

Criblage non ciblé d'eaux naturelles par spectrométrie de masse ultra-haute résolution

Résumé Le criblage non ciblé de mélanges complexes par spectrométrie de masse ultra-haute résolution (SMUHR) devient progressivement un outil essentiel dans divers domaines applicatifs de la chimie analytique, y compris celui de la surveillance environnementale et de la lutte contre le risque NRBCe. Cet article présente l'apport de la SMUHR au criblage moléculaire et élémentaire d'échantillons complexes que représentent les eaux naturelles. En effet, nous verrons que cette technique, couplée à diverses sources d'ionisation à pression atmosphérique (electrospray ESI, photoionisation APPI, décharge lumineuse LS-APGD) permet désormais de caractériser finement la composition moléculaire des composés organiques (à la fois d'origine biogénique et anthropogénique), ainsi que d'éléments métalliques et radioactifs à partir d'échantillons d'eaux naturelles. Les applications présentées dans cet article illustrent également le fait qu'au-delà du criblage moléculaire, la SMUHR permet dorénavant l'exploration, *via* l'utilisation d'outils de traitement et de visualisation de données novateurs, des processus biotiques et abiotiques responsables des transformations moléculaires dans les eaux naturelles.

Mots-clés Spectrométrie de masse ultrahaute résolution, criblage, toxiques chimiques, matière organique dissoute, diagramme de van Krevelen, défauts de masse de Kendrick.

Abstract Non-targeted screening of natural waters by ultra-high resolution mass spectrometry

Non-targeted screening of complex mixtures using ultra-high resolution mass spectrometry (UHRMS) is gradually becoming an essential tool in a variety of analytical chemistry applications, including environmental monitoring and CBRNe threats. This article presents the contribution of HRMS to the molecular and elemental screening of complex samples such as natural waters. We will see that this technique, coupled with various ionization sources at atmospheric pressure (ESI electrospray, APPI photoionization, LS-APGD glow discharge), can now be used to finely characterize the molecular composition of organic compounds (of both biogenic and anthropogenic origin), as well as metallic and radioactive elements in natural water samples. The applications presented in this article also illustrate the fact that, beyond molecular screening, HRMS now enables the exploration, *via* the use of innovative data processing and visualization tools, of the biotic and abiotic processes responsible for molecular transformations in natural waters.

Keywords Ultrahigh resolution mass spectrometry, screening, chemical toxins, dissolved organic matter, van Krevelen diagram, Kendrick mass defects, uranium, plutonium.

Depuis plusieurs décennies, les risques et menaces NRBCe représentent une préoccupation majeure pour la santé publique et l'environnement. Ces risques représentent un enjeu capital pour nos autorités. En effet, un accident, un acte de sabotage ou de terrorisme pourrait entraîner le rejet de substances toxiques dans l'environnement (par exemple, toxiques organiques ou radiologiques), engendrant par exemple la contamination des réseaux d'eau potable (ex : eaux superficielles ou souterraines) avec des implications potentielles sur la santé de la population. Dans ce contexte, il apparaît ainsi nécessaire de disposer d'outils analytiques permettant le criblage non-ciblé d'échantillons d'eaux naturelles pour l'évaluation de leurs qualités sans *a priori*. Cette approche revêt un intérêt particulier pour examiner de manière approfondie un système dans son ensemble, et permet de visualiser ses changements suite à une modification (ex : une contamination, un traitement chimique...)

Parmi le panel d'instruments analytiques, la spectrométrie de masse est la seule technique analytique capable de fournir des informations détaillées sur la composition chimique élémentaire des molécules à l'état de traces dans un mélange. Depuis quelques années, le couplage de sources d'ionisation à pression atmosphérique (source electrospray ESI, à ionisation chimique APCI ou à photoionisation APPI) à des spectromètres de masse ultrahaute résolution, combiné à des méthodes de retraitement de données innovantes

(diagrammes de van Krevelen, défauts de masse de Kendrick, réseaux de neurones) ouvre de nouvelles voies dans le domaine de l'expertise chimique non-ciblée.

Cet article décrit le criblage moléculaire par spectrométrie de masse ultrahaute résolution. Il aborde les principes fondamentaux, l'instrumentation, ainsi que les outils couramment employés dans notre laboratoire pour l'exploitation et la visualisation des données. De plus, il explore l'application de cette méthodologie dans l'analyse d'échantillons complexes, tels que les eaux naturelles.

La matière organique dissoute des eaux naturelles : un mélange ultra complexe

La matière organique des eaux naturelles (qu'elles soient marines, continentales ou atmosphériques) est composée d'un continuum extrêmement varié d'espèces chimiques présentant diverses propriétés chimiques et masses moléculaires [1-3]. En plus des composés organiques d'origine biogénique (par exemple, des composés issus de la dégradation de matière organique naturelle), il convient d'ajouter les micropolluants (composés organiques synthétiques ou xénobiotiques résultant de l'activité humaine). Par ailleurs, au cours de leur cycle biogéochimique, ces composés subissent une atténuation naturelle d'origine biotique (métabolisme microbien hétérotrophe, etc.) et/ou abiotique (photochimie,

chimie rédox catalysée par les métaux), créant des sous-produits aux caractéristiques physicochimiques inconnus. Cette variabilité intrinsèque rend toute tentative de séparation très complexe. Pour répondre à ce défi, la spectrométrie de masse à ultrahaute résolution (SMUHR), en raison de sa sensibilité et de sa spécificité, est aujourd'hui un des outils privilégiés en chimie analytique pour la caractérisation de ces mélanges ultra complexes.

Criblage moléculaire non ciblé

Contrairement à l'analyse ciblée qui ne concerne que les ions spécifiques des molécules recherchées, le criblage non ciblé en SMUHR est effectué en mode scan total⁽¹⁾. Ces analyses non ciblées présentent un grand intérêt pour l'évaluation de la qualité des eaux naturelles sans *a priori*. Elles permettent notamment la caractérisation moléculaire de la matière organique naturelle dissoute et les micropolluants organiques et, ainsi, la découverte de nouveaux marqueurs de pollution. De plus, l'analyse non ciblée offre la possibilité de mener des études rétrospectives à partir des données acquises. Il est cependant important de prendre en compte plusieurs particularités associées aux analyses non ciblées, telles que la nature qualitative des résultats, une sensibilité généralement plus faible, le besoin d'une expertise avancée, des coûts élevés et une certaine subjectivité dans l'interprétation des données.

