

Spectrométrie de masse



Simadzu GCMS QP2010

Introduction

- La spectrométrie de masse est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la **masse moléculaire** d'une substance ainsi que d'obtenir des **données structurales**.
- La spectrométrie de masse permet actuellement d'étudier des macromolécules (PM > 100.000), dont il est possible de déterminer le PM à une unité près !
- Toutes les techniques de spectrométrie de masse font appel non aux espèces moléculaires en tant que telles mais aux **entités ioniques** qui en proviennent.
- Ces procédés reposent sur les déplacements de particules chargées dans des champs électromagnétiques: nécessité d'une étape préalable d'**ionisation** de l'échantillon.

- 
- ✓ La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physico-chimique permettant de **détecter**, d'**identifier** et de **quantifier** des molécules d'intérêt par mesure de leur **masse**.
 - ✓ Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport **masse/charge (m/z)**.
 - ✓ De plus, la spectrométrie de masse permet de caractériser la structure chimique des molécules en les **fragmentant**.

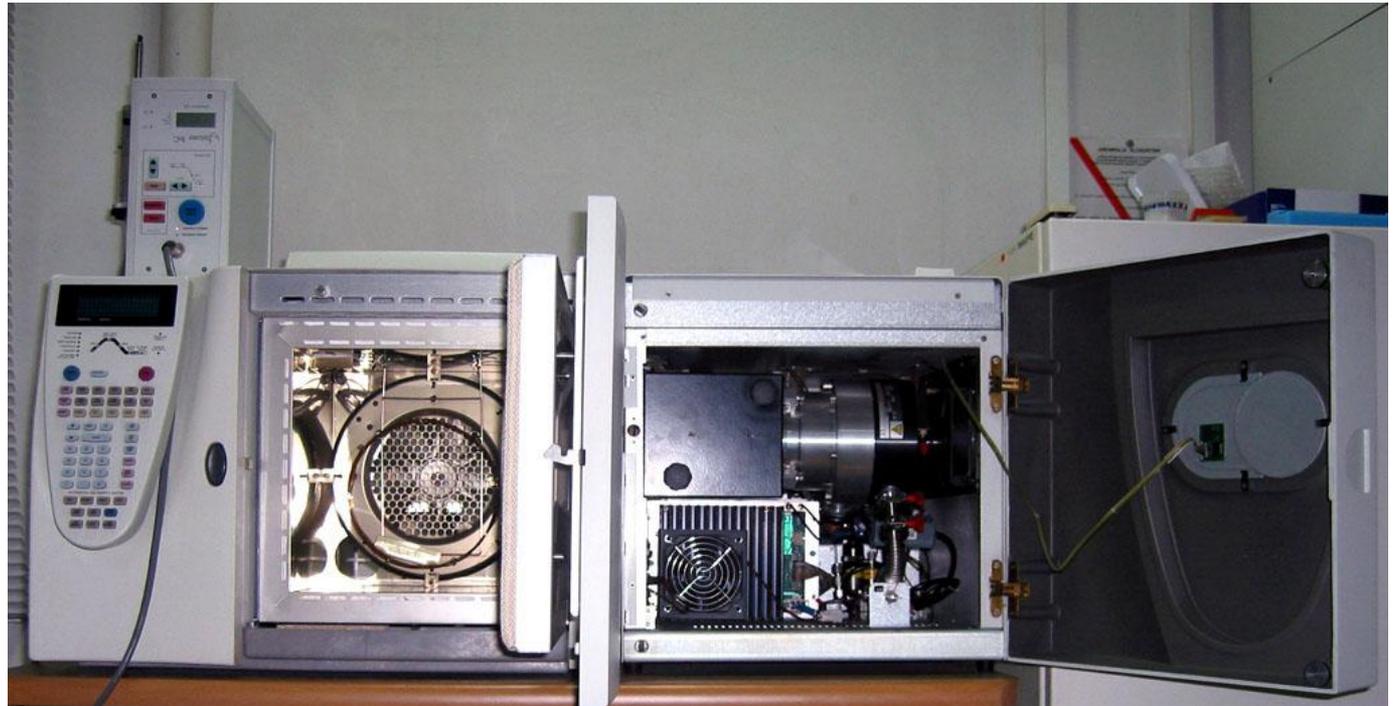
Appareillage

- Un spectromètre de masse se compose de trois parties distinctes:

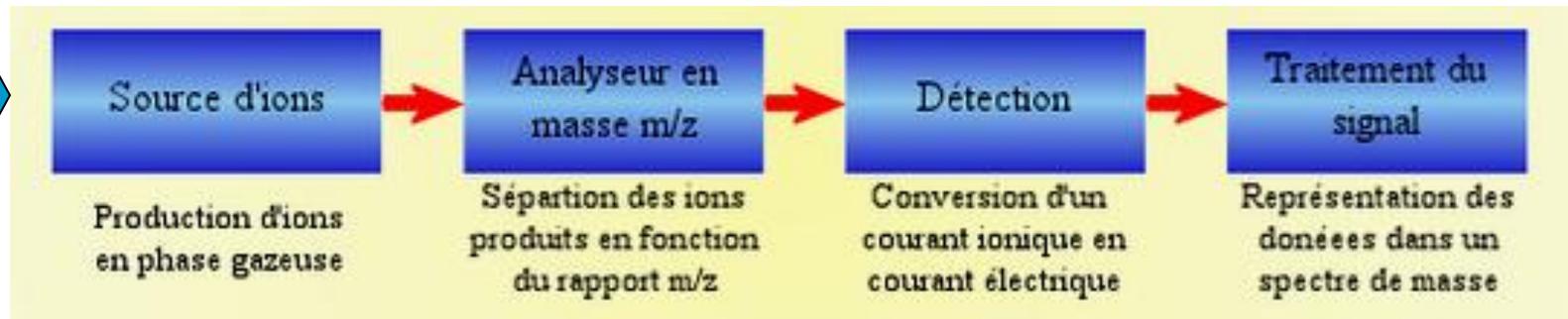
➔ **Une source d'ions:** enceinte au sein de laquelle sont formés les ions à partir de l'échantillon vaporisé.

➔ **Un analyseur:** mesure pour chaque espèce ionique, issue de la source d'ions, le rapport entre sa masse (m) et sa charge (q). Conventionnellement on utilise la valeur absolue du nombre de charge (z) au lieu de la charge (q). On attribue donc une valeur m/z caractéristique qui s'exprime en « Thomson » (Th).

➔ **Un détecteur:** mesure, en fonction des différentes valeurs de m/z , l'intensité de signal (I) qui leur correspond.



