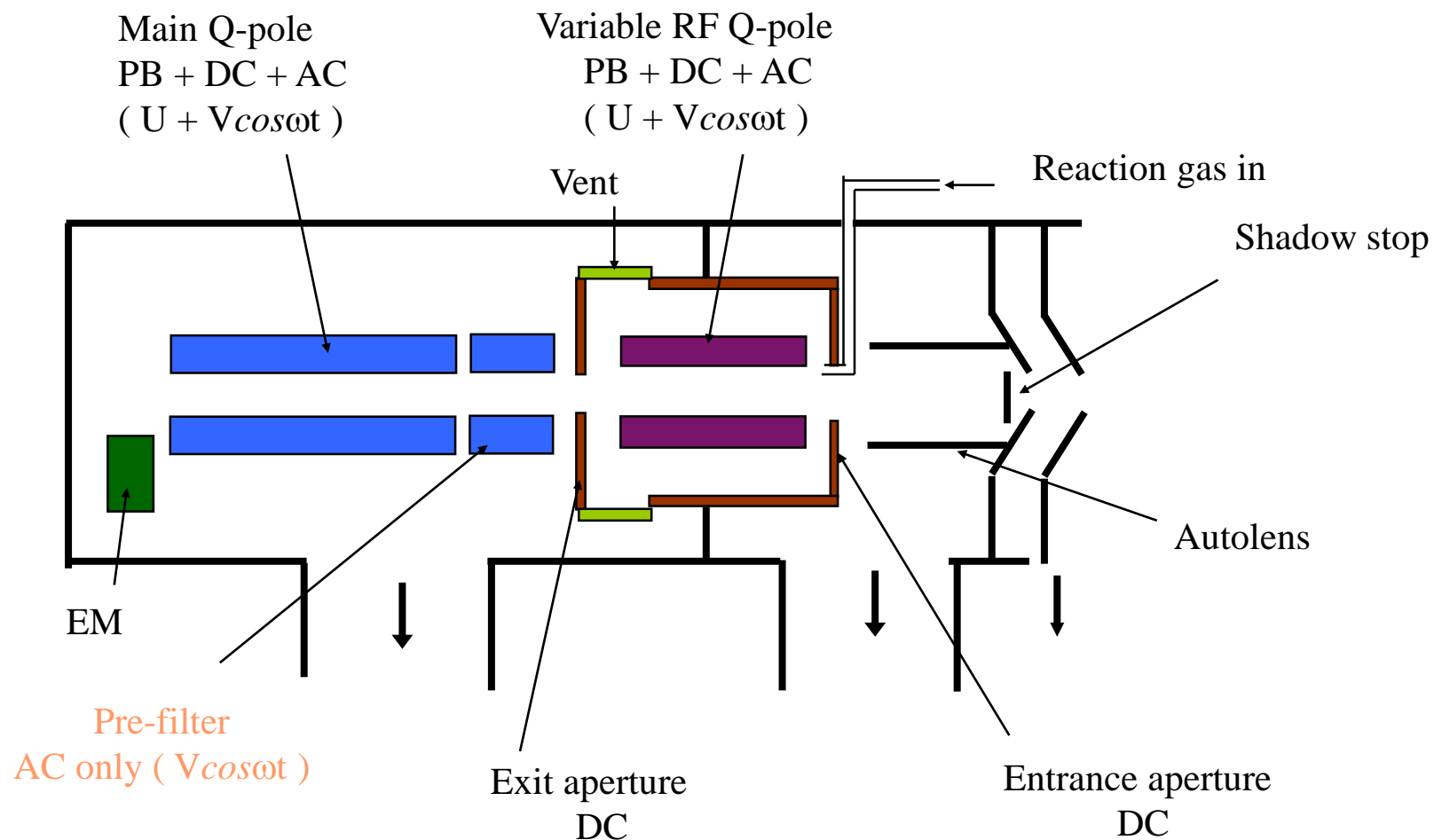
Photon stop

Dispositif quadripolaire en mode transmission (alignement des ions)