Avantage de l'ultrahaute résolution pour l'analyse de mélanges complexes

Pour illustrer l'efficacité de la SMUHR à analyser des mélanges complexes, examinons le spectre de masse (figure 1). Ce spectre comprend 36 espèces isobariques avec des valeurs de rapport masse sur charge (m/z) entre 180,0 et 180,2. Pour distinguer les formules brutes $C_7H_6N_3O_3$ (m/z : 180,0410), $C_9H_8O_4$ (m/z : 180,0422), $C_{10}H_4N_4$ (m/z : 180,0437) et $C_{12}H_6NO$ (m/z : 180,0449), il est essentiel d'avoir un instrument avec une résolution (R_s) d'au moins 1 000 000 à ces rapports m/z . Une résolution maximale de 100 000, comme dans le cas d'une trappe Orbitrap LTQ-XL, ne permet pas de distinguer ces espèces isobariques. Ainsi, la spectrométrie de masse à ultrahaute résolution est cruciale pour identifier avec précision les formules brutes en mesurant leur rapport masse/charge exact. Cette mesure permet de déterminer la formule brute en utilisant les masses atomiques exactes. En mesurant précisément la masse d'un ion (jusqu'à 4 ou 5 décimales après la virgule) et en connaissant avec précision les masses de chaque atome et de leurs isotopes, on peut ainsi déduire une combinaison unique d'atomes (formule brute) correspondant à la masse mesurée.

Pendant longtemps, la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR MS) de Brüker (figure 2A) était privilégiée pour ses performances exceptionnelles en résolution et précision de la masse. Récemment, Thermo a introduit l'Orbitrap Fusion Lumos 1M (figure 2B), une trappe orbitale offrant une analyse à ultrahaute résolution ($R_s = 1\,000\,000$ à $m/z : 200$).

Exploitation et visualisation des données SMUHR

Le criblage non ciblé d'échantillons de matières organiques dissoutes extraites d'eaux naturelles par SMUHR résulte généralement en un spectre de masse complexe contenant

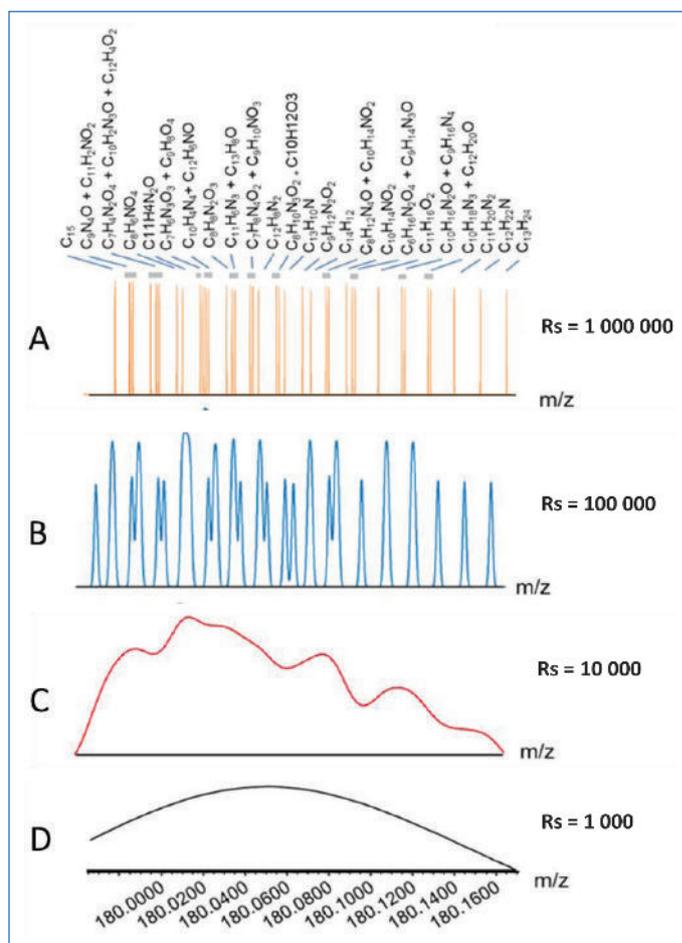


Figure 1 - Spectres de masse simulés entre les rapports m/z 180,0000 et 180,1600 avec la résolution correspondant à : A) un FT-ICR MS ou un Orbitrap Fusion Lumos 1M ; B) un Orbitrap LTQ-XL ; C) un analyseur TOF (pour *time of flight*, temps de vol) ; D) un analyseur simple quadripôle.

plusieurs milliers de pics à des valeurs de m/z comprises entre 100 et 900 (voir spectres, figure 2). Afin d'attribuer des formules élémentaires et d'interpréter les informations biogéochimiques contenues dans ces analyses, plusieurs outils de traitement des données et de visualisation ont été développés.

Attribution des formules brutes aux signaux mesurés

Plusieurs étapes ont été nécessaires afin d'extraire l'information moléculaire à partir des spectres de masse bruts présentés précédemment (figure 2). En effet, une étape de recalibration interne doit être assurée afin d'obtenir la plus haute précision en masse possible afin d'attribuer la bonne composition élémentaire aux signaux mesurés (voir encadré page suivante). Pour la recalibration et l'attribution de la composition élémentaire d'un grand nombre de signaux, il existe de nombreux algorithmes commerciaux ou développés par des laboratoires. Nous pouvons citer, par exemple, Composer de la société Sierra Analytics ou encore Formularity développé par le groupe de Tolic [4]. Ces logiciels permettent d'attribuer certains pics du spectre conformément aux critères définis par l'utilisateur. Ils effectuent des recherches spécifiques sur des séries d'ions, les répertorient en fonction de leur nature et du nombre d'hétéroatomes qu'ils contiennent, ainsi que du nombre d'insaturations ou d'équivalent double-liaison (DBE, *double bond equivalent*).