GC



1

2

3

4

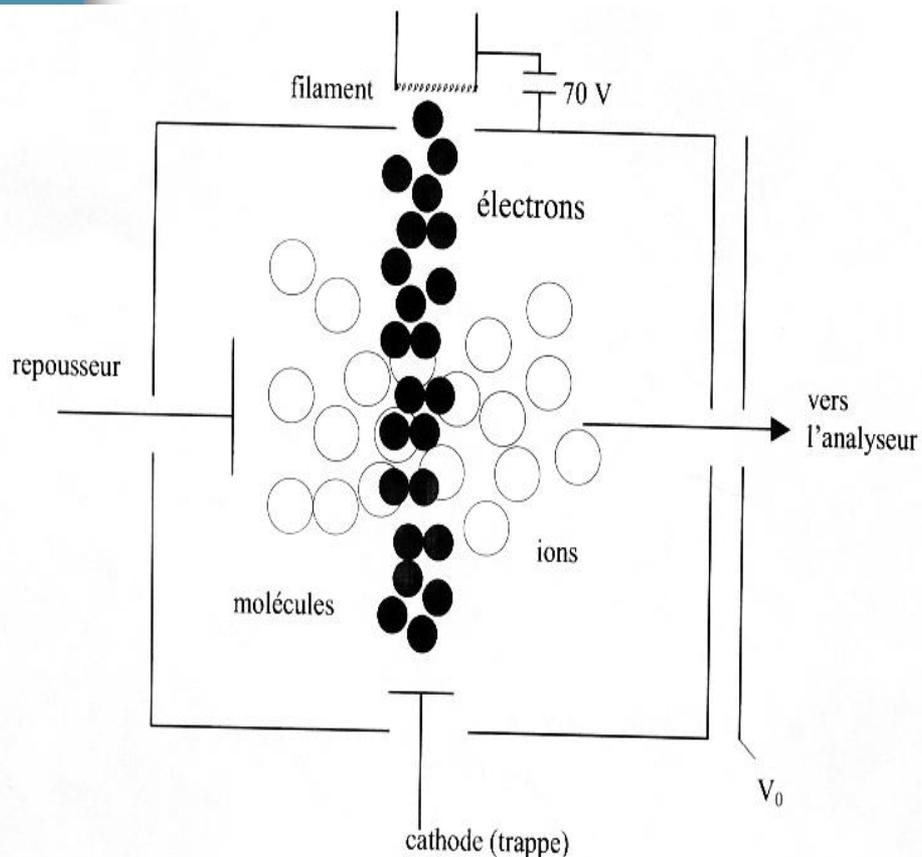
Méthodes d'ionisation

- De nombreuses techniques d'ionisation existe, la plus répandue reste **l'ionisation électronique**
- L'ionisation est réalisée dans une chambre d'ionisation où règne un vide de 10^{-9} à 10^{-7} Torr.
- Un faisceau d'électrons est utilisé pour l'ionisation, et la collision soit éjecte un électron de la molécule, donnant une espèce M^+ ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$), soit la casse en fragments caractéristiques. Selon l'énergie utilisée pour accélérer les électrons, il y aura plus ou moins de fragmentation $AB + e^- \rightarrow A^+ + B^0 + 2e^-$.



La notion $M^{+\bullet}$ signifie qu'il s'agit de la molécule entière (après perte d'un électron), qu'elle est chargée positivement (+) et qu'elle comporte un électron non apparié (\bullet), on parle alors de l'ion moléculaire. Dans la pratique, on omet souvent l'électron non apparié et on écrit directement M^+ .

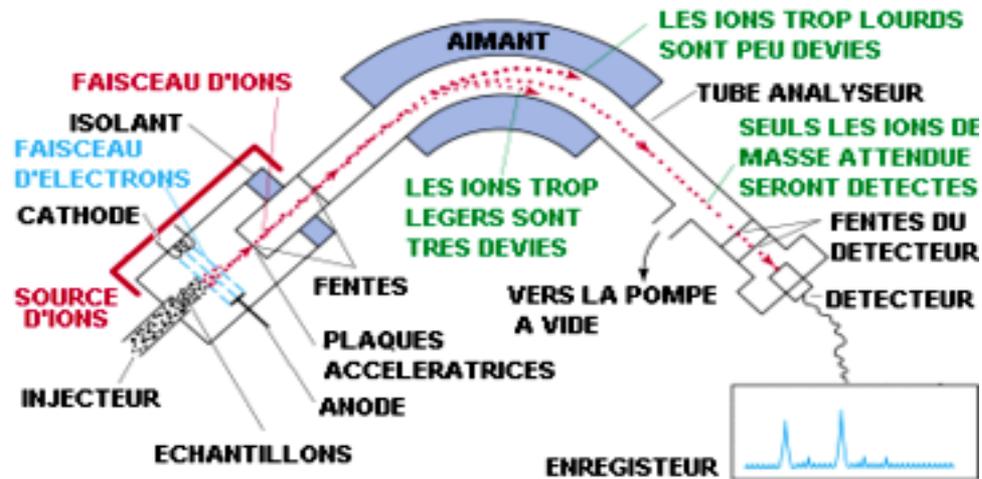
- Un filament porté à haute température (2000°C) par passage d'un courant émet des électrons qui peuvent être accélérés par une certaine différence de potentiel. L'énergie cinétique des électrons est de 70 eV .



Les électrons, après avoir traversé le volume de la source sont captés par une cathode (trappe) alors que les ions formés par impact des électrons avec les espèces moléculaires sont expulsés de la source par un repousseur. Ils sont ensuite accélérés à l'interface de la source et de l'analyseur par une différence de potentiel V_0 .

