

## La spectrométrie de masse

### 1. Introduction

La spectrométrie de masse (SM) est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse. De plus, elle permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant et de réaliser des analyses quantitatives. Des limites de détection inférieures au nano gramme ( $10^{-9}$  g) et même au pico gramme ( $10^{-12}$  g) sont souvent atteintes. 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.

### 2. Principe

La spectrométrie de masse désigne une méthode de caractérisation de la matière qui repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires des espèces individuelles présentes dans l'échantillon. Le principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport (masse /charge).

Son concept pour l'analyse d'un composé est simple, consiste à:

- a) L'ionisation de ce composé grâce aux techniques d'ionisation.
- b) La séparation des ions selon leur rapport: masse/charge ( $m/z$ ); c'est une technique de séparation.
- c) L'enregistrement de chaque ion séparé sous la forme d'un spectre.

#### Remarque:

Il est courant de coupler une spectroscopie de masse et un appareil de chromatographie pour l'analyse des composés.

Exemple: (GGP-SM) en phase gazeuse.

(GL-SM) en phase liquide.

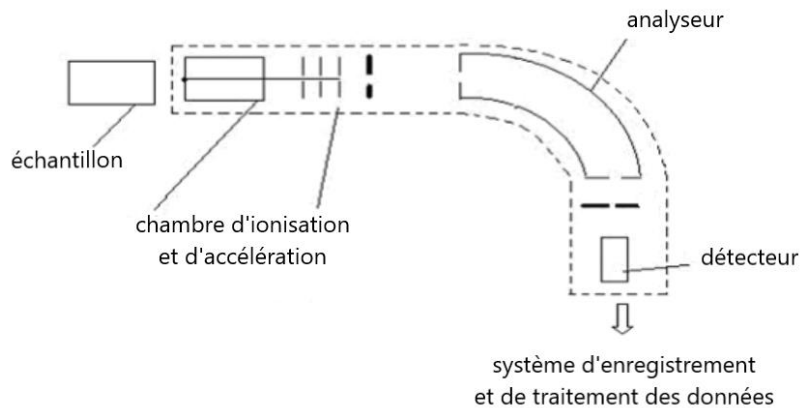
### 3. Appareillage

Il existe actuellement de très nombreux modèles de spectromètres de masse, et l'instrumentation ne cesse de se développer. En général, chaque instrument comporte une technique d'ionisation et une technique de séparation.

Une spectroscopie de masse comprend les éléments suivants (Figure 1):

- 1) Un système d'introduction de la substance a analysé.
- 2) Une source pour ioniser et produire les ions.
- 3) Un ou plusieurs analyseurs pour séparer les différents produits puis analyser les fragments.

- 4) Un détecteur pour compter les ions sortant de l'analyseur et fournir la masse.
- 5) Un système de traitement des données.



**Figure 1:** Structure d'un spectromètre de masse

**Le système d'introduction** qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre.

**La source d'ions** dans laquelle les molécules sont ionisées. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation. La plus répandue est l'impact électronique.

**L'analyseur** qui sépare les ions en fonction du rapport ( $m/z$ ) par application d'un champ magnétique et/ou électrique.

**Le détecteur** qui collecte les ions sortants de l'analyseur et les exprime en fonction de leur abondance relative.

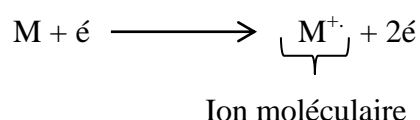
**Un ensemble informatique de traitement des données** qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

#### 4. Ionisation par impact électronique

Le type d'ionisation étudié dans ce cours est l'impact électronique (I.E), qui est la technique la plus répandue en spectroscopie de masse.

La spectroscopie de masse bombarde les molécules en phase gazeuse avec un faisceau d'électron de haute énergie, puis enregistre le résultat se forme d'un spectre d'ions positif ayant été séparés selon le rapport  $m/z$  (masse/charge).

Cette ionisation consiste à obtenir, sous vide, l'interaction d'une molécule  $M$  et d'un électron accéléré à quelques dizaines de volts (généralement 70 eV).



Cet ion moléculaire va se fragmenter:

- Soit en un radical et un ion avec un nombre pair d'électron;
- Soit en une molécule neutre et un nouveau radical cation avec un nombre impair d'électron.

Ces deux catégories d'ions ont des propriétés chimiques différentes, chacun des ions primaires obtenus directement à partir de l'ion moléculaire peut à son tour se fragmenter et ainsi de suite.

Les ions obtenus sont ensuite séparés d'après leurs masses, et détectés en proportions de leur nombre.

On obtient ainsi le spectre de masse de l'échantillon introduit se forme de tableau ou sa forme graphique.

## 5. Spectre de masse

Le spectre de masse est un diagramme qui représente:

- Selon l'axe des abscisses: les rapports  $m/z$  des ions détectés (en impact électronique,  $z = 1$  ;  $m/z$  s'exprime alors en Dalton).
- Selon l'axe de ordonnées: l'abondance relative de ces ions. Celle du pic le plus intense est fixé arbitrairement à 100.

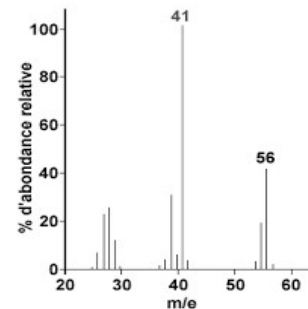


Figure 2: Allure spectre de masse

## 6. Interprétation des spectres de masse

L'interprétation d'un spectre de masse peut se décomposer en deux étapes :

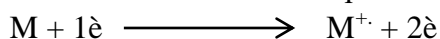
- Exploitation de l'ion moléculaire (les masses moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...).
- Exploitation des ions fragments qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.

