

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



INTERFÉRENCES EN ICP-MS CELLULE DE COLLISION- RÉACTION

René BRENNETOT

CEA Saclay /DEN/DPC/SEARS/LASE

2 types d'interférences :

Non spectroscopiques :

résultent de la matrice ou de l'élément à analyser
viscosité de l'échantillon, charge en sel....

Spectroscopiques ou spectrales :

impossibilité de séparer deux rapports masse sur charge identiques

Question : Comment résoudre ces interférences pour effectuer l'analyse ?

Résolution des interférences spectroscopiques -1

Interférences spectroscopiques 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 spectroscopiques 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 spectroscopiques 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 spectroscopiques dues à l'effet mémoire :
Eléments 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

Interférences isobariques

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

	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)

Elimination de la matrice

Plasma froid

Equation de correction

Mécanisme collisionnel et réactionnel

Plasma Froid

Optimisation du plasma dans des conditions particulières :

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

RF plasma froid de l'ordre de 800 – 1000W (au lieu de 1350W)

Equation de correction

Ex : analyse de Cd en présence de Sn

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

On utilise un isotope libre d'interférences dans ce cas le ^{118}Sn

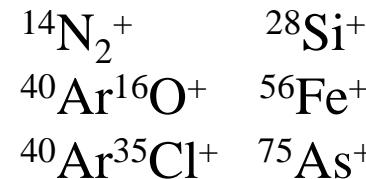
Le rapport des abondances peut être considéré comme constant

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

Interférences polyatomiques

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

Ex :



Echantillons 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 : ex :Ar₂, N₂, O₂, S₂,.....

Les interférences spectrales en ICP-MS -4

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

Les interférences spectrales en ICP-MS -5

Interférences potentielles dans HNO₃ 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

Les interférences spectrales en ICP-MS -6

Interférences potentielles dans H₂SO₄ 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

Résolution des interférences polyatomiques :

Choix d'un isotope non interféré (pb pour les éléments mono)

Elimination 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

Les interférences spectrales en ICP-MS -8

Equations de correction :

L'ion moléculaire interférant 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

$$^{51}\text{V} = \text{I}_{51} - (\text{a}_{^{35}\text{Cl}}/\text{a}_{^{37}\text{Cl}}) * \text{I}_{53}$$

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

l'interférence est mesurée à m/z = 77

$$^{75}\text{As} = \text{I}_{75} - (\text{a}_{^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}}/\text{a}_{^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}}) * \text{I}_{77}$$

Si Se présent dans l'échantillon
il faut corriger l'intensité mesurée à 77

Mais présence de ^{82}Kr
dans Ar

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



Interférences 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 le Ba

Choix d'un autre isotope non interféré

Mécanisme collisionnel et réactionnel

Interférences 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

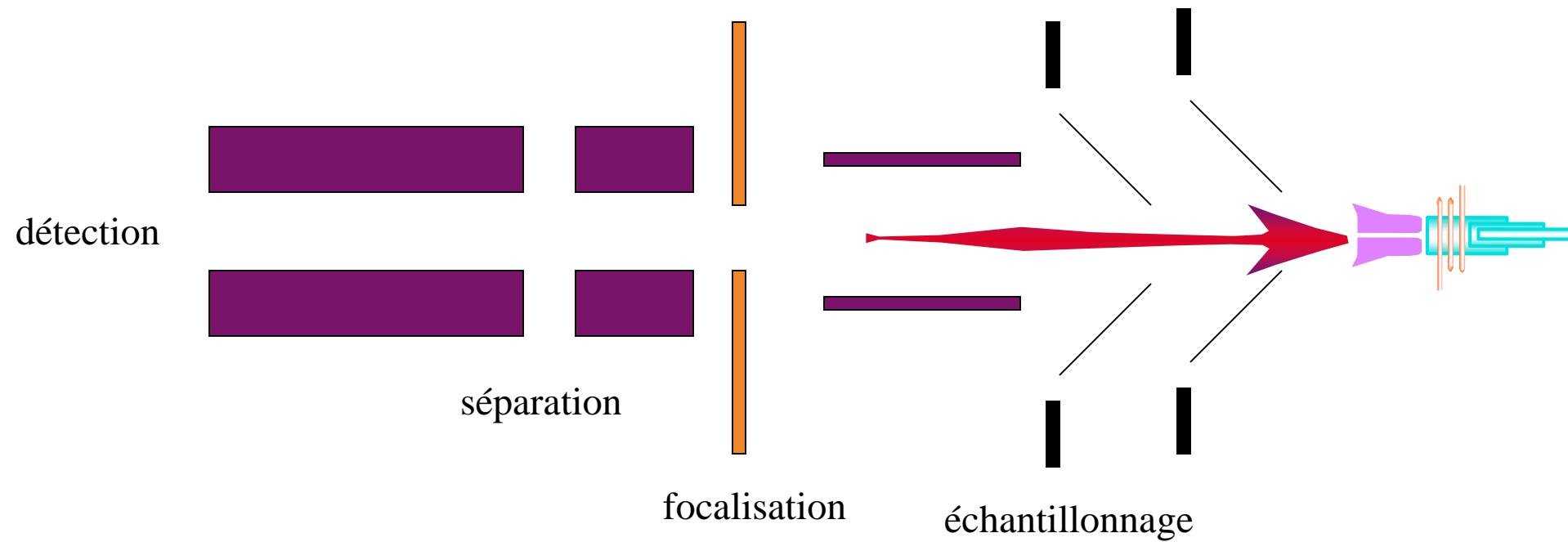
Ex : ^{55}Mn dans l'acier (^{56}Fe)
 ^{27}Al dans le silicium (^{28}Si)

Résolution des interférences dues aux ions doublement chargés :

Augmentation de la résolution

Elimination de la matrice (ETV,.....)

Configuration de base d'un ICP-MS



Constat déjà effectué : présence de nombreuses interférences

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

- Equations de correction,
élimination de 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 déjà effectué : présence de nombreuses interférences

ALTERNATIVES :

Plasma froid :

- perte de sensibilité
- impossibilité d'analyser les éléments avec un fort PI

Haute résolution :

- perte de sensibilité importante
- résolution insuffisante pour certaines interférences
- coût élevé de l'appareillage

Plasma froid

LD

Fe : 10 ppt

Haute résolution

réolution

Ar₂ – Se 80 : 9600

Ca – Ar : 199800

L'alternative : la cellule de collisions - réactions

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 ionique et le filtre de masse
5 constructeurs en France :