- 
- **Dans la source, l'ion formé possède une certaine énergie due au processus d'ionisation: c'est l'énergie interne qui peut donner lieu aux diverses réactions de fragmentation.**
 - **Ces fragmentations donnent lieu à différents processus: ruptures simples ou réarrangements.**
 - **Lorsque l'énergie interne est assez importante, les ruptures simples peuvent être très abondantes alors qu'à un niveau plus faible, les ruptures avec réarrangement peuvent dominer le spectre.**

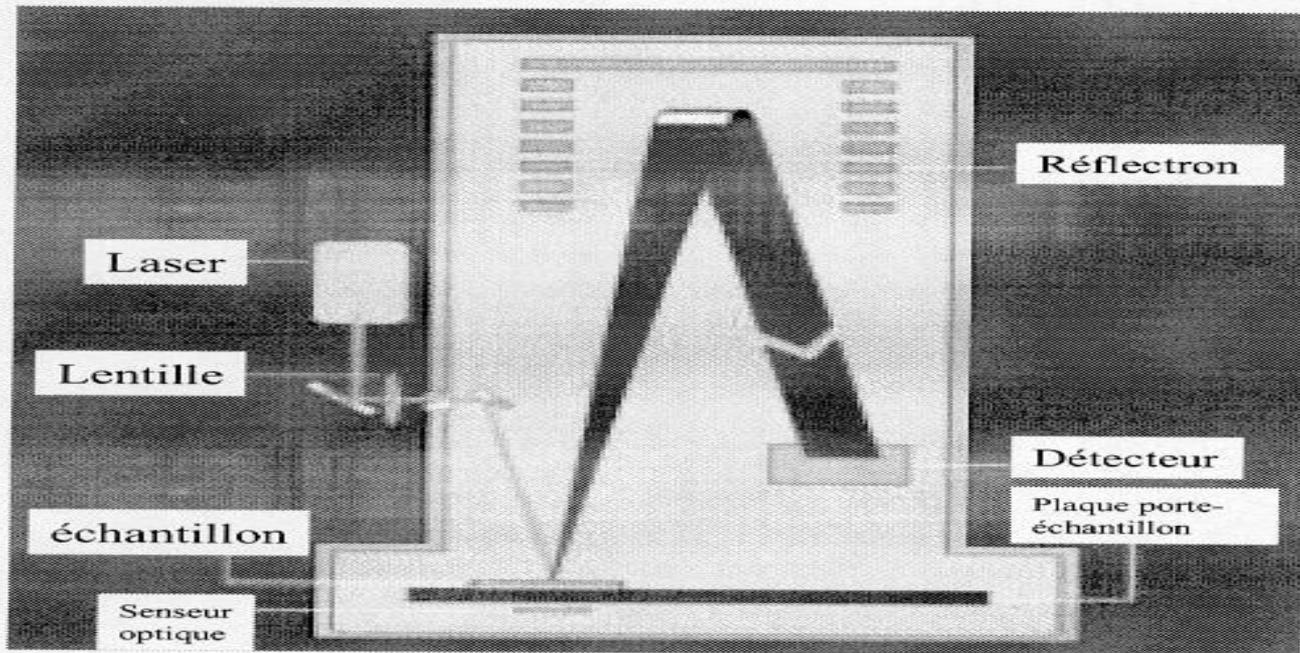
Analyseurs de masse



- Quelque que soit la méthode d'ionisation utilisé, c'est un ensemble d'ions de masses, voire de charges, différentes qui est produit dans la source.
- Analyse du faisceau ionique consiste à séparer les ions les uns des autres selon leur rapport m/z .
- L'information primordiale apportée par la spectrométrie de masse, découle de l'analyse d'un phénomène: la déviation de ces ions par des champs électromagnétiques.

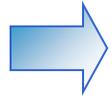
Analyseur à temps de vol (Time of flight)

- Après l'accélération V_0 , les ions "volent" le temps que mettent les ions à franchir une distance fixe. Le temps final correspond à l'arrivée sur le détecteur, le temps initial t_0 étant déterminé de manière différente selon les appareils et le mode d'ionisation.

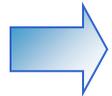


Représentation schématique d'un analyseur à temps de vol (d'après Micromass, Manchester, UK)

Le collecteur d'ions



Tubes en forme de corne placés sous haute tension (1 à 3 kV) qui ont pour effet d'agir comme multiplicateur d'électrons.