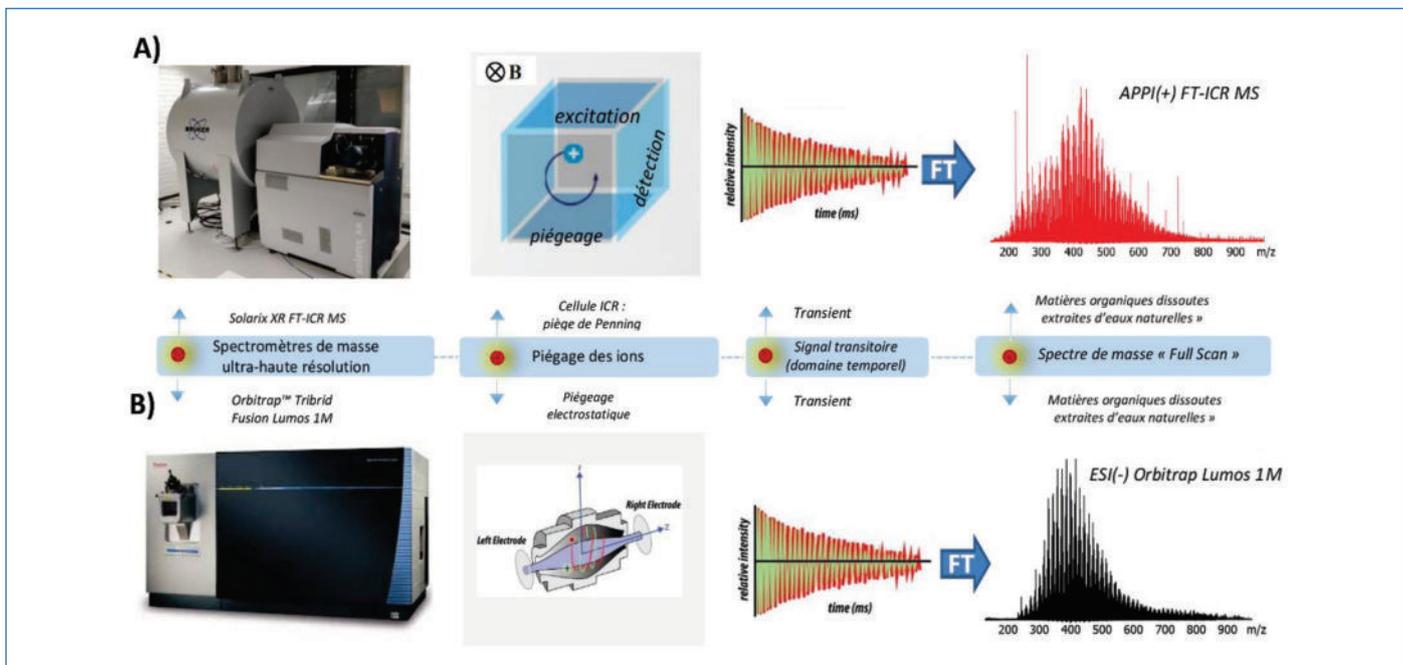
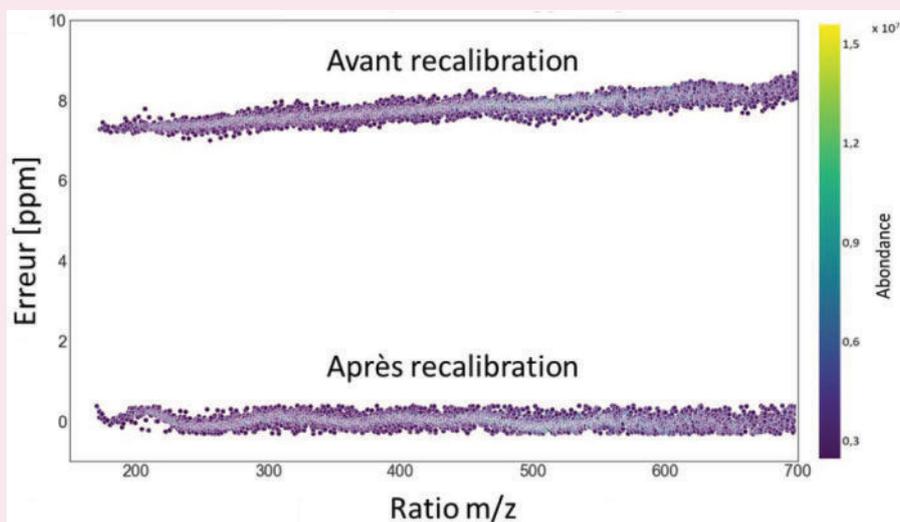


Figure 2 - Schéma comparatif montrant les différents types de piégeage et détection des ions sur deux plateformes de spectrométrie de masse ultra-haute résolution : A) FT-ICR. B) Orbitrap Lumos 1M.

Encadré

La recalibration en masse : une étape essentielle !

La recalibration est une étape cruciale préalable à l'interprétation des spectres de masse. En choisissant judicieusement sur toute la gamme de masse étudiée des composés dont la formule chimique (et donc le rapport m/z), est connue de façon non ambiguë, l'analyste recalcule des rapports m/z pour l'ensemble des signaux du spectre de masse et élimine ainsi l'erreur liée à la mesure. Le graphique ci-dessous illustre parfaitement ce principe : avant recalibration, l'erreur est en moyenne de 7,5 ppm ; après recalibration, l'erreur est centrée autour de 0.



La figure 3A illustre, par exemple, la recherche des formules élémentaires ($C_cH_hN_nO_o$) correspondantes aux m/z 267,10251, 267,12360, 267,13889, 267,16000 et 267,19638 en limitant la recherche à $C_{0-30}H_{0-60}O_{0-15}N_{0-2}$ et aux combinaisons respectant les « sept règles d'or » [5], en prenant en compte une précision de mesure < 1 ppm.

Le diagramme de van Krevelen

Le diagramme de van Krevelen constitue un moyen particulièrement informatif de représenter graphiquement l'ensemble des composés d'un échantillon spécifique. Ce graphique

a été présenté en 1950 comme outil pour analyser les données d'abondance élémentaire globale des échantillons de charbon, en se basant sur le rapport élémentaire de l'hydrogène au carbone (H/C) par rapport à celui de l'oxygène au carbone (O/C). Il était déjà évident en 1950 que la distribution des données sur ces graphiques permettait de distinguer les échantillons provenant de différentes sources. L'application de la SMUHR à l'analyse des mélanges organiques complexes a conduit à l'extension de l'idée de van Krevelen pour distinguer simultanément toutes les compositions élémentaires individuelles. Ils fournissent en effet un outil graphique relativement simple pour visualiser des différences de composition