Agilent

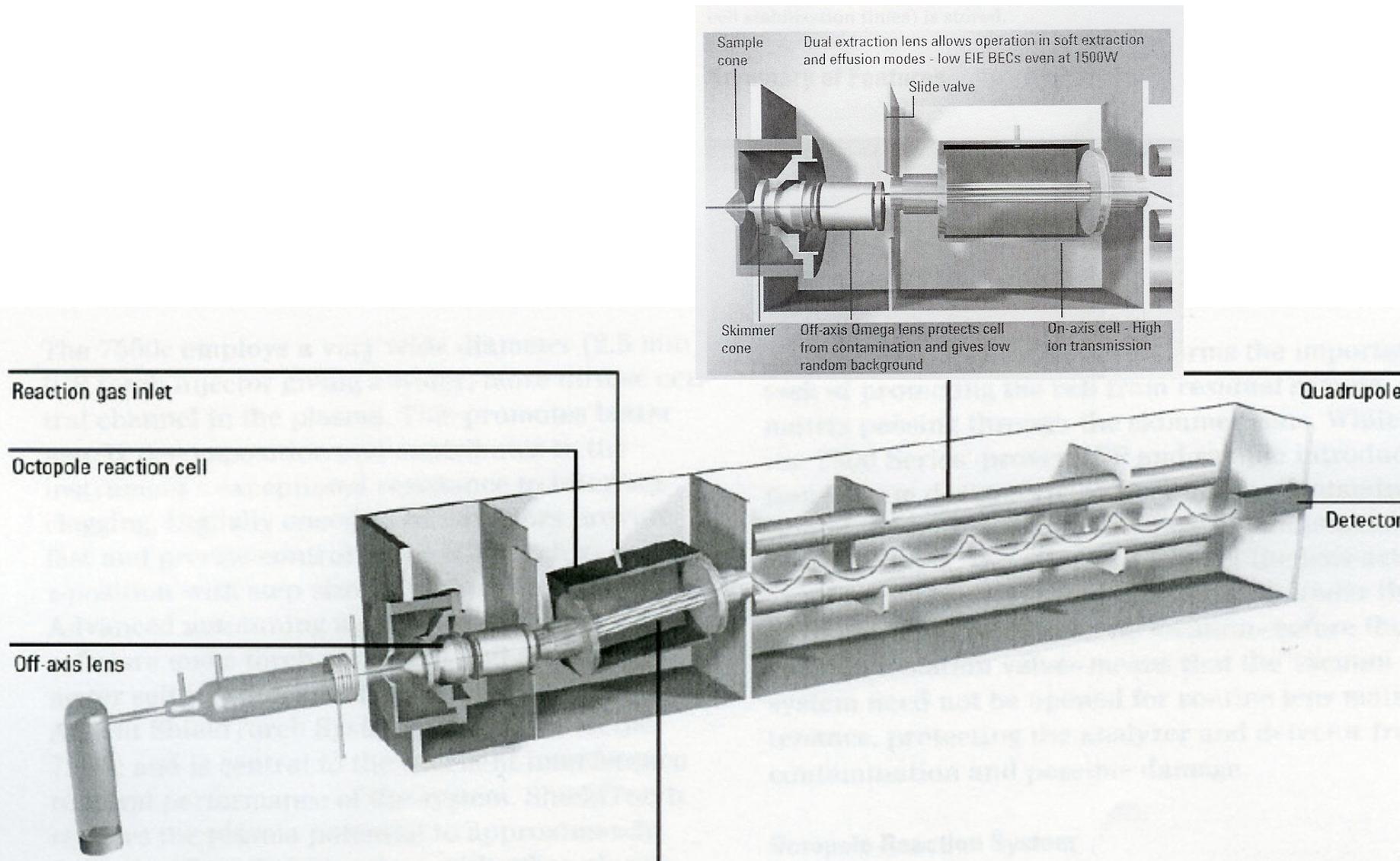
Analytik Jena

Shimadzu

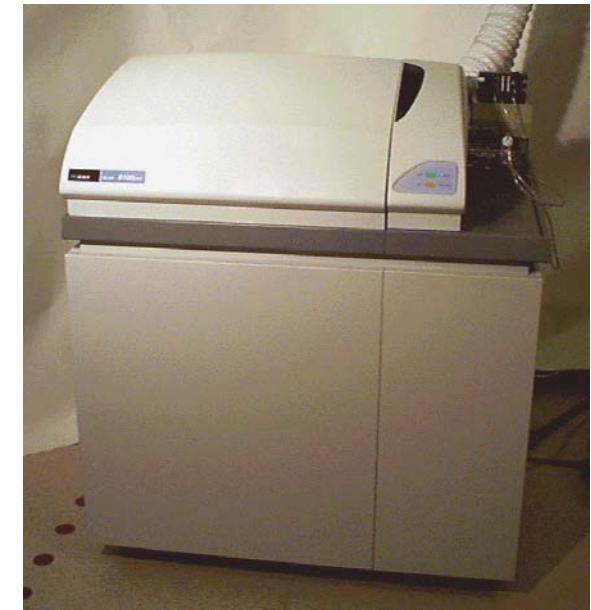
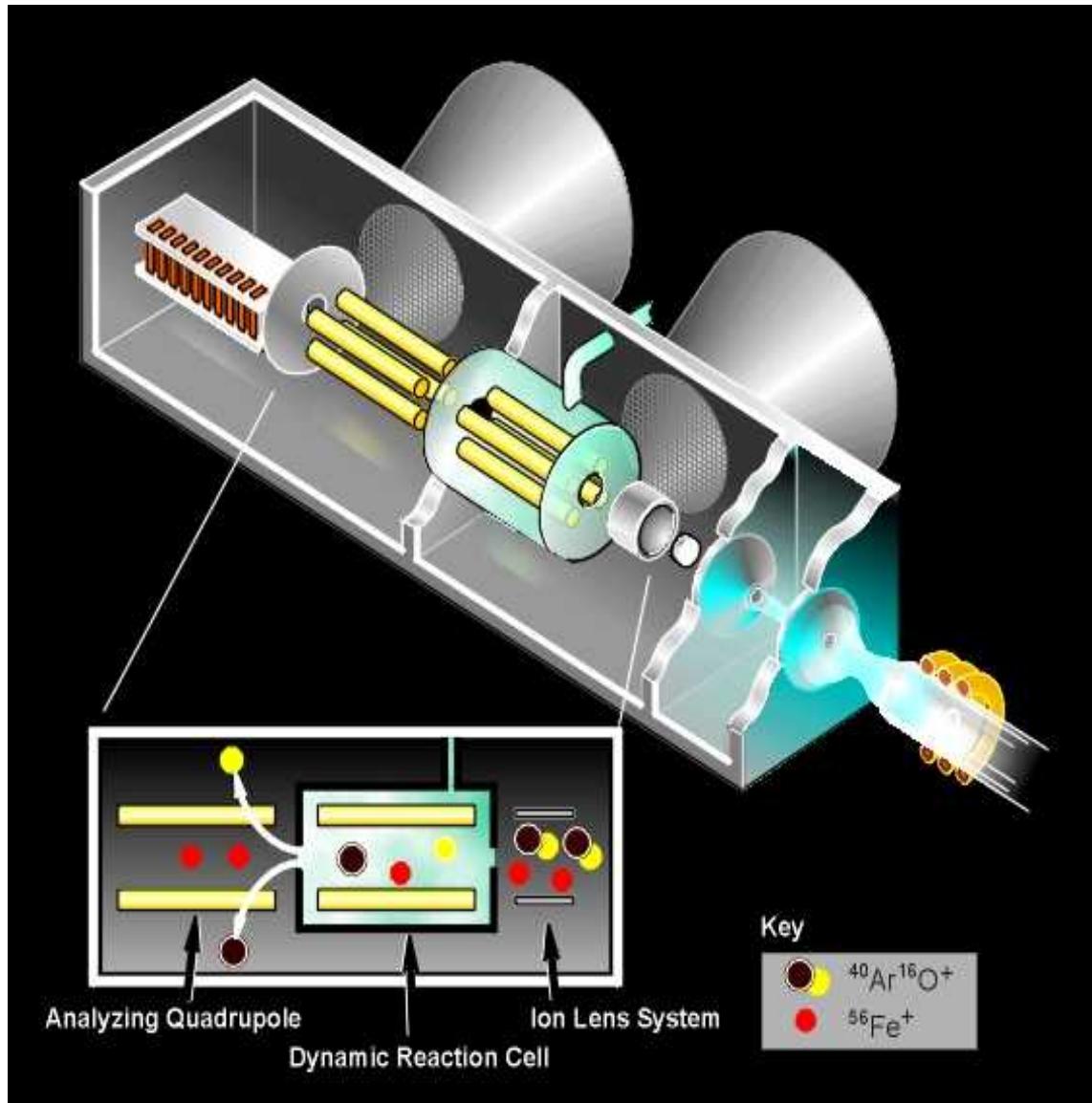
Perkin Elmer