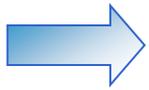


Un ion entrant dans le collecteur va être responsable de l'émission secondaire de plusieurs électrons. Ce phénomène, en cascade, va donner un courant d'électron qui sera détecté à la sortie du collecteur.

Le système de traitement des données



Pilotage du SM par un ordinateur.



Opérations Principales:

a/ Réglage et calibrage du SM,

b/ Acquisition et stockage des données,

c/ Traitement des données et recherche dans les banques de spectres.



ANALYSE D'UN SPECTRE DE MASSE

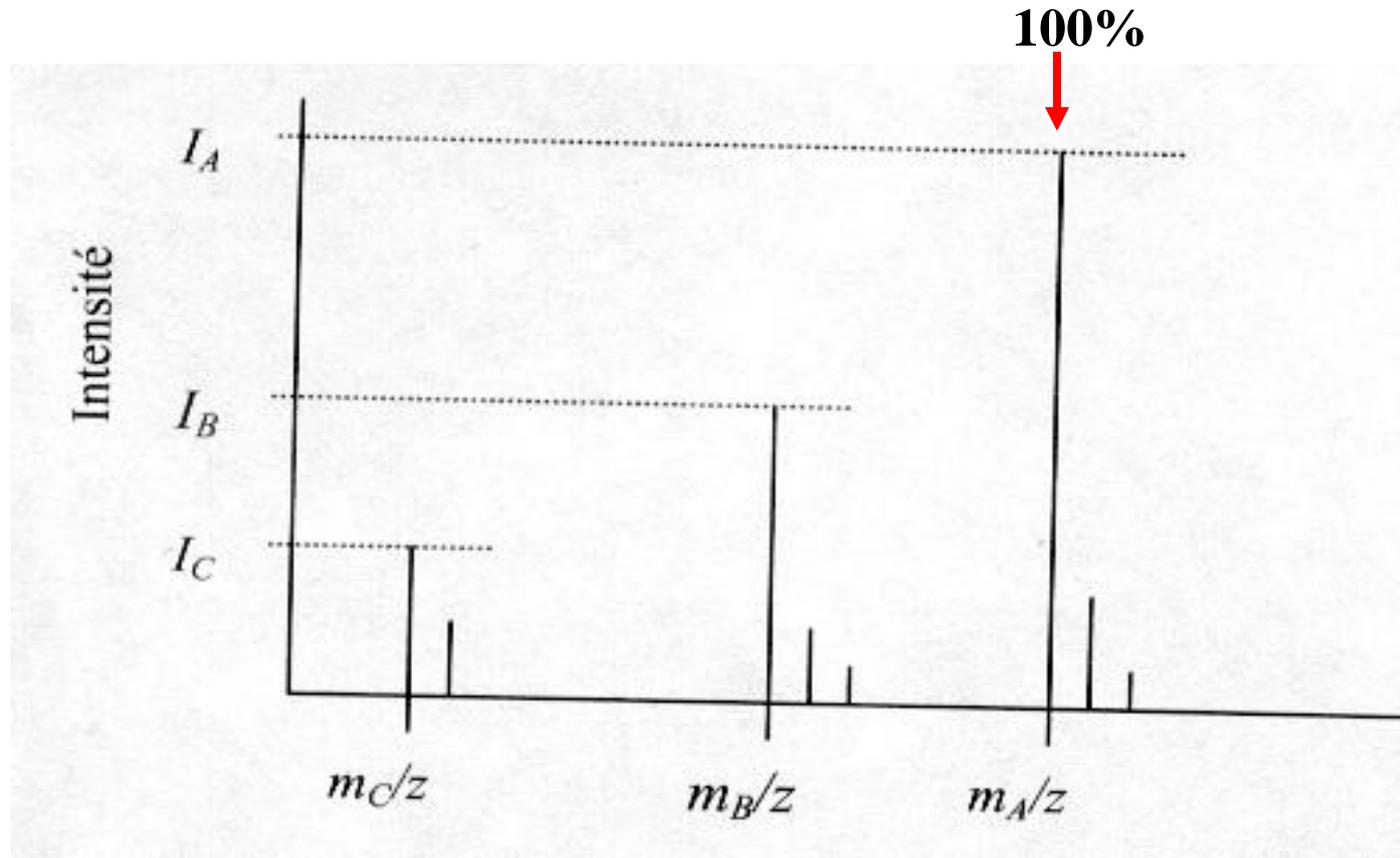
Les modes de fragmentations dépendent des groupements fonctionnels de la molécule.