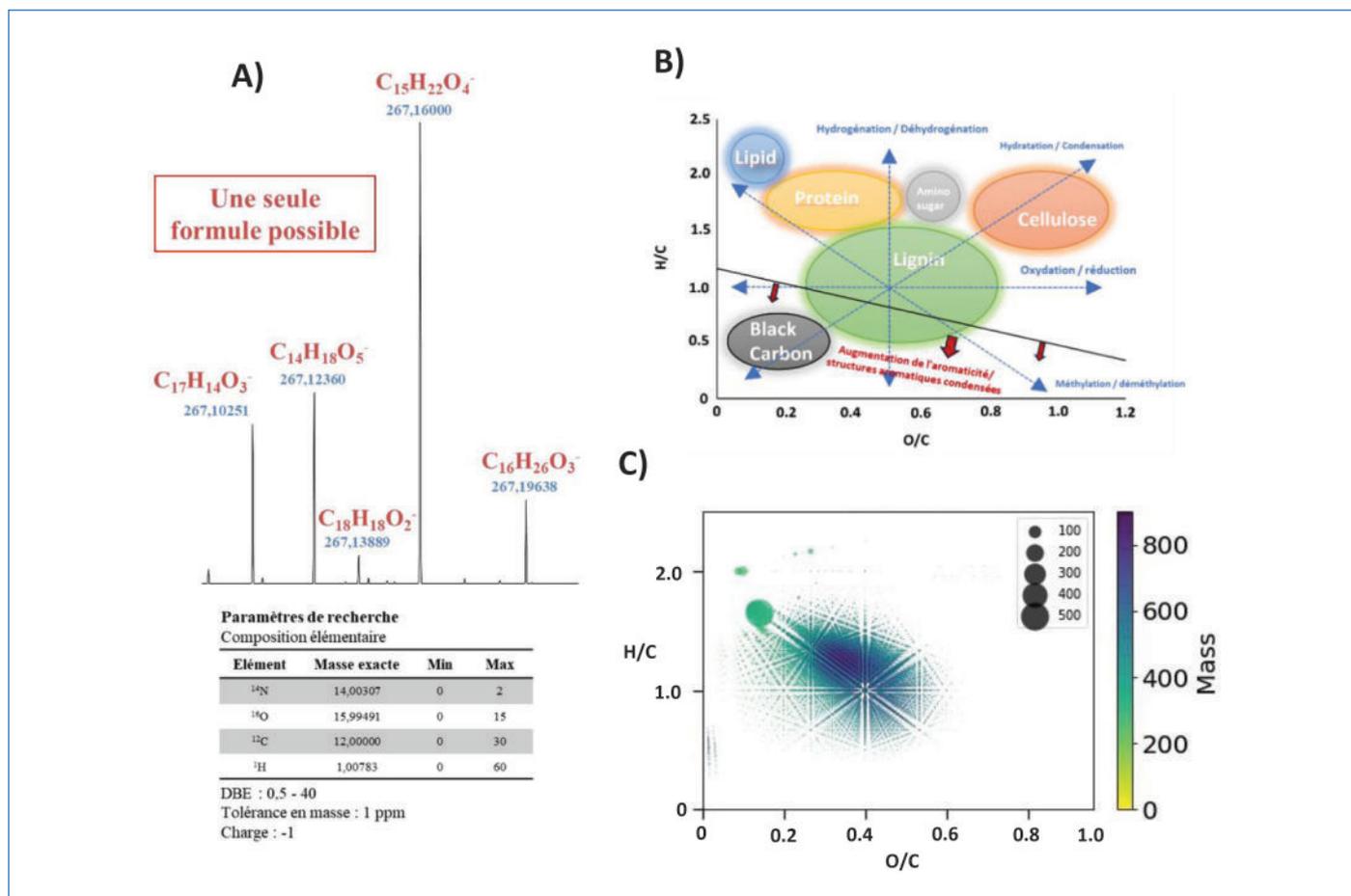


Figure 3 - A) Exemple d'attribution moléculaire de 5 oxyanions ($[C_{17}H_{14}O_3]^-$, $[C_{14}H_{18}O_5]^-$, $[C_{18}H_{18}O_2]^-$, $[C_{15}H_{22}O_4]^-$ et $[C_{16}H_{26}O_3]^-$), limitant la recherche à $C_{0-30}H_{0-60}O_{0-15}N_{0-2}$ et en prenant en compte une précision de mesure < 1 ppm. B) Diagramme de van Krevelen représentant les rapports élémentaires H/C vs O/C et illustrant les régions associées à différentes familles de composés. C) Diagramme de van Krevelen de la matière organique naturelle extraite d'une eau de rivière analysée par ESI(-) SMUHR.

entre des échantillons de nature, d'origine géographique et de traitement différents. Ainsi, la représentation de ce diagramme, appliquée à des milliers de formules élémentaires, permet d'assigner les composés à différentes familles, telles que les lipides, les sucres, les protéines, la lignine, etc. (figure 3B). Le diagramme de van Krevelen (figure 3C) représente l'analyse d'un échantillon de matière organique dissoute extraite d'eau de rivière. L'échantillon a été analysé par un spectromètre de masse de type Orbitrap LUMOS 1M équipé d'une source ESI en mode négatif. Sur la figure, les classes Ox d'hétéroatomes (O_1 , O_2 , O_3 , O_4) sont clairement séparées horizontalement (le rapport O/C distingue les classes qui diffèrent par le nombre d'atomes O) et les différences H/C (dues aux différences de DBE) sont séparées verticalement. Des points alignés, correspondant à des périodicités dans la composition élémentaire tels que plus ou moins H_2 (hydrogénation/déhydrogénation), H_2O (hydratation/condensation), O (oxydation/réduction) et CH_2 (méthylation/déméthylation), peuvent également y être distingués.

Application de l'intelligence artificielle à l'exploitation de données SMUHR

Grâce à la précision remarquable des analyses SMUHR (moins de 1 ppm), les formules moléculaires des échantillons permettent de déduire des relations entre les composés détectés et de construire des réseaux biogéochimiques. Cette approche est complémentaire des diagrammes de van Krevelen, où certaines transformations sont visibles. Par cette approche,

toutes les réactions connues, qu'elles soient abiotiques ou biotiques [6,7] sont répertoriées dans des « réseaux de différences de masse » (MDiN, *mass difference network*). Les MDiN sont construits en utilisant les valeurs m/z des échantillons comme nœuds, et les liens entre ces nœuds sont définis par une liste d'écarts de masse communs, chaque écart représentant une réaction biogéochimique (figure 4).