Thermo electron

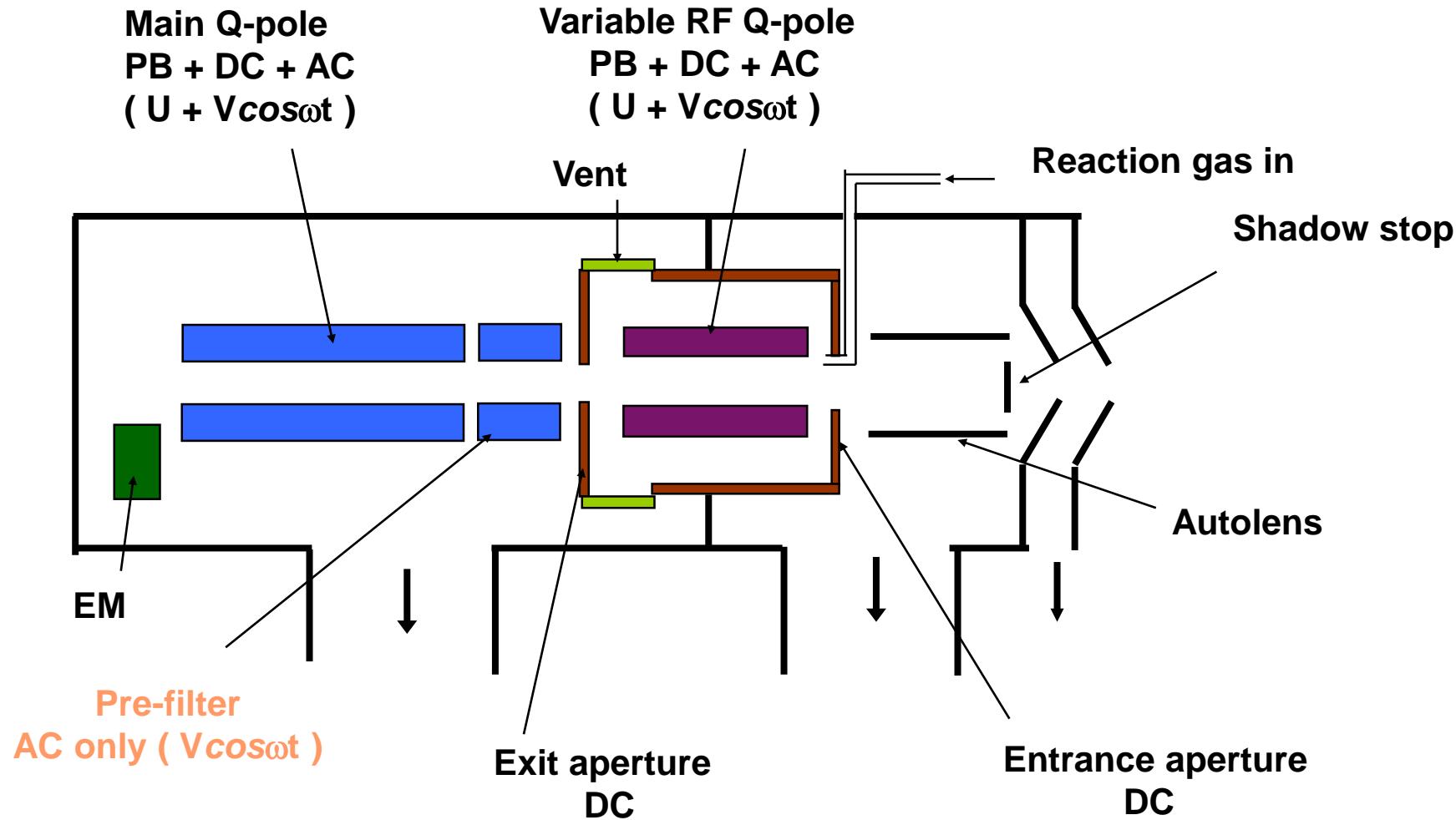
AGILENT 7700



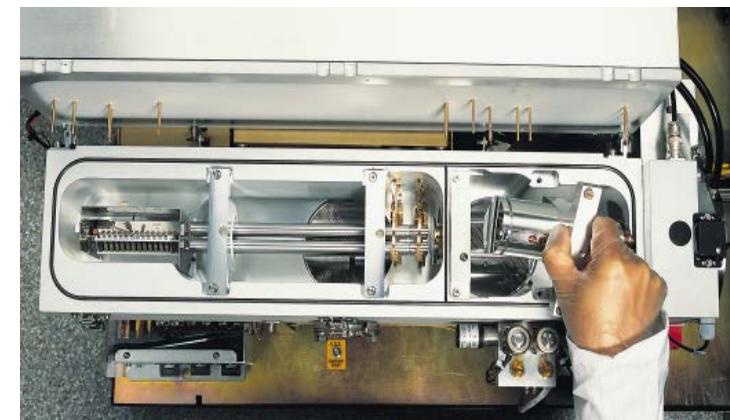
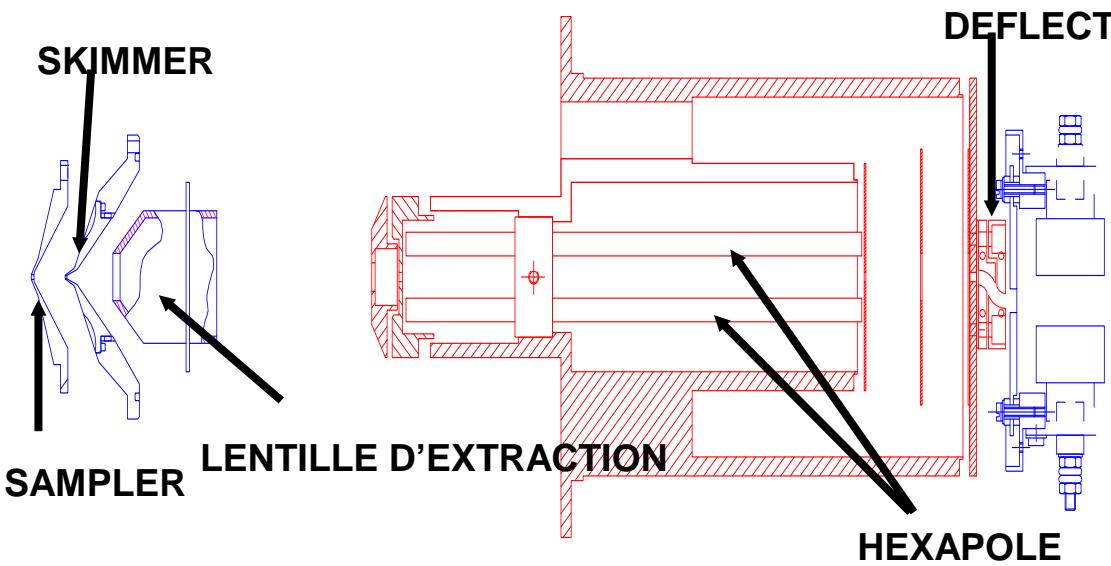
Perkin ELMER : ELAN DRC

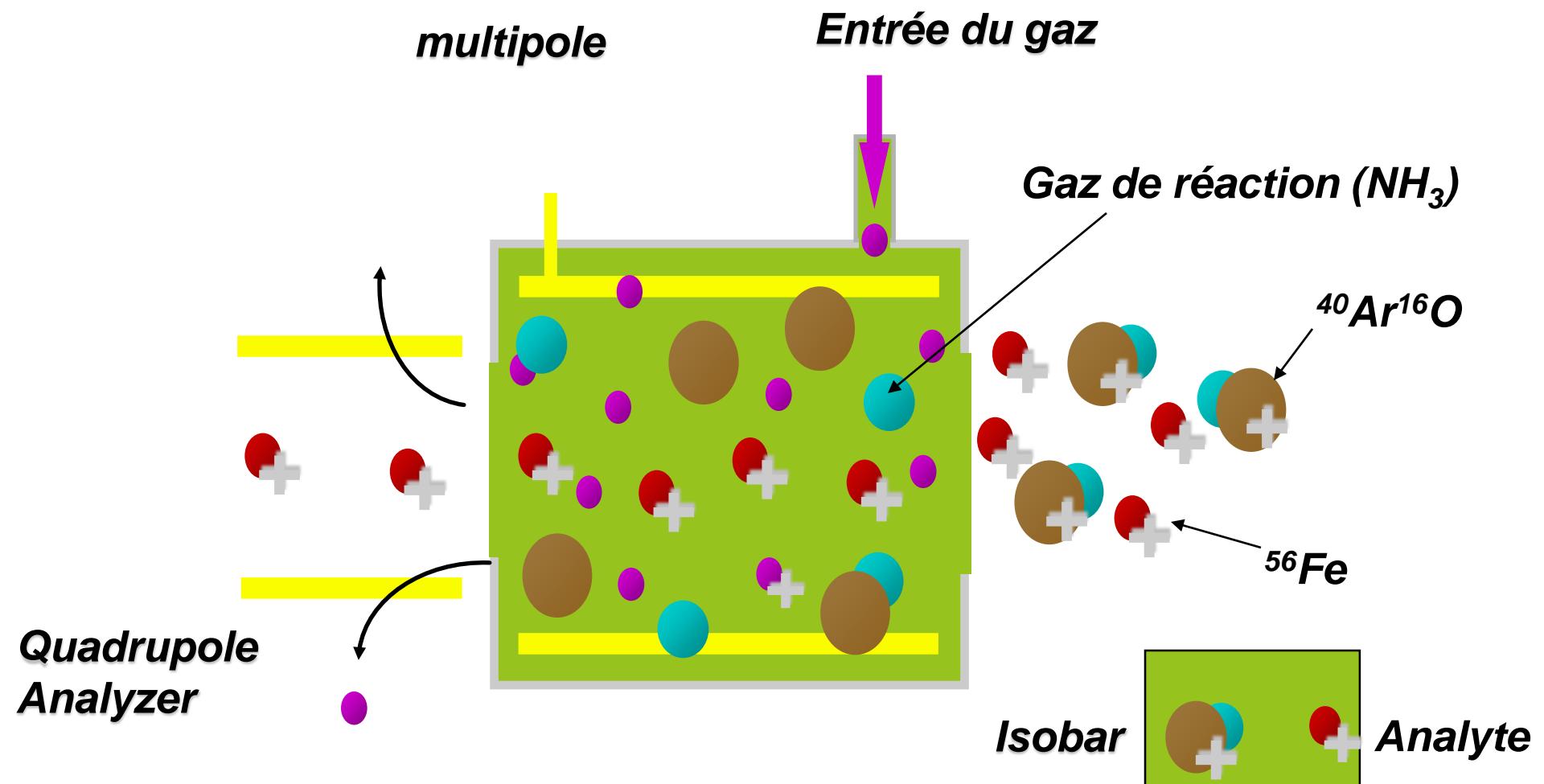


Perkin ELMER : ELAN DRC



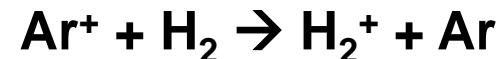
THERMO ELECTRON : X7



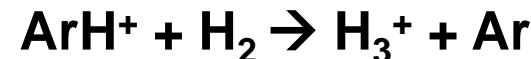
Exemple de réaction : résolution chimique entre Fe et ArO avec NH₃

Différents mécanismes mis en évidence :