AGILENT

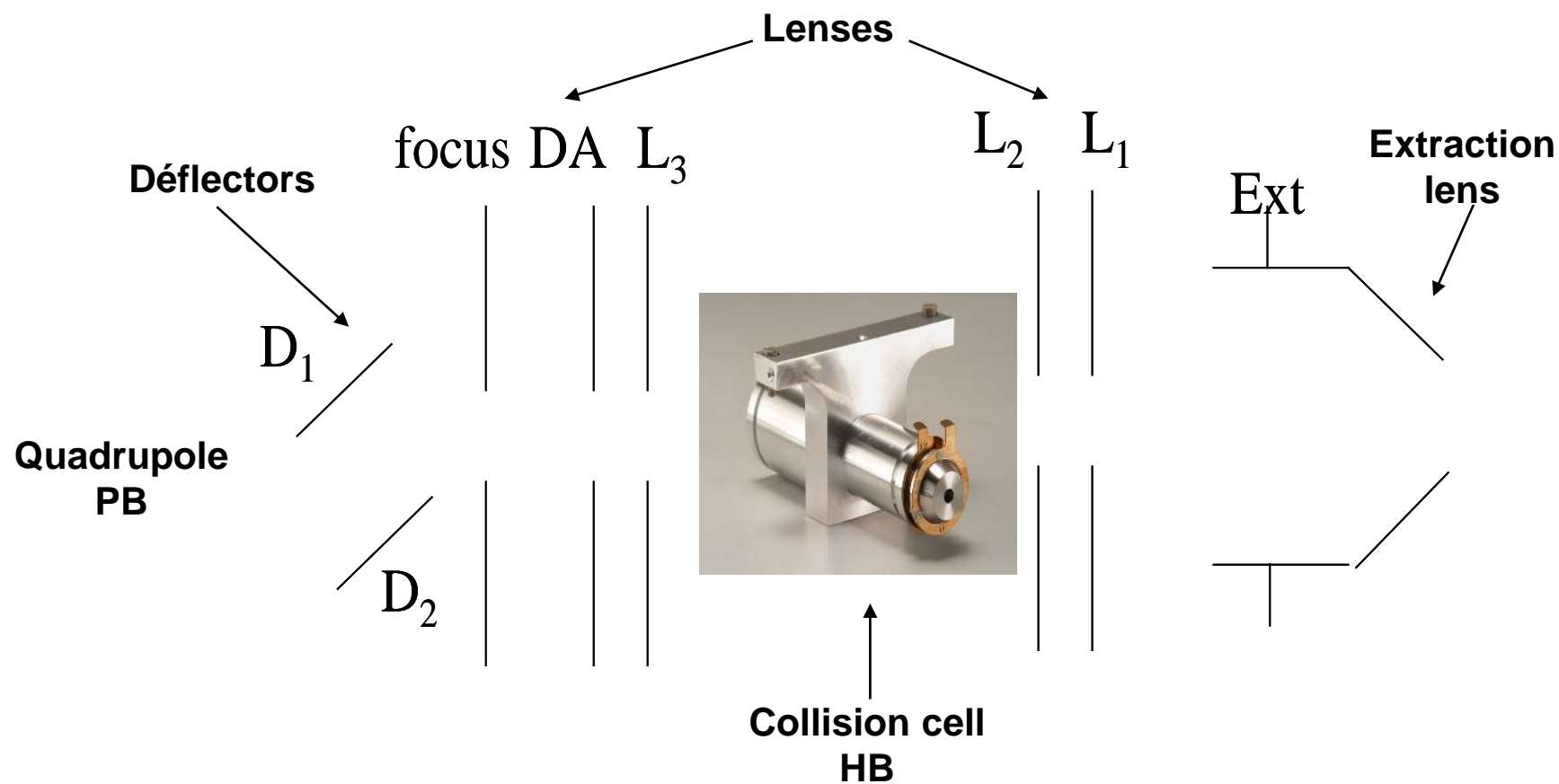


PERKIN ELMER



ICP/MS

THERMO FISHER



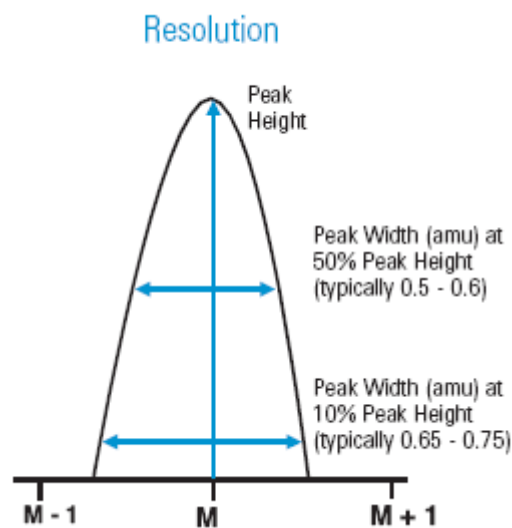
Spectrométrie de masse inorganique

$m/z < 300$

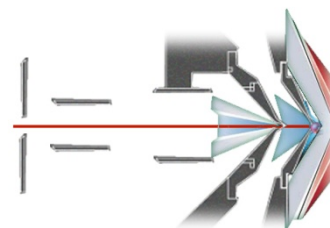
Mesure traces et ultra traces (ppt-ppb) pg/L ng/L

Mesure des concentrations avec justesse (interférences) et répétabilité

Mesure de rapports isotopiques



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



isotope	Ion interférant	Résolution
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	2500
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	7800
^{80}Se	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	9700
^{40}Ca	^{40}Ar	193000