Ainsi, à l'aide du pipeline « MetaboDirect » [7] (outil à code source ouvert destiné à explorer et analyser la chimiodiversité des données SMUHR), les écarts entre les valeurs m/z de tous les pics présents dans un spectre SMUHR sont comparés à une liste de masses prédéfinies, également connues sous le nom de « clés de transformation biochimique », avec une tolérance maximale de 1 ppm [3]. Ainsi, comme indiqué figure 4A, une différence de masse ($\Delta m/z$) de 14,01565 uma représente une transformation de type « méthylation », indiquant un changement absolu de CH_2 après la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe CH_3 , tandis qu'un $\Delta m/z$ de 15,99491 uma représente une hydroxylation, signifiant un changement absolu de O après la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe OH [5]. Par conséquent, les MDiN permettent une analyse approfondie des relations biogéochimiques dans les spectres SMUHR de la matière organique dissoute, fournissant des informations essentielles sur sa diversité chimique et les réactions microbiennes/abiotiques qui l'ont formée [3]. De ce fait, les nœuds du réseau moléculaire (figure 4B) sont colorés selon leur catégorisation en fonction des ratios H/C et O/C, incluant des composés comme les acides aminés, la lignine, les tanins, les glucides, les lipides, les hydrocarbures insaturés,

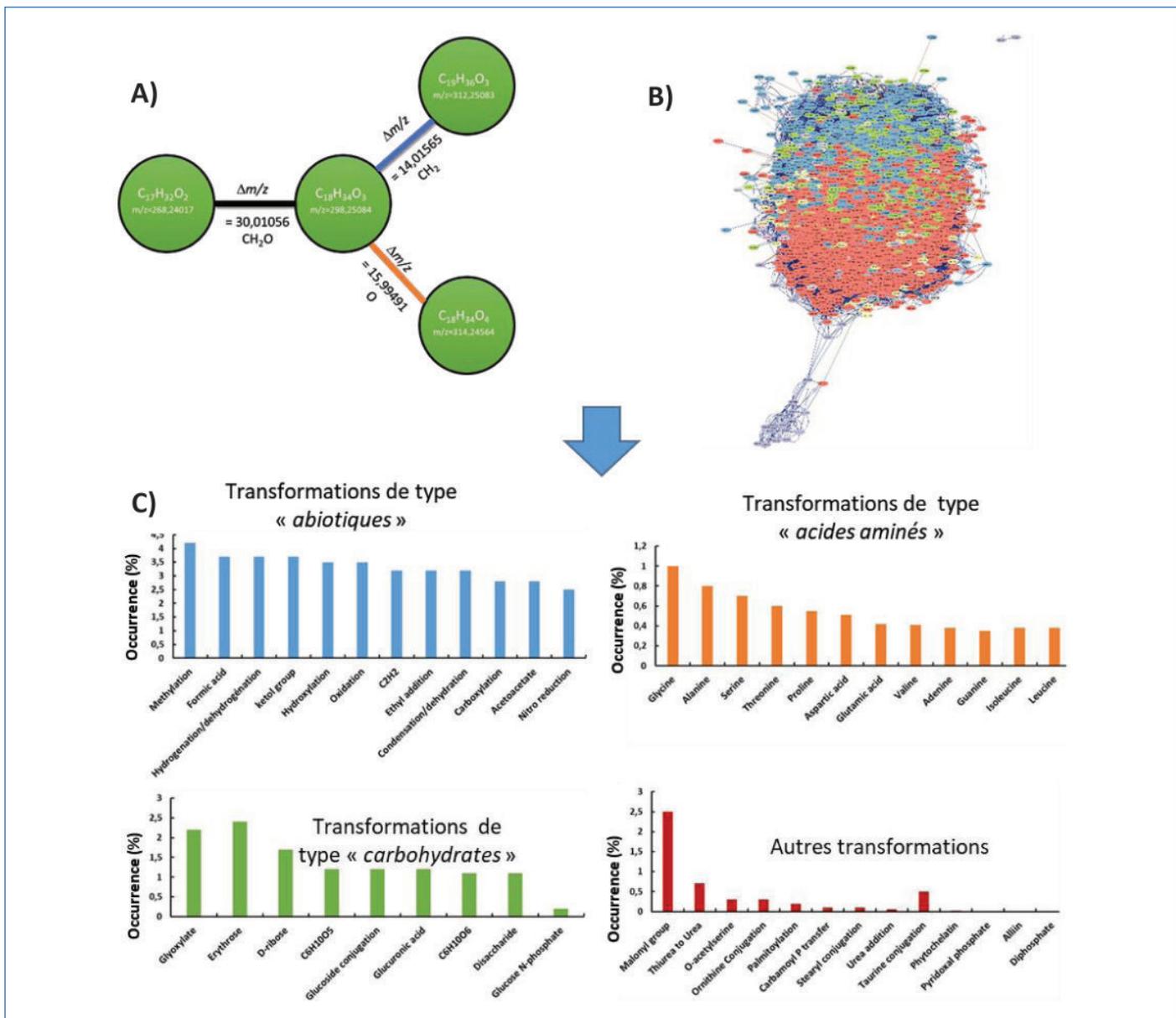


Figure 4 - A) Illustration d'un nœud de « réseau de différence de masse » comprenant trois transformations chimiques (CH_2O , O ou CH_2). B) Réseau moléculaire des transformations chimiques, le code couleur est lié aux rapports H/C et O/C. C) Proportion des transformations rangées par fréquence d'apparition pour les transformations de type « abiotiques » (bleu), « acides aminés » (orange), « carbohydrates » (vert) et autres (rouge) [3].

les hydrocarbures condensés, les protéines, etc. et les transformations biogéochimiques sont classées en fonction de leur occurrence (en %, voir figure 4C).

Les défauts de masse de Kendrick

Le retraitement de données issues du criblage non ciblé d'eaux naturelles permet de détecter des composés organiques synthétiques ou xénobiotiques liés à l'activité humaine, ainsi que des pollutions accidentelles ou diffuses provenant de rejets urbains et industriels. La figure 5A illustre le spectre UHR correspondant à l'analyse d'une eau souterraine (analyse par ESI - Orbitrap Fusion Lumos 1M d'un échantillon d'eau souterraine prélevé dans l'environnement proche d'un site de formation à l'utilisation d'extincteurs), mettant en évidence des anions déprotonés de composés anthropogéniques alkyl perfluorés au sein d'un mélange complexe de matières organiques naturelles. Une simple représentation graphique des défauts de masse (différence entre la masse exacte et la masse nominale) en fonction des masses

nominales de chaque composé donne une empreinte moléculaire de l'échantillon et permet de séparer la composante naturelle de la composante perfluorée (figure 5B). L'utilisation des défauts de masse de Kendrick (KMD) simplifie également le traitement des données issues de mélanges complexes analysés par SMUHR, offrant une visualisation améliorée des caractéristiques structurales des composés de l'échantillon. En effet, Kendrick et son équipe ont observé qu'en convertissant l'échelle de masse de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) (où $C = 12,000$ Da) en une échelle où $CH_2 = 14,000$ Da, il devenait possible d'identifier rapidement les ions organiques appartenant à une série homologue grâce à leur défaut de masse commun. Cette approche est particulièrement pertinente pour l'analyse de mélanges complexes, notamment en présence de motifs communs tels que CH_2 ou d'unités répétitives comme CF_2 dans le cas des composés alkyl perfluorés. Les défauts de masse de Kendrick normalisés par le motif CF_2 pour 22 familles de composés PFAS sont présentés figure 6, soulignant les séries homologues alkyl perfluorées ayant un défaut de masse de Kendrick commun.