Transfert de Charge



Transfert de proton



Transfert atome Hydrogène



Condensation



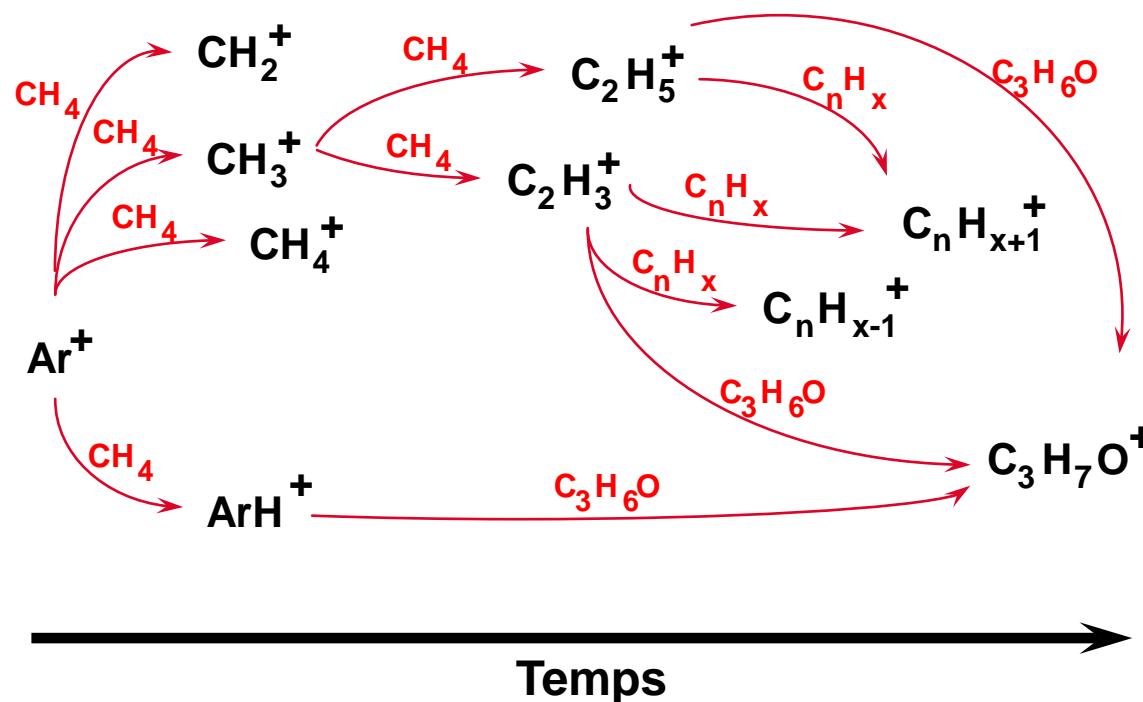
Association



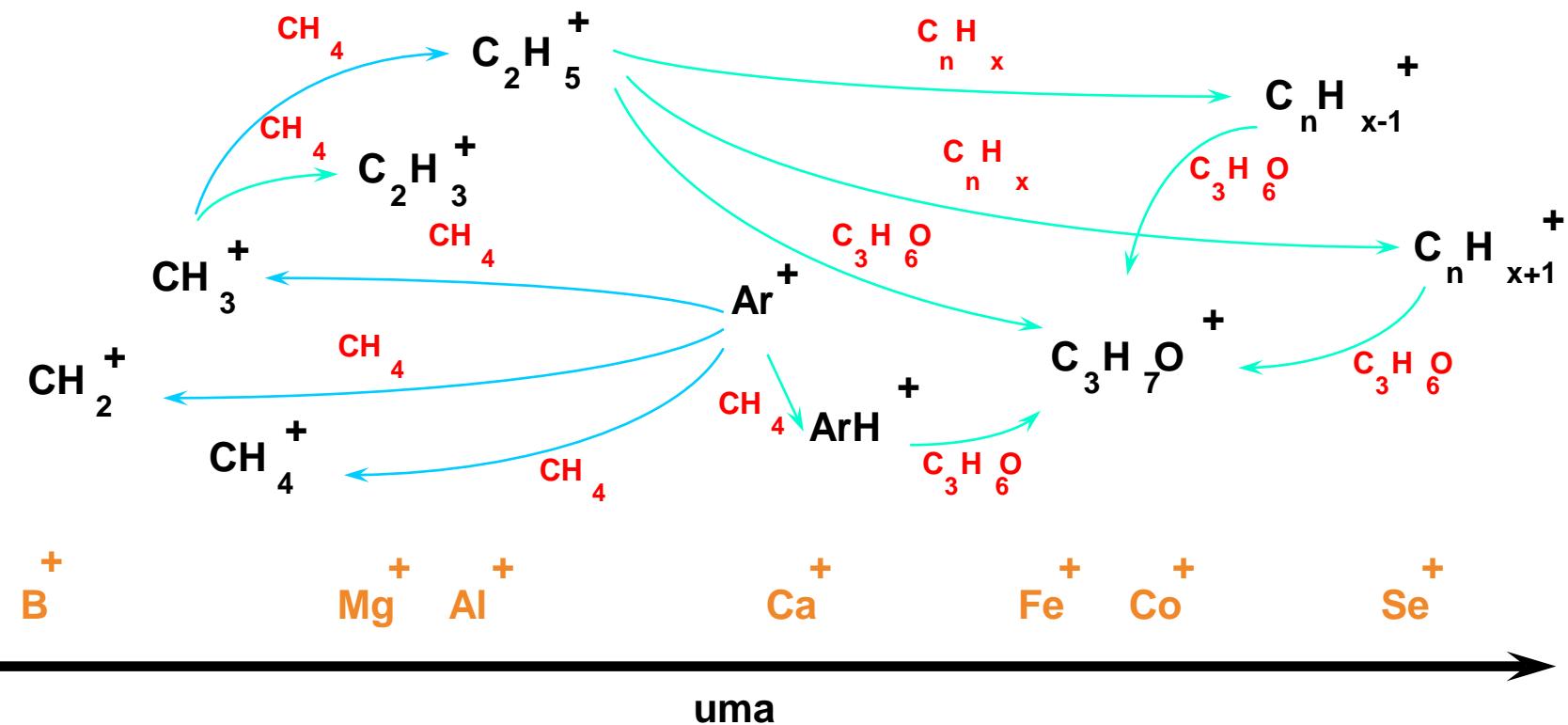
**Conditionne le choix
du gaz**

THERMODYNAMIQUE des GAZ

Evolution du spectre dans le temps



Evolution du spectre de masse



Les collisions – réactions génèrent de nouvelles interférences ...

Comment éliminer les nouvelles interférences ?

Présence d'un filtre pour éliminer les nouvelles interférences :
2 types de filtre en fonction de la technologie utilisée :

- **filtre de masse**

- **filtre en énergie**

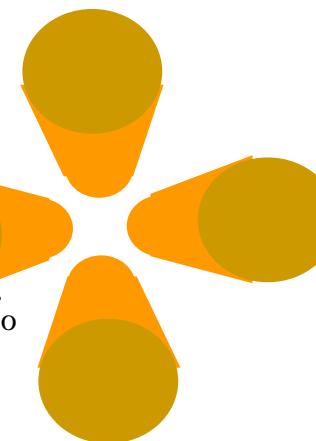
Principe du filtre de masse -1

Y

X

Courtoisie PERKIN ELMER

r_o est le rayon du champ
du multipôle

 r_o 

n est le nombre
de paires de pôles

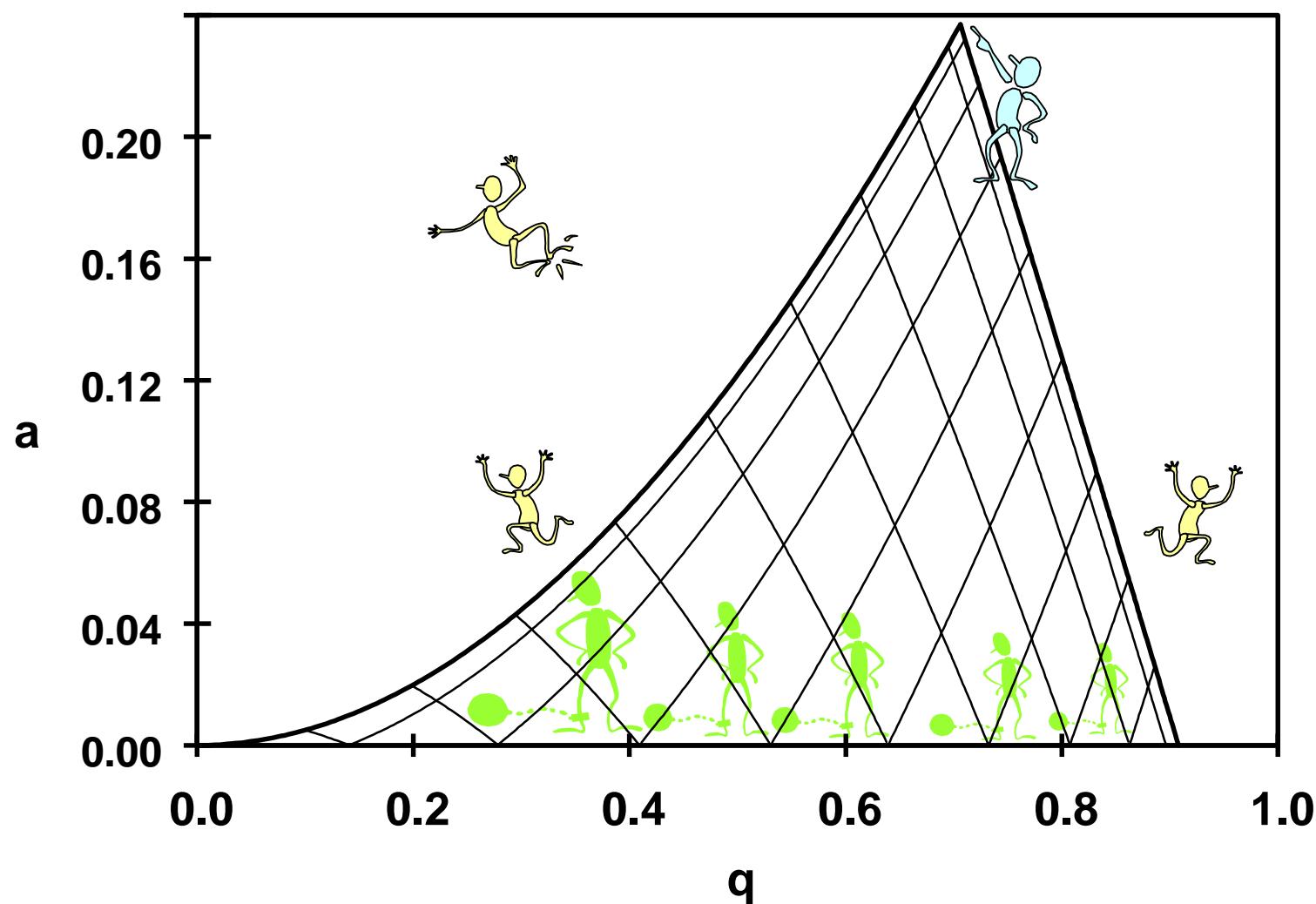
$$a_n = 2n(n-1) \frac{eV_{dc}}{m\omega^2 r_o^2}$$
$$q_n = n(n-1) \frac{eV_{rf}}{m\omega^2 r_o^2}$$