Deux étapes

1/ Exploitation de l'ion moléculaire :
masse moléculaire, isotopes, masse exacte...

2/ Exploitation des ions fragments :
détermination de la structure de la molécule.

- Les valeurs d'intensité sont souvent indiquées par référence au pic « de base » auquel est attribué l'intensité relative 100%.



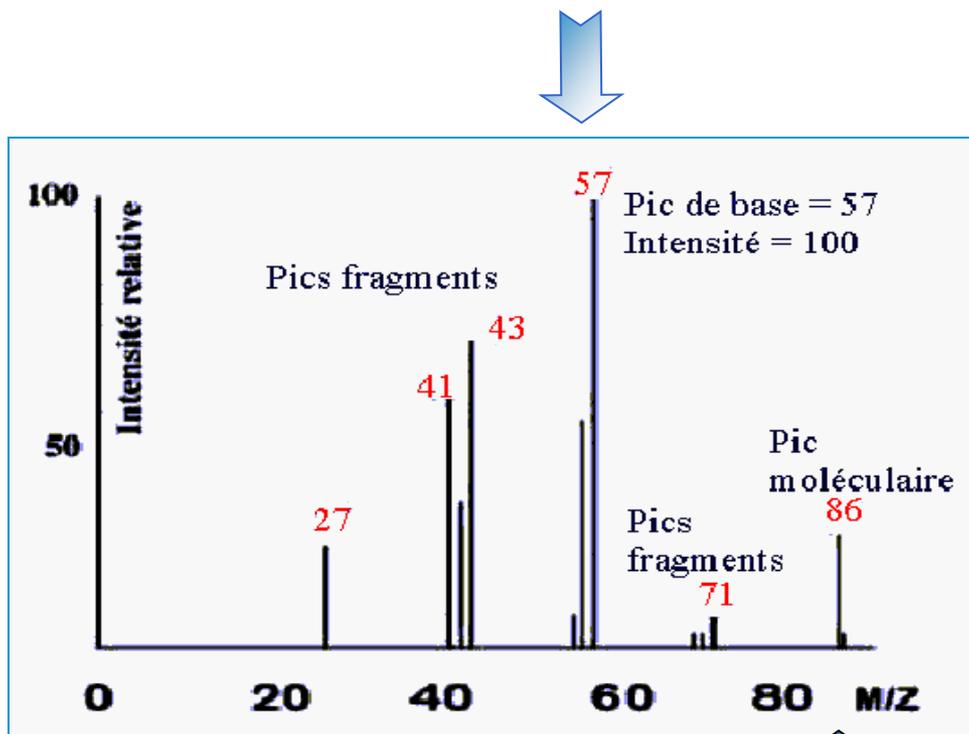


➤ Le pic de base sur lequel est normalisée l'intensité de tous les autres pics correspond à la formation du fragment le plus probable donc le plus facile à former lors de l'ionisation de la molécule.

➤ Donc l'identification de ce pic est très importante.

SPECTRE DE MASSE

a - Le pic de base : Pic le plus intense du spectre
= Ion le plus abondant



Hexane

b - Le pic moléculaire ou pic parent : $m/z =$ masse moléculaire

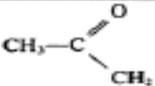
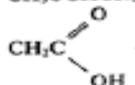
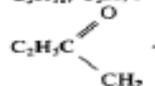
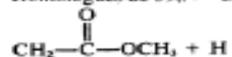
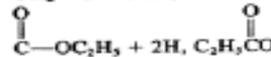
- 
- **Le pic moléculaire est généralement le plus lourd ou presque le plus lourd tous dépend de son abondance.**
 - **La structure de la molécule peut être très fragile et se fragmenter sans montrer le moindre ion correspondant à M^+ .**
 - **De plus, on peut avoir des pics correspondant au bruit de fond qui peuvent gêner l'interprétation comme: les pics des gaz permanents de l'air O_2 ($m/e=32$), N_2 ($m/e=28$), CO_2 ($m/e=44$), H_2O ($m/e=18$).**
 - **C'est pour cette raison qu'il est souvent intéressant de programmer l'acquisition des fragments uniquement à partir d'une certaine masse par exemple $m/e \geq 45$ dans la configuration de l'appareil.**

II. TABLE DES IONS LES PLUS COURANTS

Extrait du livre de Silverstein Basler Morill, Identification spectrométrique de composés organiques, 5^{ème} ed., DeBoeck Université, Paris Bruxelles, 1998.