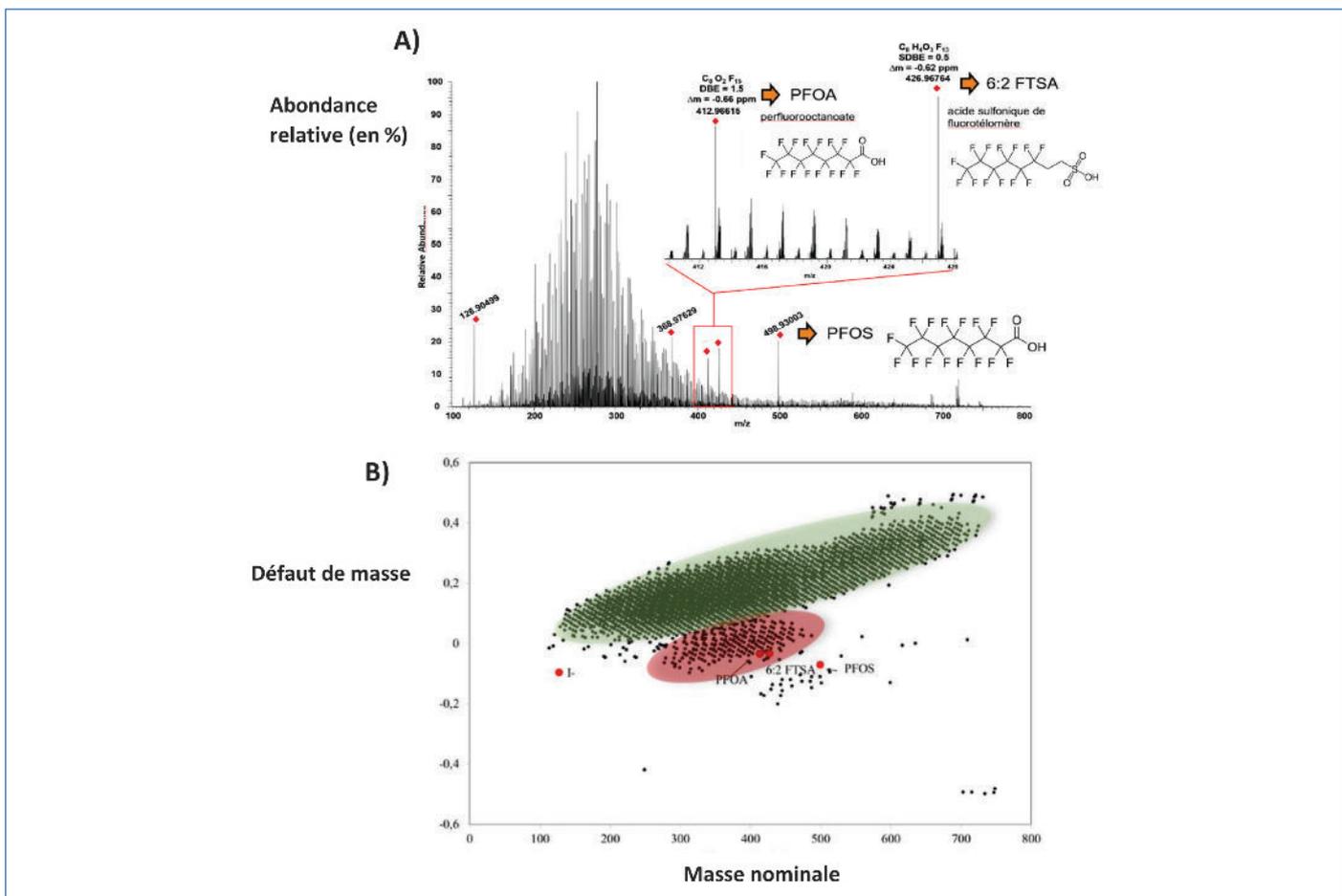


Figure 5 - A) Spectre de masse UHR d'un échantillon d'eau souterraine collecté dans l'environnement proche d'un site de formation à l'utilisation d'extincteurs. Le mélange contient des matières organiques naturelles et des composés alkyl perfluorés (par exemple, PFOA, 6:2 FTSA et PFOS). B) Défaut de masse des composés en fonction de leur masse nominale – la plupart des composés alkyl fluorés (ellipse rouge) ont un défaut de masse négatif contrairement à la matière organique naturelle (ellipse verte) qui présente un défaut de masse positif.