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



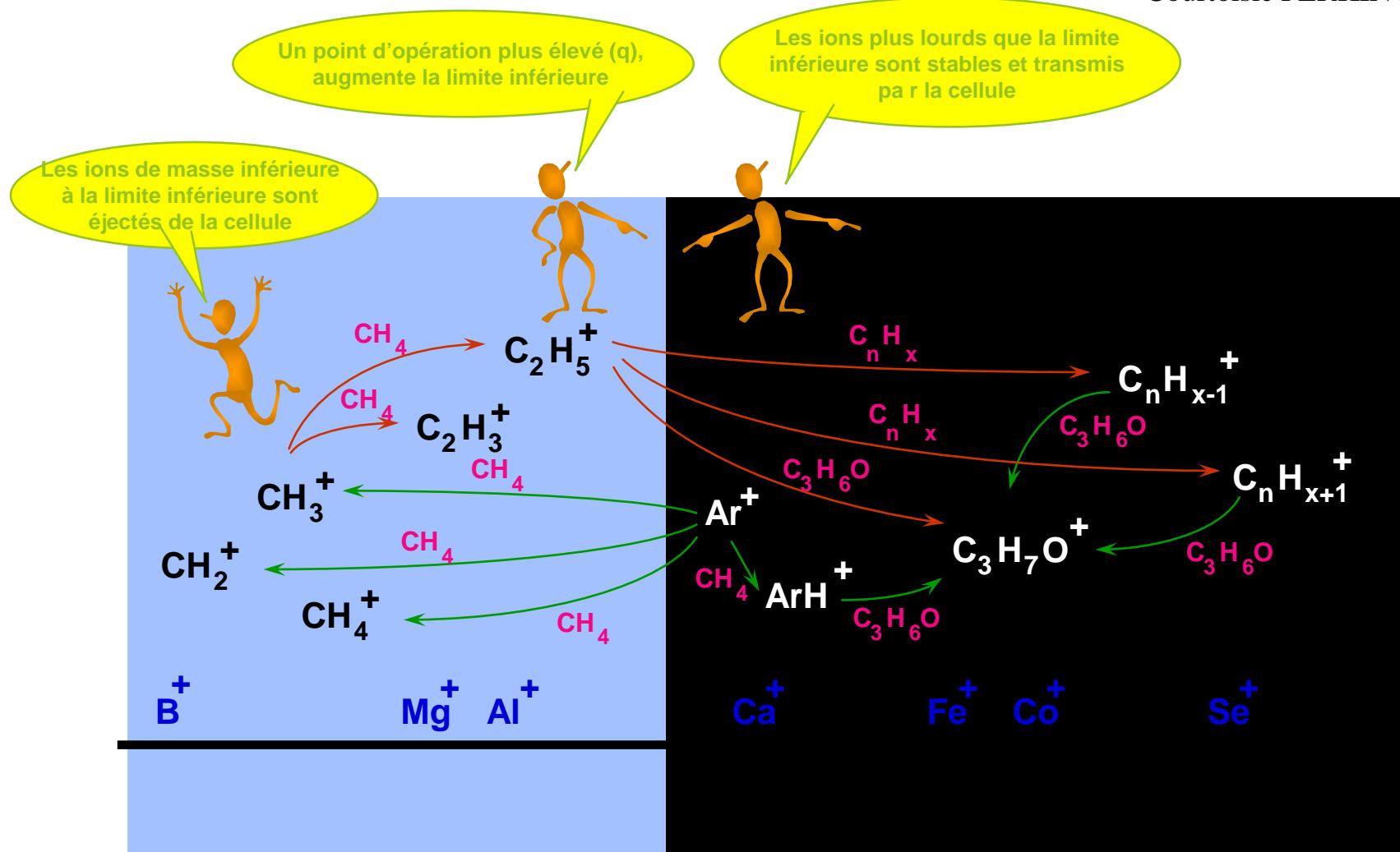
Principe du filtre de masse -2

Courtoisie PERKIN ELMER



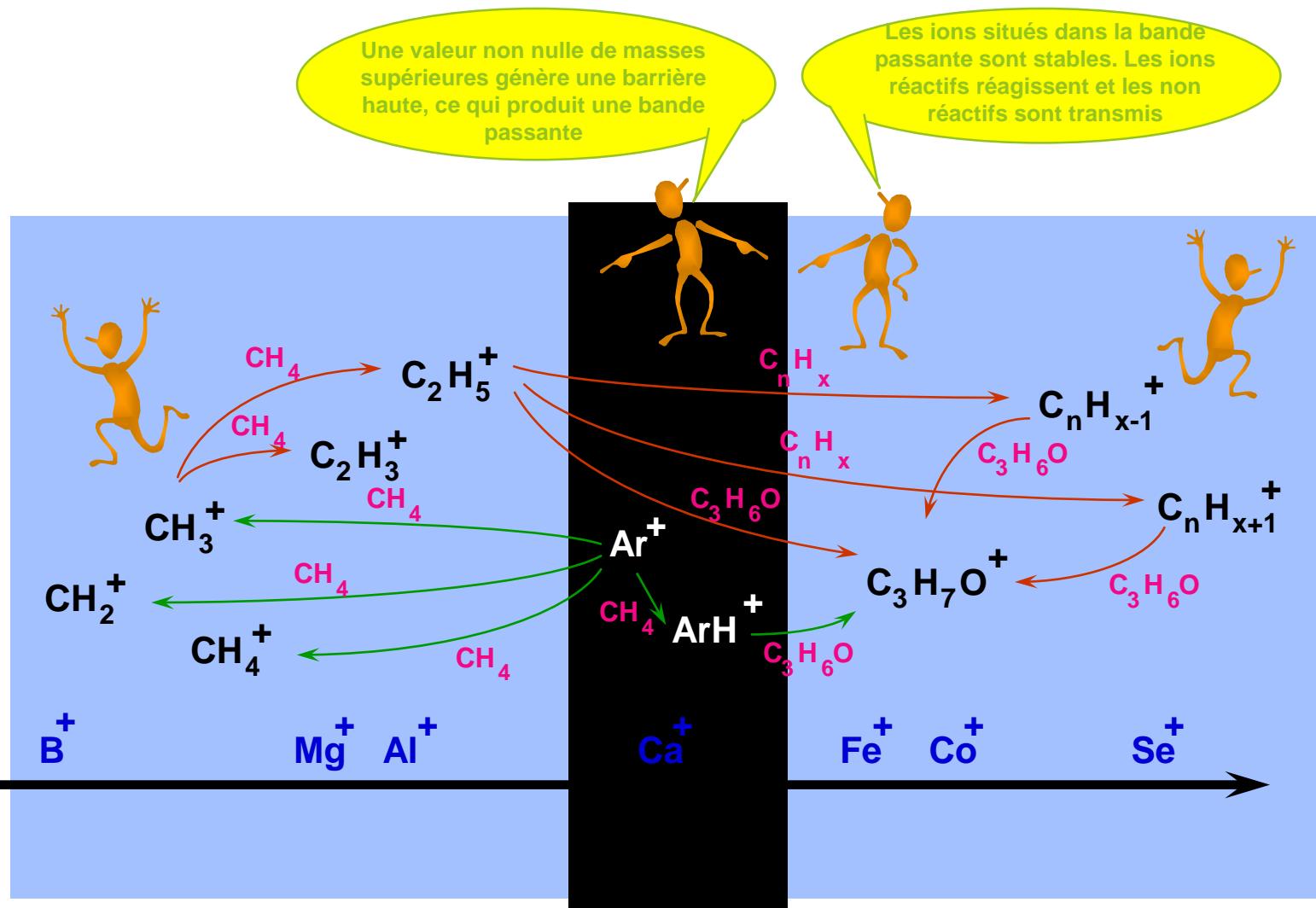
Principe du filtre de masse -3

Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse -4

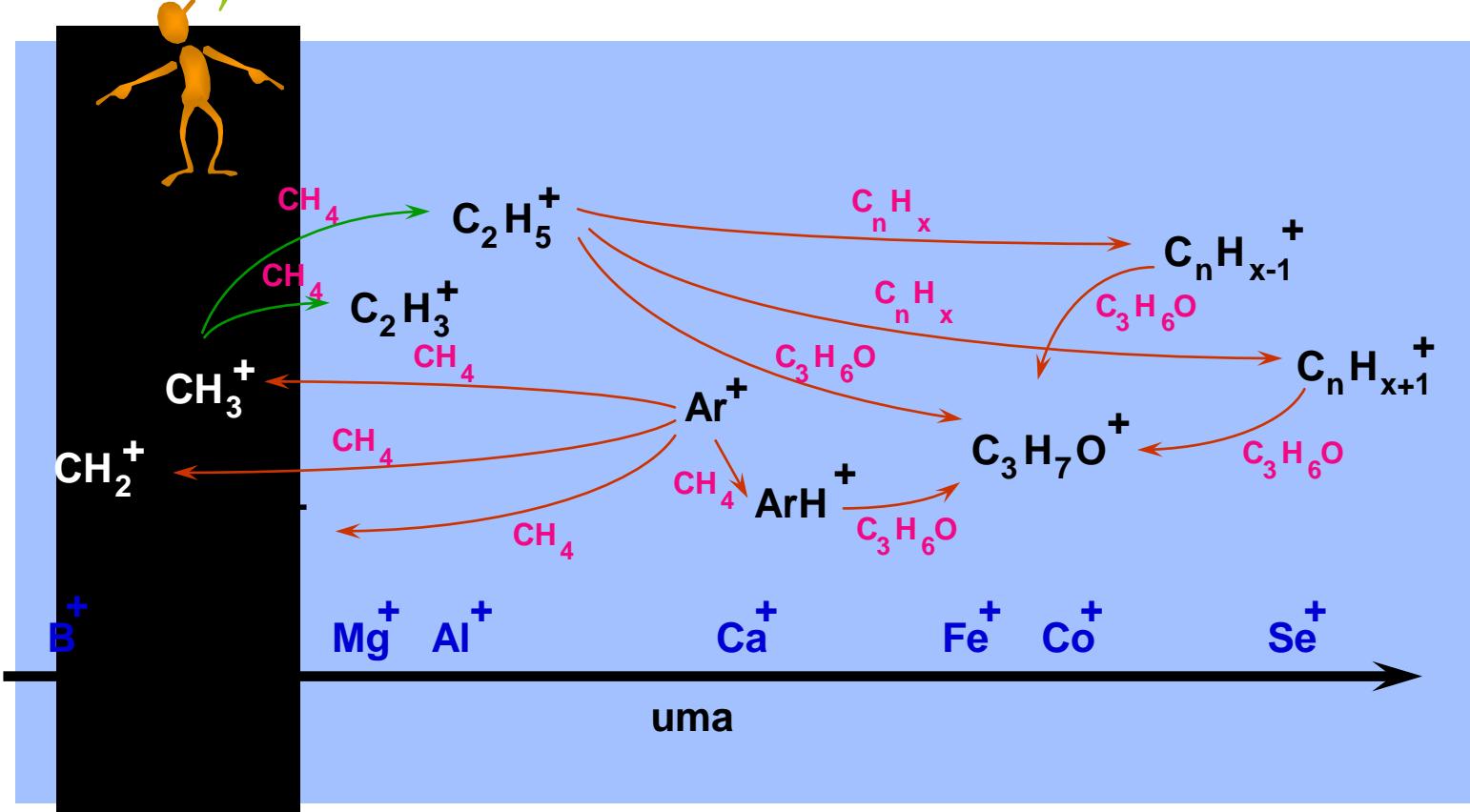
Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse -5

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

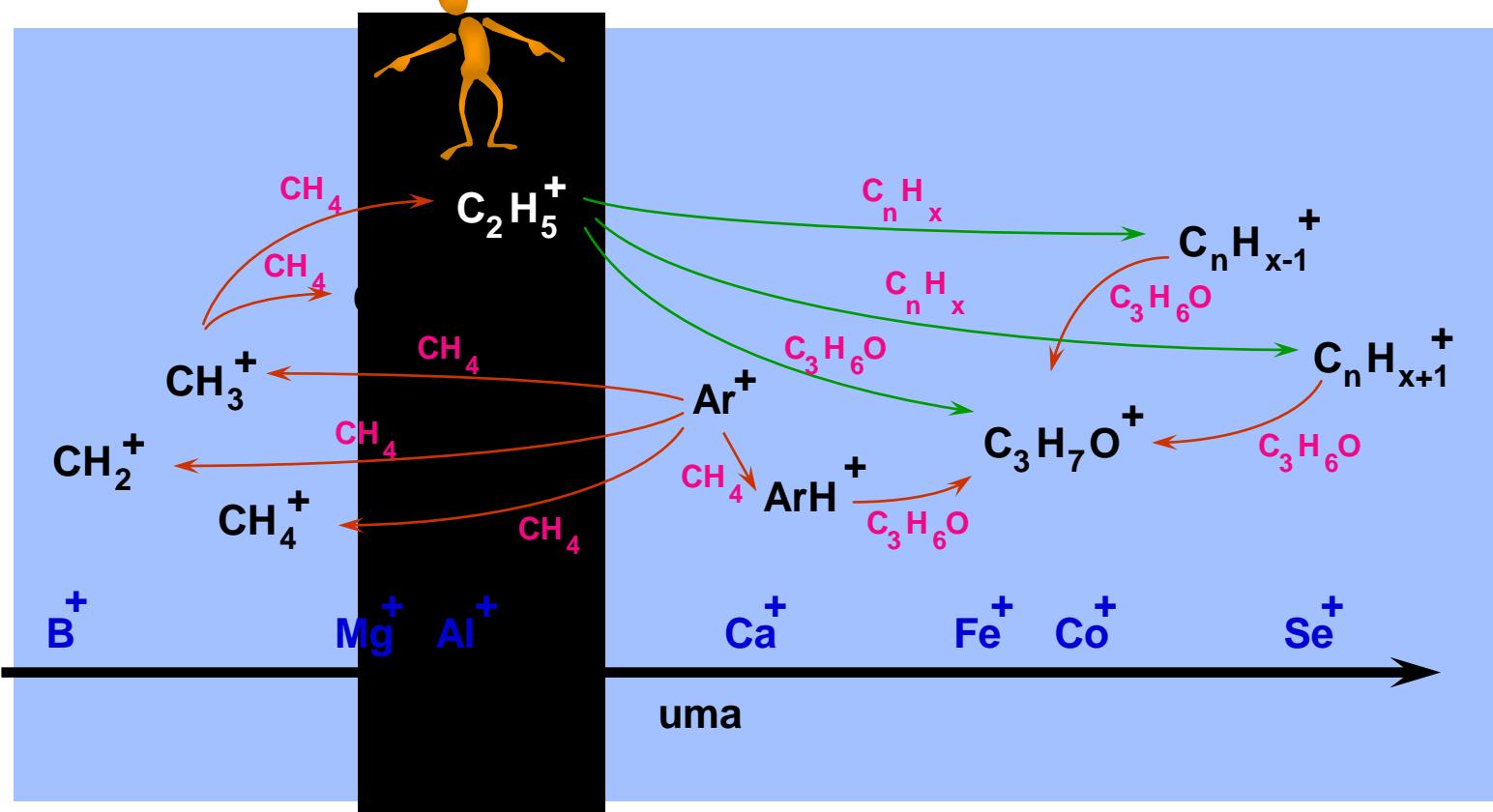
Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse -6