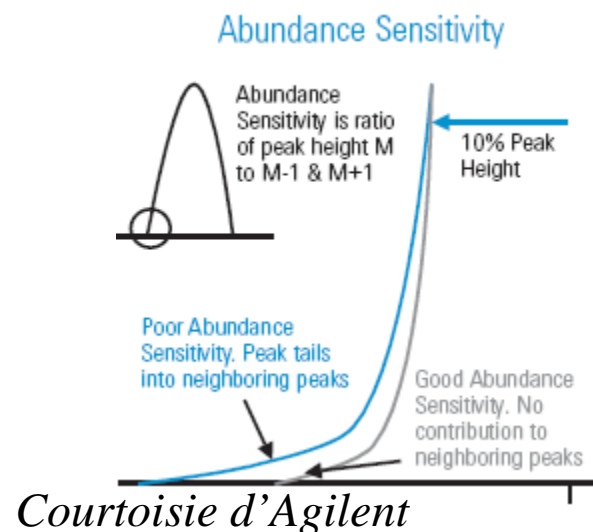
Courtoisie d'Agilent

Résolution / pouvoir de résolution des principaux systèmes

système	Résolution / pouvoir de résolution
Quadripôle	0,3 – 1 u
Trappe à ions	1400
Temps de vol	1800
Secteurs	4500 – 20000
ICR-TF	1 700 000

Sensibilité en abondance

Propriété du pic :
à M+1, M-1



Principaux spectromètres

Filtre quadripolaire

Secteur magnétique (HR et MC)

Temps de vol

Trappe à ions

ICR

Agilent

Perkin Elmer

Thermo fisher

Nu instruments

Filtre quadripolaire

Section des barres : circulaires ou elliptiques

Diamètre intérieur, $2r_0$

Longueur des barres

Haute fréquence

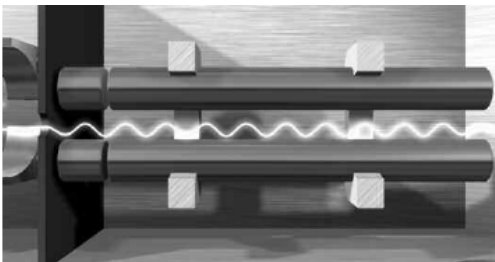
Caractéristiques :