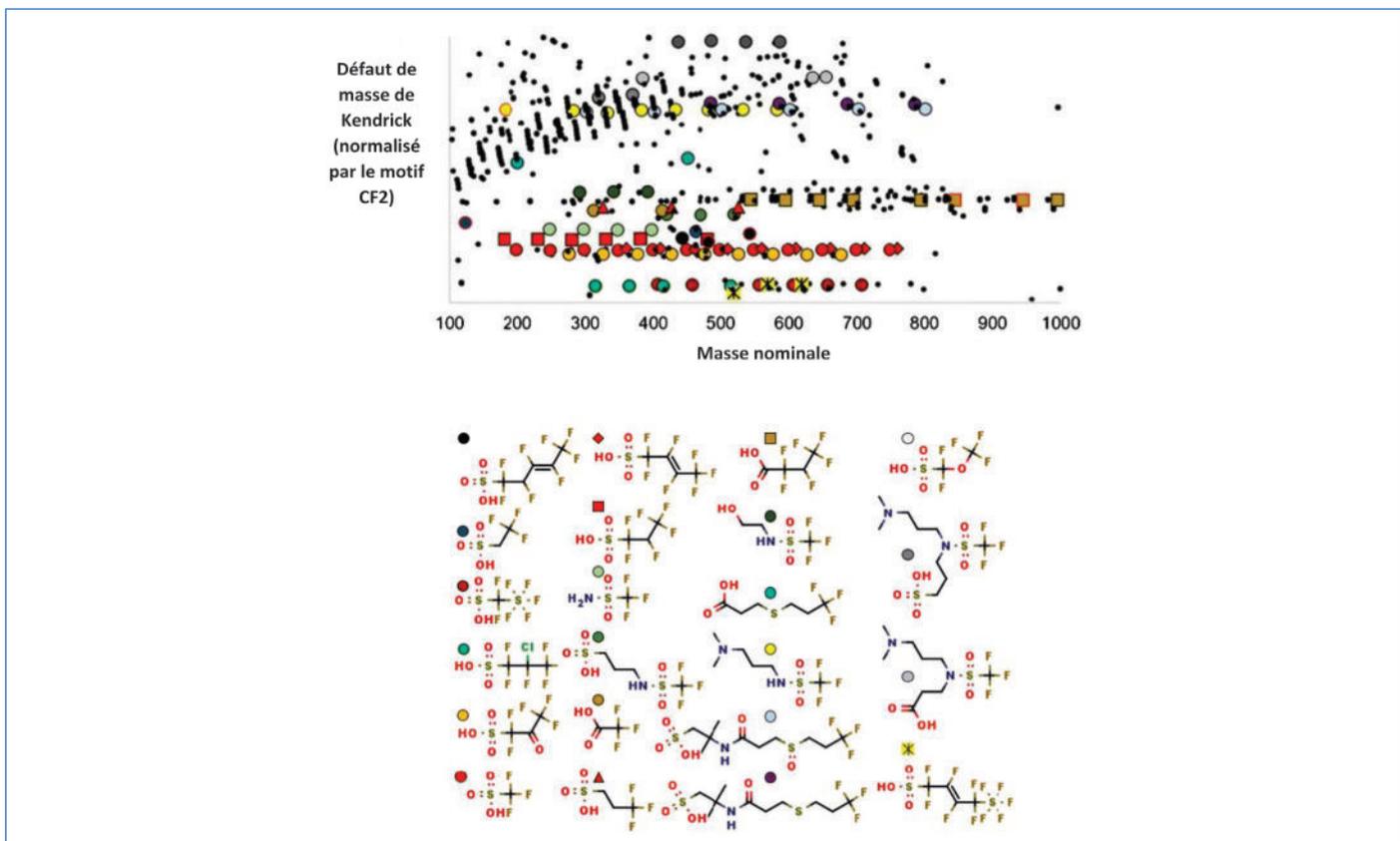


Figure 6 - Défauts de masse de Kendrick normalisés par le motif « CF_2 » en fonction de la masse nominal des composés. Les séries homologues de divers types de substances per et polyfluoroalkylées (PFAS) séparées par le motif « CF_2 » apparaissent sur les lignes horizontales. Adapté de [8] avec permission.

Application du criblage par SMUHR à la surveillance radiologique d'eaux naturelles

Le développement récent d'une source d'ionisation par décharge lumineuse à pression atmosphérique par échantillonnage de liquides (LS APGD, *liquid sampling atmospheric pressure glow discharge*) et son intégration à un spectromètre de masse Orbitrap par le groupe de Kenneth Marcus à

l'université de Clemson permet désormais de combiner les analyses à la fois moléculaires et élémentaires (CAM, *combined atomic and molecular*) sur une même plateforme analytique [9]. Ce couplage ouvre la voie au criblage d'éléments inorganiques (*figure 7A*) et d'éléments radioactifs (par exemple uranium, plutonium, voir *figure 7B*), voire même de déterminer le rapport isotopique (par exemple $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) à partir de solutions aqueuses telles que des eaux naturelles.

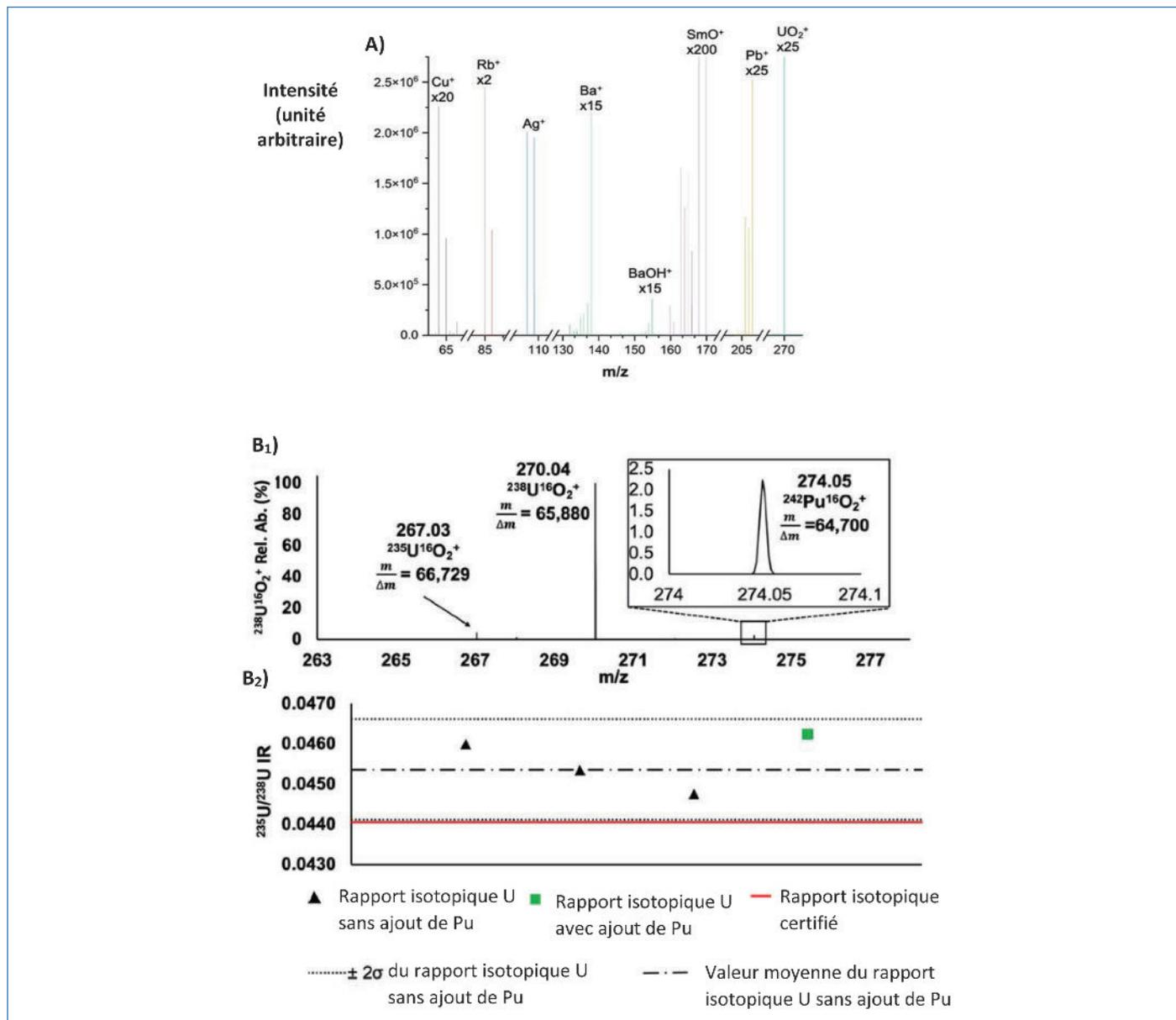


Figure 7 - A) Spectre de masse LS-APGD Orbitrap Q-exacte Focus d'un mélange d'éléments inorganiques à une concentration de 500 ng.mL^{-1} [9].