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

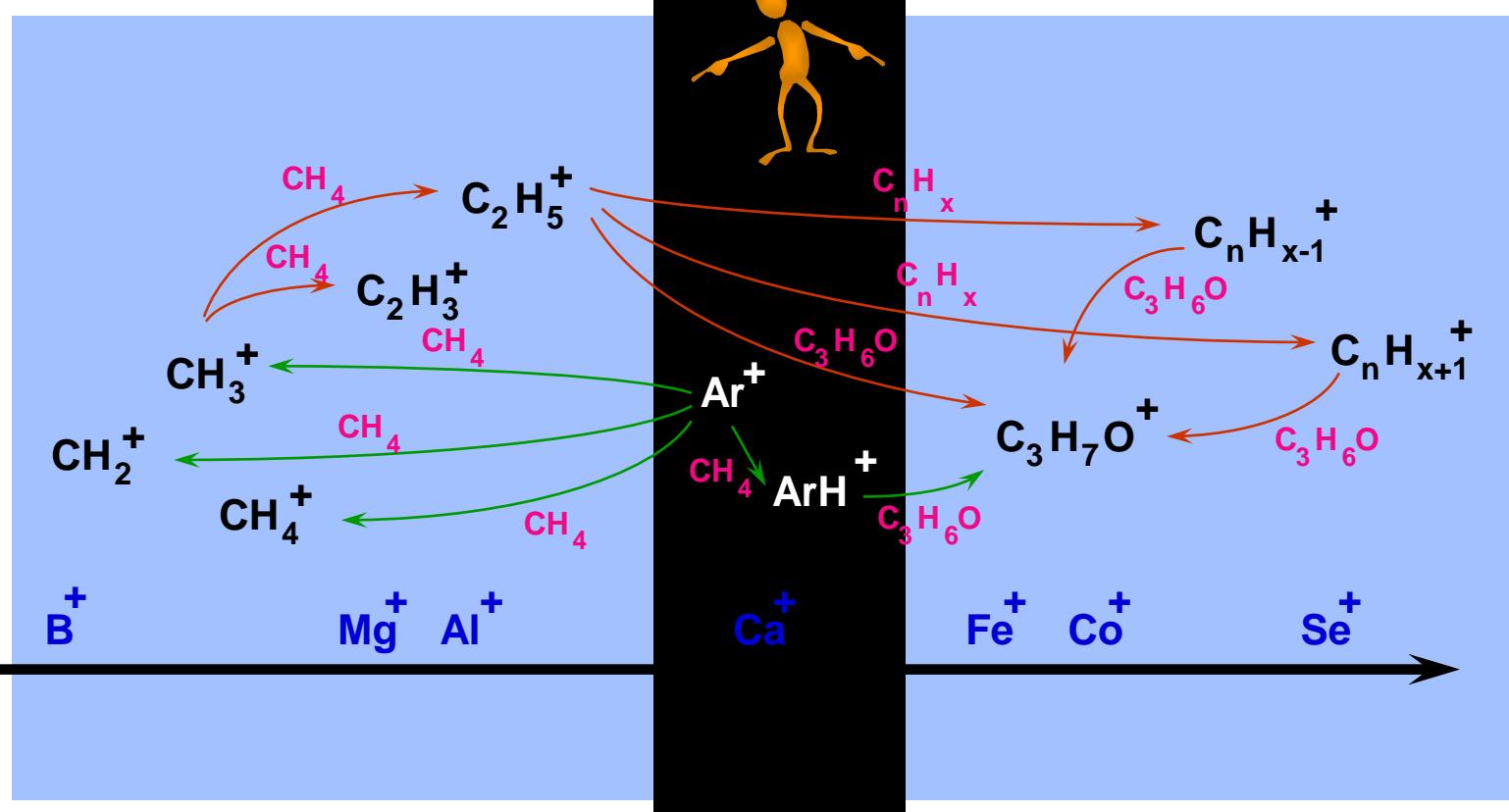
Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse -7

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

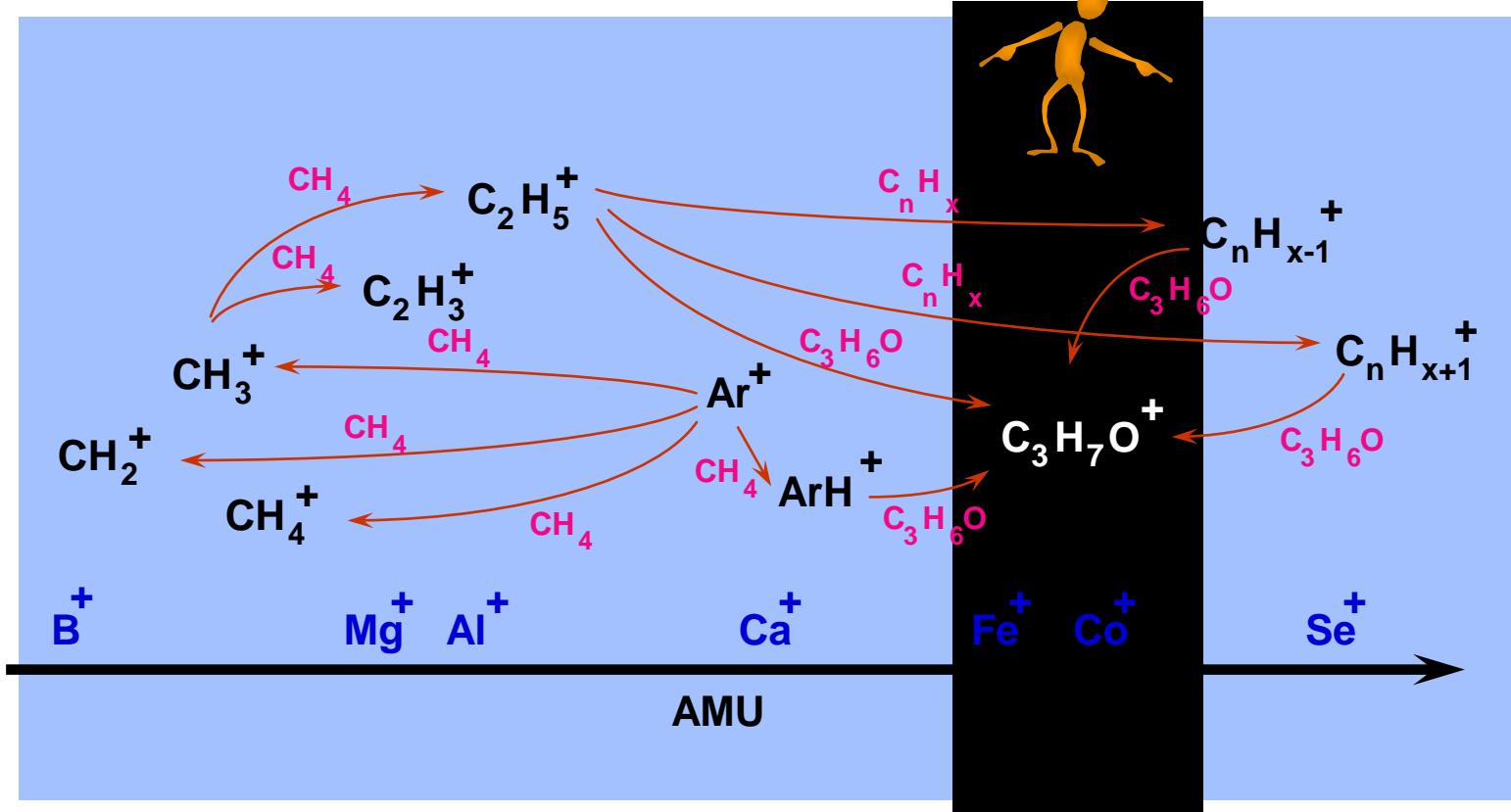
Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse -8

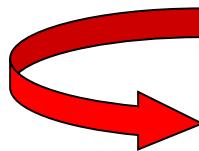
... que l'on peut déplacer à notre guise....

Courtoisie PERKIN ELMER



Principe du filtre de masse –9

Fonctionne très bien pour une cellule de collision – réaction
Type quadrupôle



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.