Système séquentiel

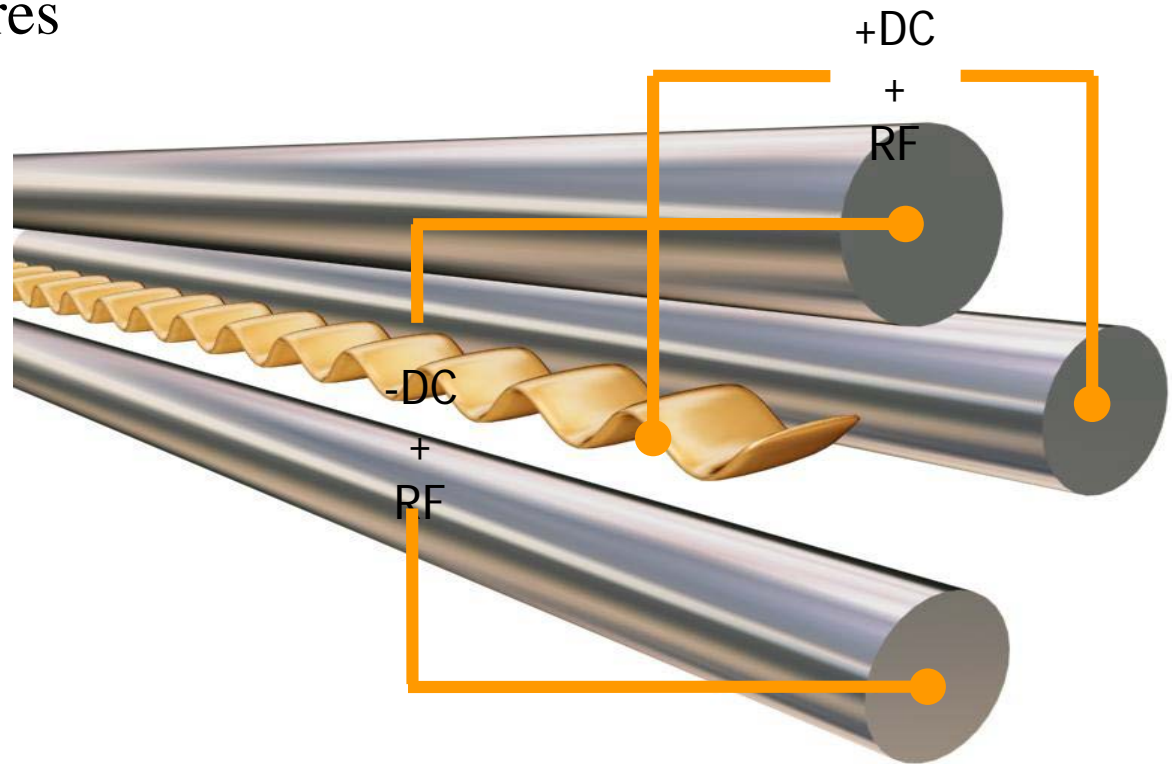
Résolution limitée

Vide modéré

Coût acceptable



Courtoisie d'Agilent

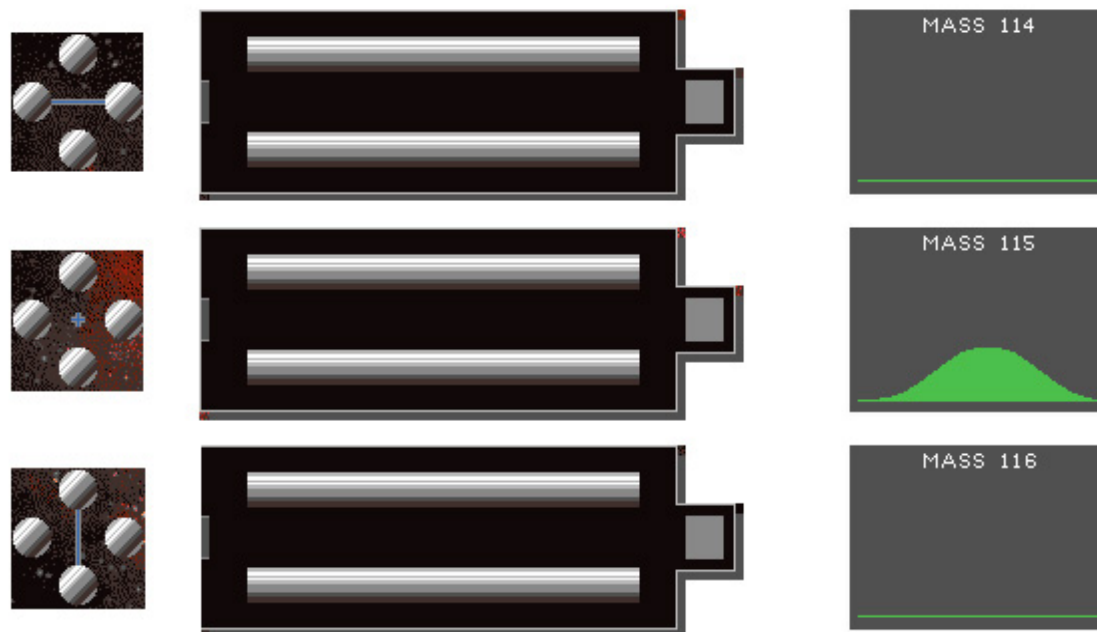


Courtoisie de Thermo Fisher
| PAGE 24

Filtre quadripolaire

Courtoisie de Thermo Fisher