Tous les fragments repris ci-dessous portent une charge unitaire (+1). Ils sont à utiliser avec l'appendice C. Tous les membres des séries homologues et les isomères ne sont pas mentionnés. Cette liste est plus suggestive qu'exhaustive. L'appendice II de Hamming et Foster, la table A-7 du

livre d'interprétation de McLafferty ainsi que ses données de haute résolution sont recommandés comme complément. Les déductions structurales sont reprises entre parenthèses.

Ions m/z^a	(Structure imputée)	Ions m/z^b	(Structure imputée)
14	CH ₂	58	 + H, C ₂ H ₅ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ NCH ₂ , C ₂ H ₅ NHCH ₂ , C ₂ H ₂ S
15	CH ₃	59	(CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅ ,  , (RCO ₂ CH ₃), NH ₂ C=O + H, CH ₂ CH ₃ OCHCH ₃ , CH ₃ CHCH ₂ OH, C ₂ H ₅ CHOH
16	O	60	 + H, CH ₂ ONO
17	OH	61	 + 2H, CH ₂ CH ₂ SH, CH ₂ SCH ₃ , C ₂ H ₂
18	H ₂ O, NH ₃	65	 = C ₅ H ₆ , H ₂ S ₂ (RSSR)
19	F, H ₂ O	67	C ₄ H ₇
26	C≡N, C ₂ H ₂	68	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡N
27	C ₂ H ₃	69	C ₂ H ₂ , CF ₂ , CH ₃ CH=CHC=O, CH ₂ =C(CH ₃)C=O
28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂ (air), CH=NH	70	C ₂ H ₁₀
29	C ₂ H ₅ , CHO	71	C ₂ H ₁₁ , C ₂ H ₇ C=O
30	CH ₂ NH ₂ (RCH ₂ NH ₂), NO	72	 + H, C ₃ H ₇ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ N—C—O, C ₂ H ₅ NHCHCH ₃ et isomères
31	CH ₂ OH (RCH ₂ OH), OCH ₃	73	Homologues de 59, (CH ₃) ₂ Si
32	O ₂ (air)	74	 + H
33	SH, CH ₂ F	75	 + 2H, C ₂ H ₅ CO + 2H, CH ₂ SC ₂ H ₅ , (CH ₃) ₂ CSH, (CH ₃ O) ₂ CH, (CH ₃) ₂ SiOH
34	H ₂ S	76	C ₆ H ₆ (C ₆ H ₅ X, C ₆ H ₄ XY)
35	Cl (³⁵ Cl à 37)		
36	HCl (H ³⁷ Cl à 38)		
39	C ₃ H ₃		
40	CH ₂ C≡N, Ar(air)		
41	C ₃ H ₅ , CH ₂ C≡N + H, C ₂ H ₅ NH		
42	C ₃ H ₆ , C ₃ H ₂ O		
43	C ₃ H ₇ , CH ₂ C=O, CH ₂ C=OG, G = R, Ar, NH ₂ , OR, OH, C ₂ H ₂ N		
44	 + H (Aldéhydes, réarrangement de McLafferty), CH ₃ CHNH ₂ , CO ₂ , NH ₂ C=O (RC=ONH ₂), (CH ₃) ₂ N		
45	 CHO, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ (RCH ₂ OCH ₃),  C—OH, CH ₃ CH—O + H (CH ₃ CHOHR)		
46	NO ₂		
47	CH ₂ SH (RCH ₂ SH), CH ₂ S		
48	CH ₂ S + H		
49	CH ₂ Cl (CH ₂ ³⁷ Cl à 51)		
51	CHF ₂ , C ₄ H ₃		
53	C ₄ H ₃		
54	CH ₂ CH ₂ C≡N		