Diagramme de stabilité de l'hexapole

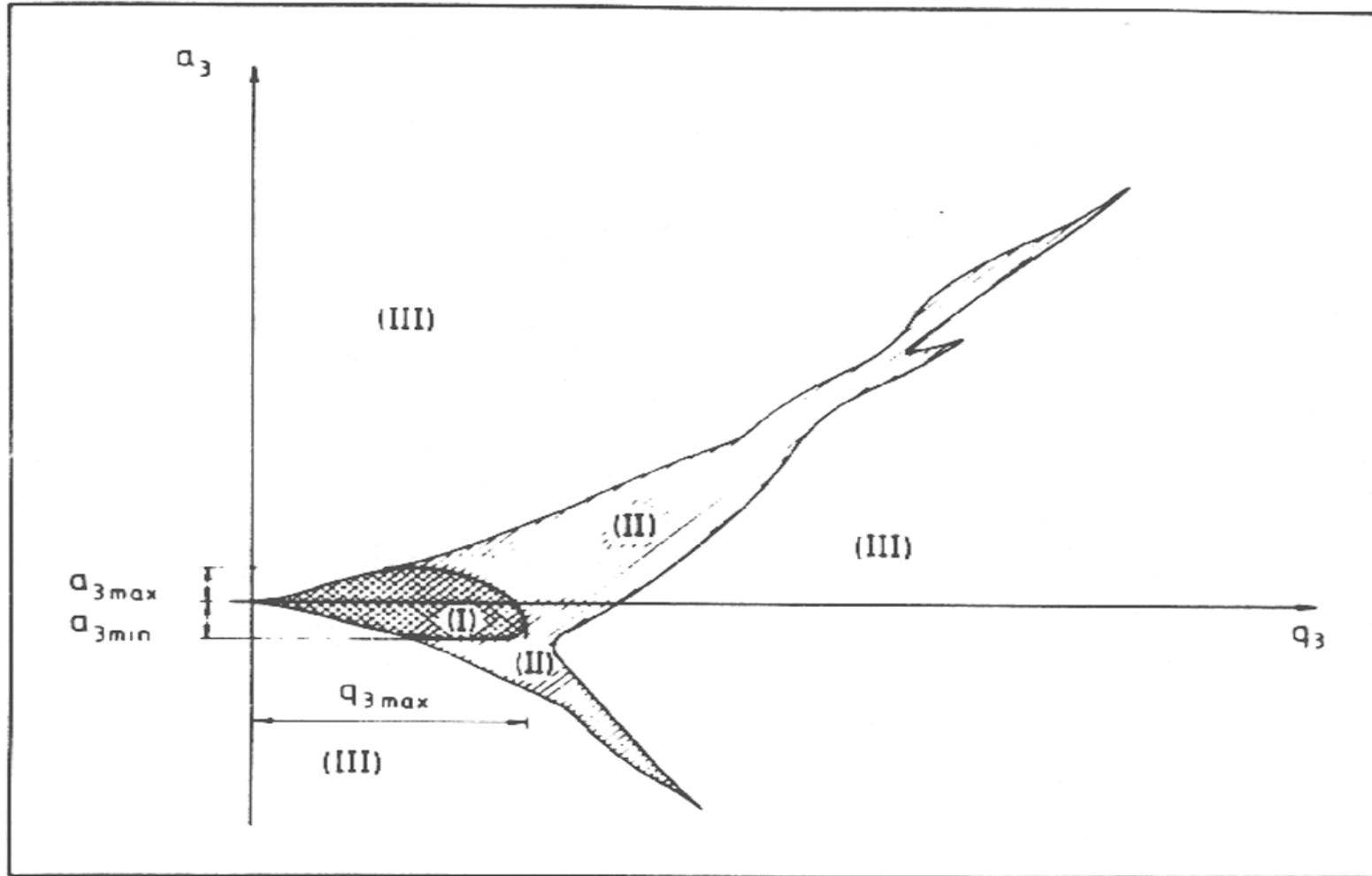
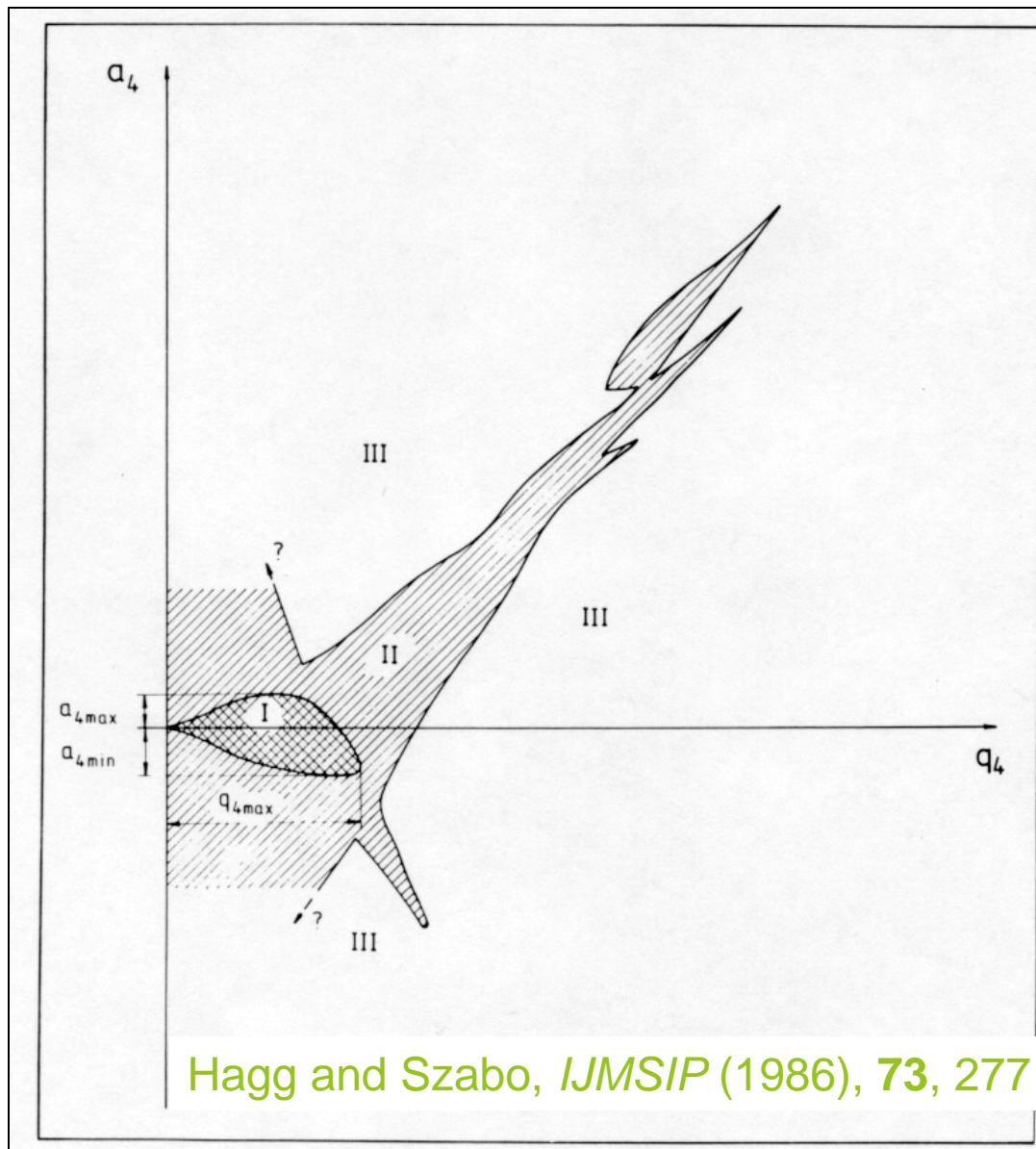
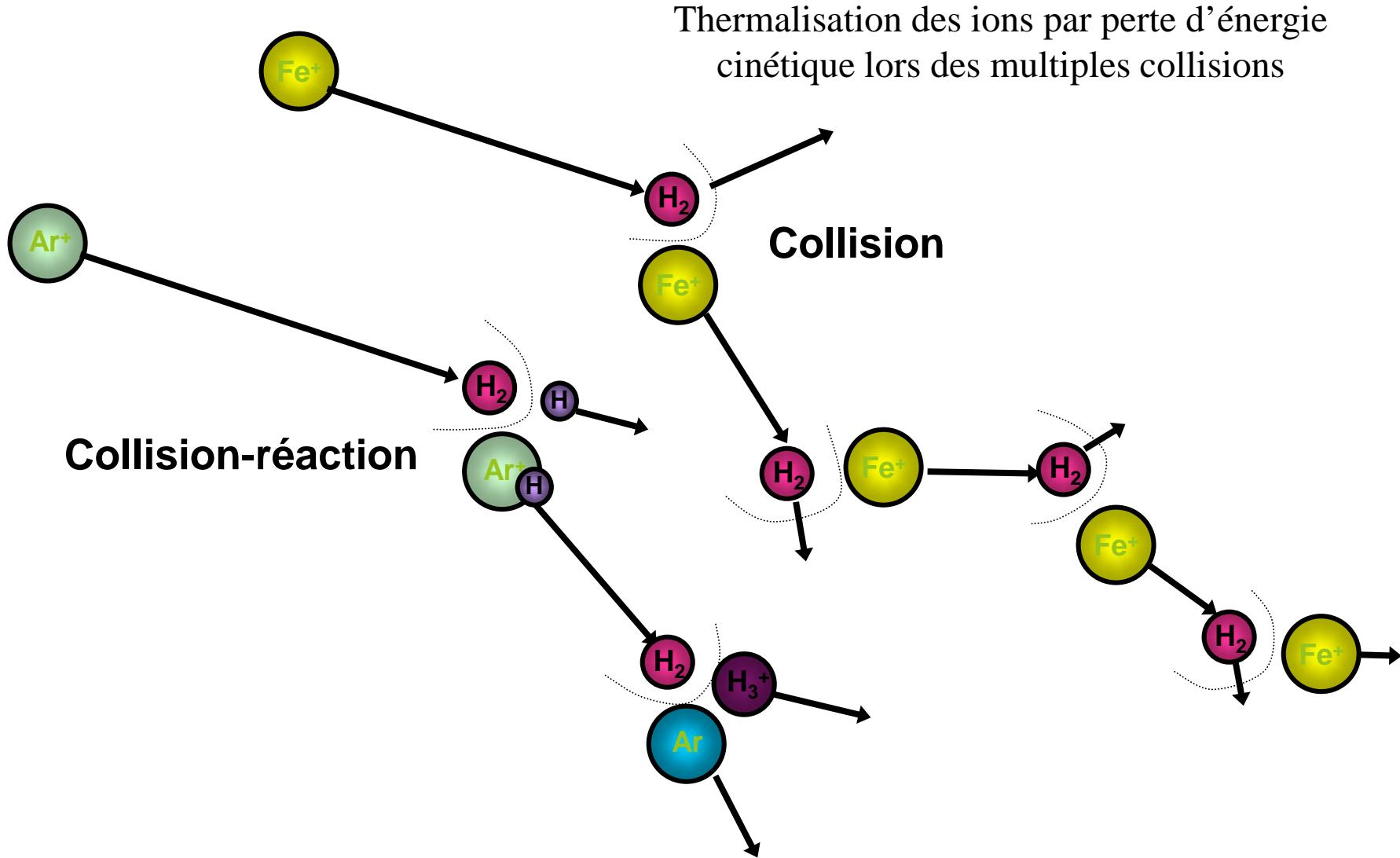