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



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 un fonctionnement séquentiel...

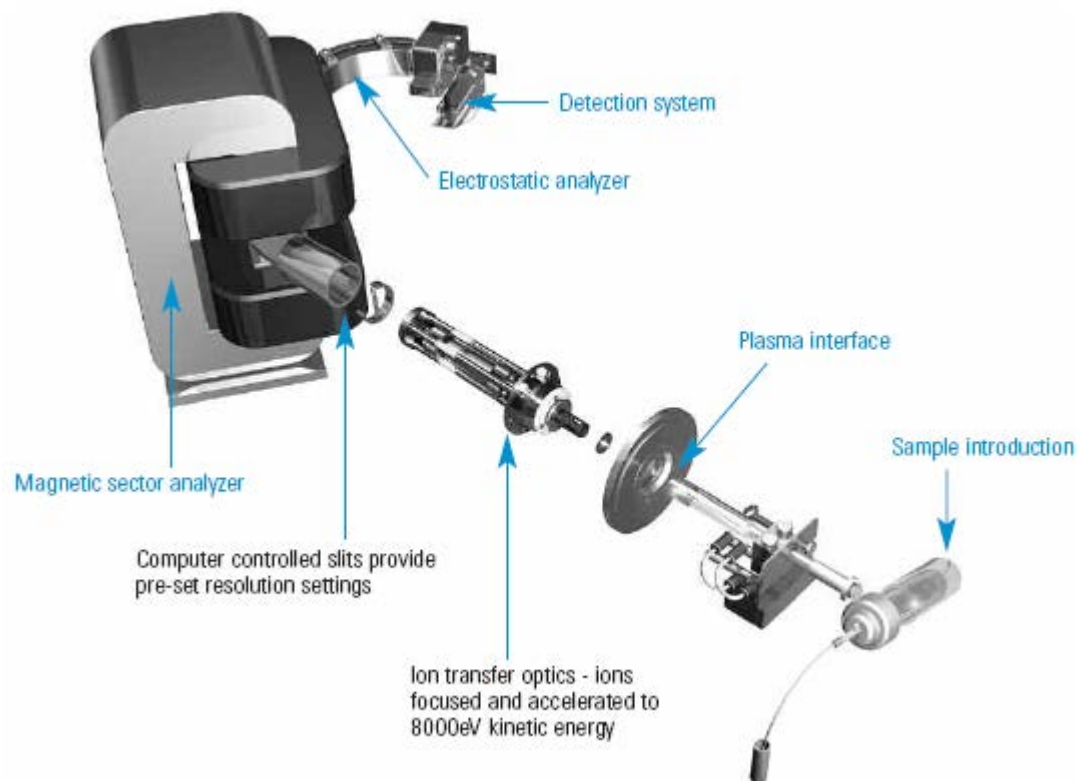
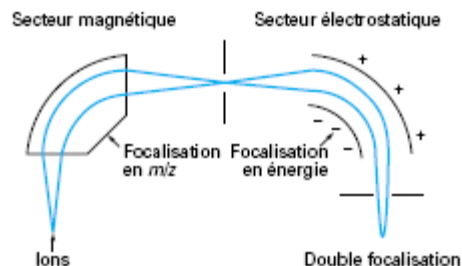
Secteur magnétique