B1) Spectre de masse correspondant à l'analyse d'un mélange d'uranium (50 ng.mL^{-1}) et de plutonium (1 ng.mL^{-1}).

B2) Calcul du rapport isotopique de la solution d'uranium avec et sans plutonium à partir de l'analyse par LS-APGD Orbitrap [11]. Adapté de [10] et [11] avec permission.

Un réseau de laboratoires français spécialisés en spectrométrie de masse ultra-haute résolution

Du fait du coût relativement élevé d'achat d'un spectromètre de masse FT-ICR, un nombre limité de laboratoires en France et en Europe sont équipés de cette technique. Certains de ces laboratoires sont organisés en réseaux. Ainsi, les équipes françaises ayant une expérience dans le domaine de la FT-ICR et disposant d'appareillages de génération récente (champ magnétique de 7 à 12 Teslas) mettent à la disposition de la communauté française et internationale une part du temps d'expérience disponible ainsi que les compétences et savoir-faire nécessaires à la réalisation et à l'exploitation des expériences *via* une procédure d'appel d'offre permanente permettant ainsi aux chercheurs de soumettre leurs projets⁽²⁾.



Criblage et perspectives

Au-delà des principes fondamentaux de l'analyse par spectrométrie de masse ultrahaute résolution, ces méthodes analytiques révèlent non seulement tout leur intérêt pour le criblage non-ciblé d'échantillons d'eaux naturelles appliquées à la gestion d'un risque NRBCe, mais également l'exploration, via l'utilisation des applications de traitement et de visualisation de données novatrices, des processus biotiques et abiotiques responsables des transformations moléculaires dans les eaux naturelles.

(1) Mode scan total : ce mode permet d'explorer une large gamme de valeurs de rapports de masse sur charge m/z pour acquérir le maximum d'informations utiles à l'identification des molécules d'un échantillon.

(2) www.infranalytics.fr

[1] A. Bianco, M. Vaitilingom, N. Chaumerliac, L. Deguillaume, M.C. Bridoux, Molecular characterization of cloud water samples collected at the puy de Dôme (France) by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(18), p. 10275-85.

[2] E. Maria, P. Crançon, G. Lespes, M.C. Bridoux, Spatial variation in the molecular composition of dissolved organic matter from the Podzol soils of a temperate pine forest, *ACS Earth Space Chem.*, **2019**, 3(8), p. 1685-96.

[3] M.C. Bridoux, G. Gaiffe, P. Pacholski, S. Cangemi, G. Vinci, R. Spaccini, S. Schramm, Concealed by darkness: Combination of NMR and HRMS reveal the molecular nature of dissolved organic matter in fractured-rock groundwater and connected surface waters, *Water Res.*, **2023**, 243, 120392.

[4] E. Tolic *et al.*, Formularity: software for automated formula assignment of natural and other organic matter from ultrahigh-resolution mass spectra, *Anal. Chem.*, **2017**, 89(23), p. 12659-65.

[5] T. Kind, O. Fiehn, Seven golden rules for heuristic filtering of molecular formulas obtained by accurate mass spectrometry, *BMC Bioinf.*, **2007**, 8, p. 105.

[6] R. Breitling, S. Ritchie, D. Goodenow, M.L. Stewart, M.P. Barrett, Ab initio prediction of metabolic network using Fourier transform mass spectrometry data, *Metabolomics*, **2006**, 2(3), p. 155-164.

[7] C. Ayala-Ortiz *et al.*, Metabodirect: an analytical pipeline for the processing of FT-ICR MS-based metabolomic data. *Microbiome*, **2023**, 11, p. 1-14.

[8] J.P. Koelmel *et al.*, Toward comprehensive per- and polyfluoroalkyl substances annotation using FluoroMatch software and intelligent high-resolution tandem mass spectrometry acquisition, *Anal. Chem.*, **2020**, 92(16), p. 11186-94.

[9] E.D. Hoegg *et al.*, Isotope ratio characteristics and sensitivity for uranium determinations using a liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge ion source coupled to an Orbitrap mass analyzer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31, p. 2355-62.

[10] K.R. Marcus, E.D. Hoegg, K.A. Hall, T.J. Williams, D.W. Koppenaal, Combined atomic and molecular (CAM) ionization with the liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge microplasma, *Mass Spec. Rev.*, **2021**, 42, p. 652-673.

[11] J.V. Goodwin, B.T. Manard, B.W. Ticknor, P. Cable-Dunlap, R.K. Marcus, Initial characterization and optimization of the liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge ionization source coupled to an Orbitrap mass spectrometer for the determination of plutonium, *Anal. Chem.*, **2023**, 95, p. 12131-38.

Charlotte BRUN, post-doctorante, **Gabriel GAIFFE**, ingénieur de recherche, et **Maxime BRIDOUX***, directeur de recherche.

CEA/DAM Île-de-France, Bruyères-le-Châtel.

* maxime.bridoux@cea.fr

9th EuChemS CHEMISTRY CONGRESS Dublin, Ireland 7-11 July 2024

CHEMISTRY: ADDRESSING CURRENT AND FUTURE GLOBAL CHALLENGES

ECC-9 Congress Programme Themes

Advances in Synthetic Organic Chemistry	Education, History, Cultural Heritage, and Ethics in Chemistry
Catalysis	Nanochemistry/ Materials
Physical, Analytical and Computational Chemistry	Energy, Environment and Sustainability
Chemistry Meets Biology for Health	Supramolecular Chemistry

ECC-9 World-Leading Plenary Speakers

 Professor Dame Clare P. Grey	 Professor Odile Eisenstein	 Professor Véronique Gouverneur	 Professor Frances H. Arnold
 Professor Sir David W. C. MacMillan	 Professor Sir J. Fraser Stoddart	 Professor Omar M. Yaghi	 Professor Brigitte Van Tiggelen

EuChemS
European Chemical Society

www.euchems2024.org