Diagramme de stabilité de l'Octopole



Hagg and Szabo, *IJMSIP* (1986), 73, 277

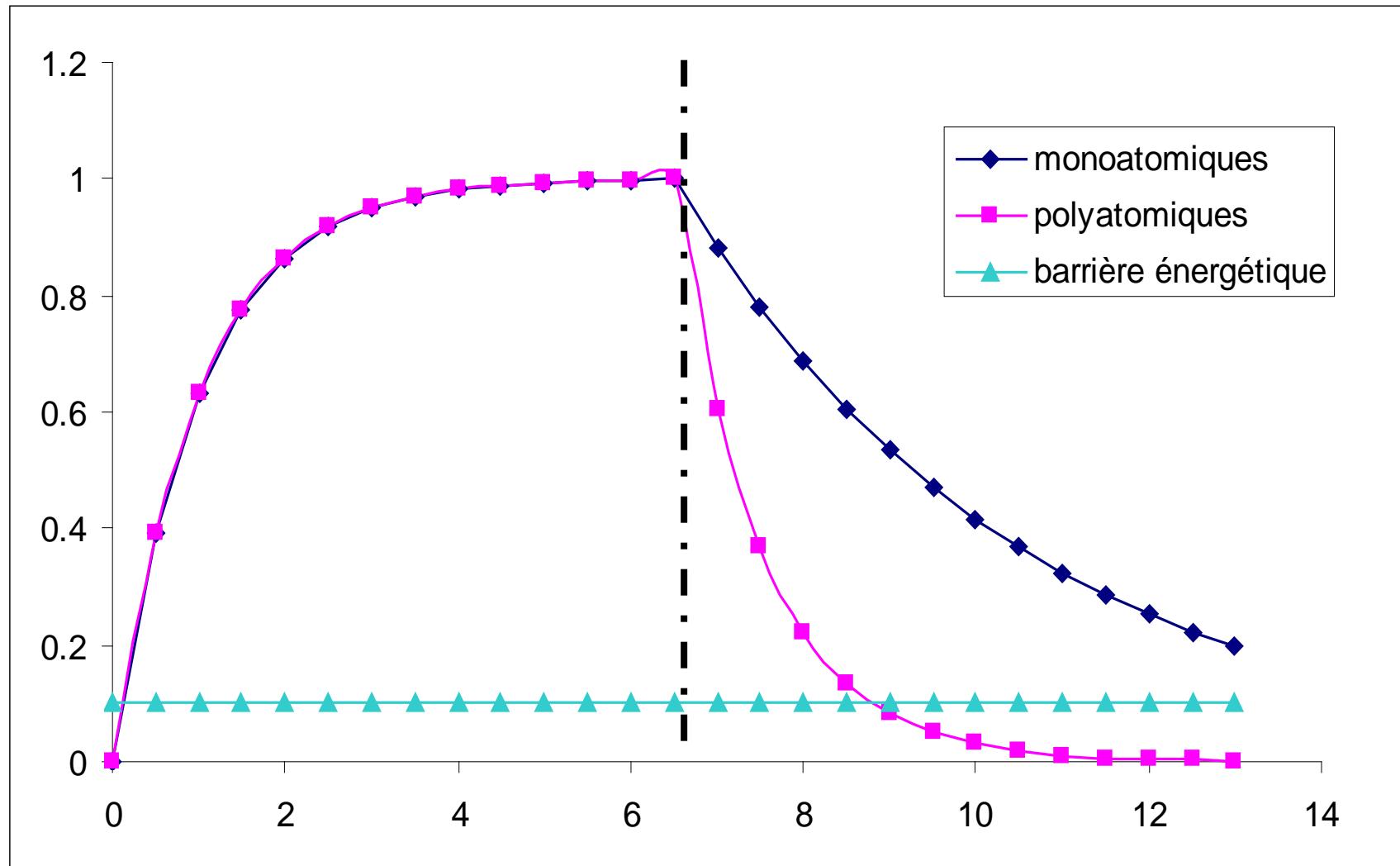
Principe du filtre en énergie –1



Perte d'énergie par collisions

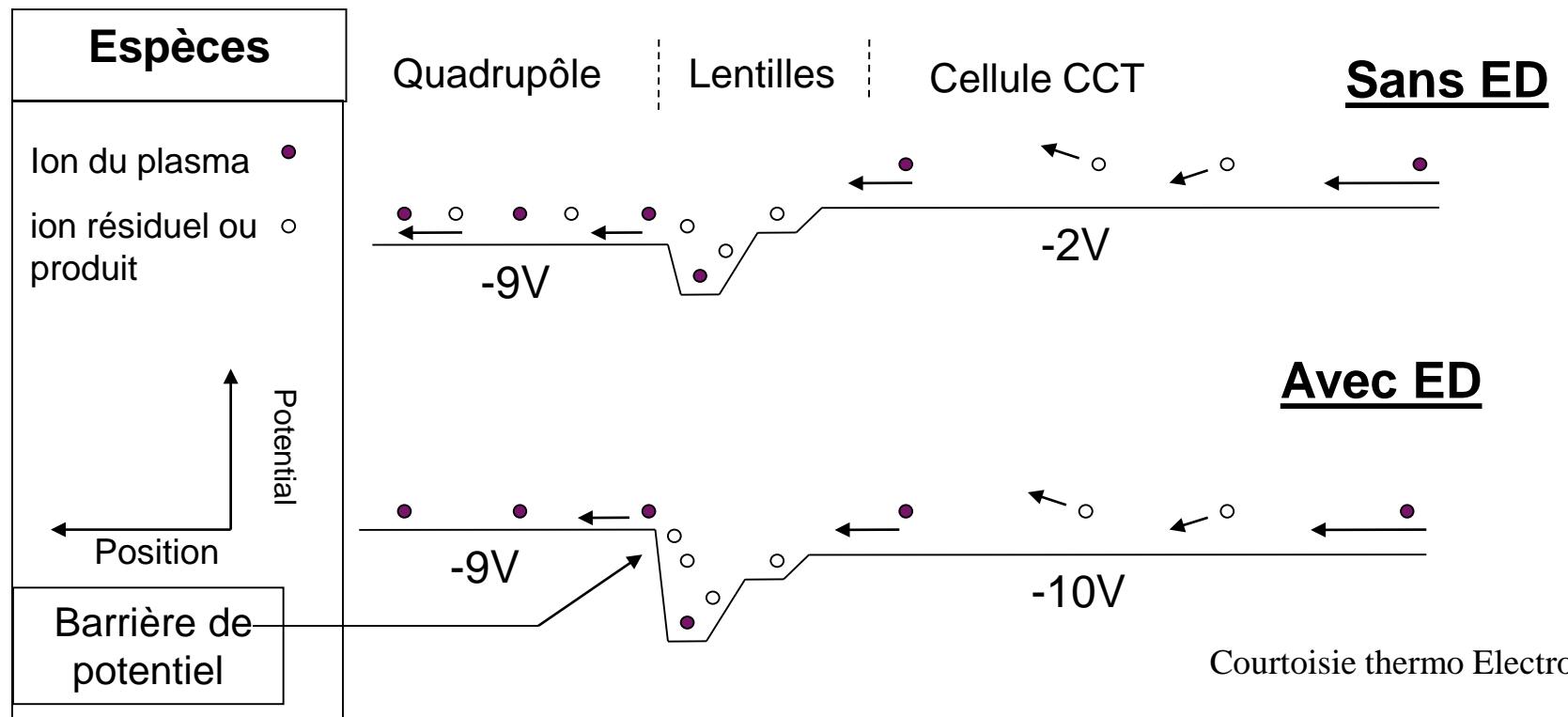
Plasma et chambre d'expansion

Chambre de collisions



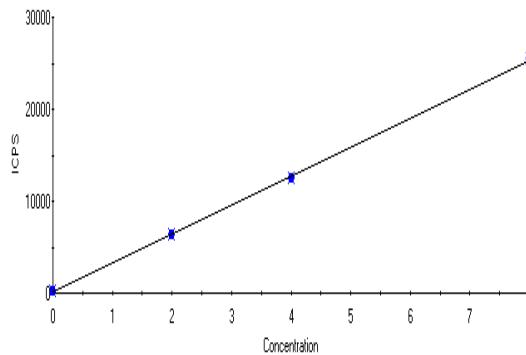
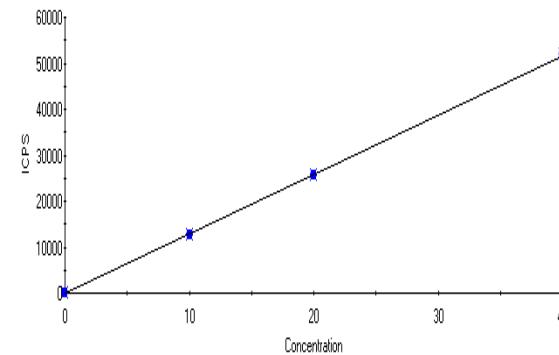
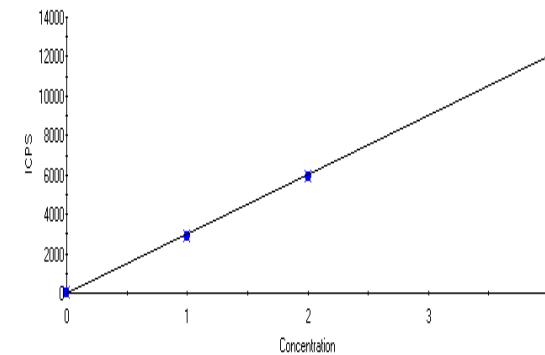
Principe du filtre en énergie -2

- Changer les voltages de la CCT et du Quad permet la discrimination des espèces non désirées par rapport à leur énergie cinétique



Travail en mode standard et CCT dans la même expérience

Courtoisie thermo Electron

52Cr**80Se****111Cd**

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

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

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

Direction
Département
Service