Accélération d'1 ion
Avec une tension U

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

Action champ magnétique B
Force F subie par ion (z, v)

$$F = B.z.v$$

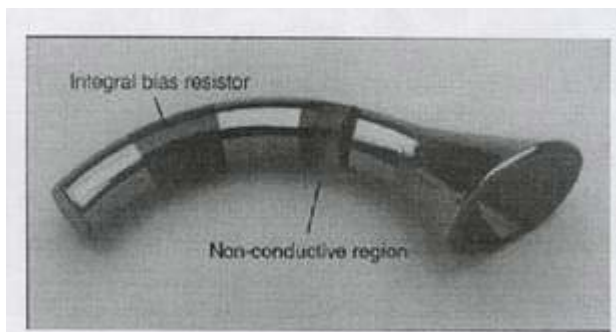


L'ion subit une déflexion et acquière une trajectoire circulaire de rayon R_B avec une force centripète F

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

Détecteurs

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

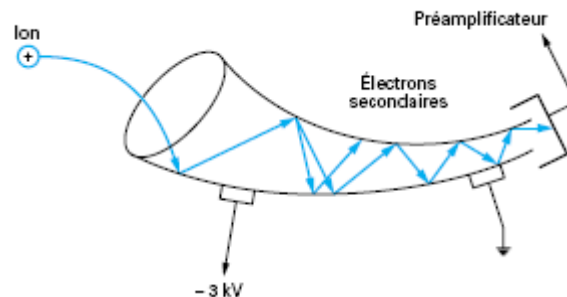


Multiplicateur d'électrons

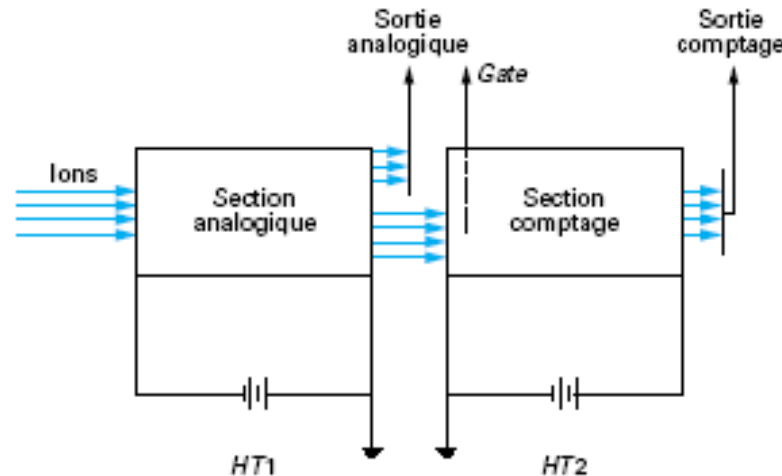
Cône de verre recourbé et
recouvert à l'intérieur d'une couche
d'oxyde semi conducteur

Gamme dynamique limitée en mode comptage

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



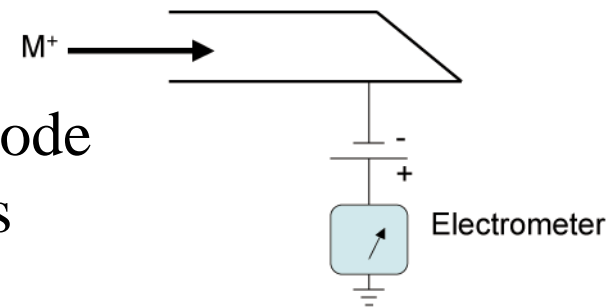
Multiplicateur d'électrons à dynodes discretes



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)



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX

Direction
Département
Service

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019