Les différents types de pics observés dans un spectre de masse sont (Figure 3):

**Pic de base:** C'est le plus grand pic (intensité plus grande) du spectre. On lui attribue en général la valeur de 100% et la hauteur des autres pics et calculée par rapport à cette valeur. Il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable.

Remarque: L'intensité des pic = hauteur  $\times$  facteur de sensibilité.

**Pic moléculaire:** Il correspond à l'ionisation simple de la molécule.



Exemple: La molécule de  $C_7H_7NO$ , son pic moléculaire est à  $m/z=121$ .

Et  $121 = 7(12) + 7(1) + 14(1) + 16(1)$ .

**Pic de fragmentation:** Les ions moléculaires se désintègre pour donner des fragments par rupture de liaisons ou par réarrangements. Ces pics donnent des renseignements précieux sur la structure de la molécule.

**Pic isotopique:** Sachant que les éléments gazeux sont souvent constitué d'un mélange isotopes donc le pic moléculaire sera la plus part du temps suivi par un ou plusieurs pics correspondant aux isotopes lourds.

On distingue trois catégories d'éléments:

- Les éléments mono isotopiques F, P, I.....
- Les éléments ayant un isotope très abondant (> 98%) H, C, N, O.
- Les éléments possédants deux isotopes abondants S, Cl, Br.

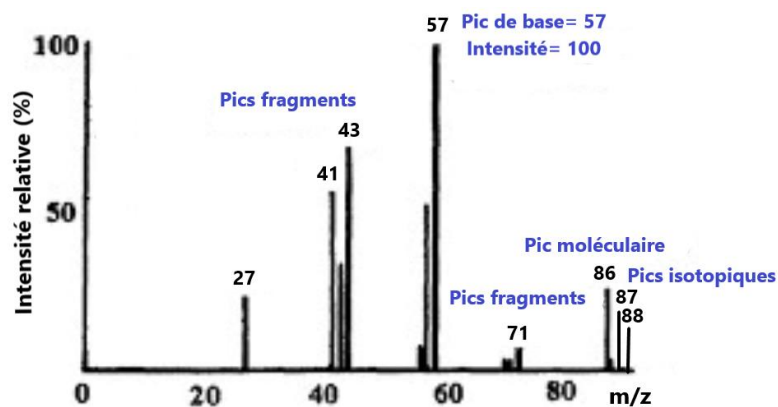


Figure 3: Spectre de masse

Remarque:

Les pics isotopiques ont une grande importance en spectroscopie de masse. Dans le cas des composés organiques les plus courants les isotopes  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$  contribuent à l'intensité des pics  $M^+ + 1$  et les isotopes  $^{18}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}$  contribuent à celle du pic  $M^+ + 2$ .

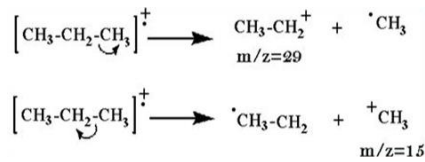
Tableau 1: Abondances relatives des isotopes des éléments courants

Isotopes	% par rapport à l'isotope léger
$^{13}\text{C}$	1,11
$^2\text{H}$	0,015
$^{17}\text{O}$	0,04
$^{18}\text{O}$	0,20
$^{15}\text{N}$	0,37
$^{33}\text{S}$	0,78
$^{34}\text{S}$	4,40
$^{37}\text{Cl}$	32,5

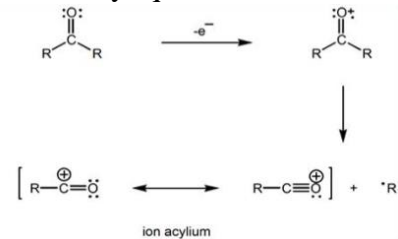
## 7. Mécanismes de fragmentations

1- La rupture simple : Elle s'effectue aux endroits fragiles de la molécule, selon deux ruptures:

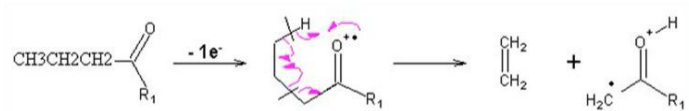
a-rupture homolytique.



b-rupture hétérolytique.



2- Le réarrangement : Ce type de fragmentation donne des molécules neutres et un cation.



## 8. Détermination des formules moléculaires à l'aide des pics isotopiques

Il est possible de déterminer la formule moléculaire d'une molécule simple à l'aide des pics isotopiques de l'ion moléculaire ( $M^+$ ) pour cela il suffit de suivre les étapes suivantes:

1. Si le pic moléculaire  $M^+$  n'est pas le pic de base, il faut recalculer l'intensité des pics ; la valeur de 100% du pic moléculaire.
2. Si l'ion moléculaire ( $M^+$ ) a une masse paire le composé comporte un nombre nul ou pair d'azote.

Nombre d'azote	0 ou un nombre pair d'N	Nombre impaire d'N
$M^+$	$m/z = \text{paire}$	$m/z = \text{impaire}$

3. L'intensité du pic isotopique  $M^++1$  nous permet de calculer le nombre d'atome du carbone à l'aide de la relation suivante:

$$\text{Nombre de carbone} = \frac{\text{intensité du pic } M^++1}{1,1}$$

4. L'intensité du pic  $M^++2$  nous permet de confirmer la présence ou l'absence des atomes  $^{37}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}$ .
5. La formule moléculaire peut être établie en réduisant le nombre d'atome d'hydrogène et d'oxygène requis pour arriver à la masse moléculaire de la molécule.

## 9. Utilité de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est utilisée pratiquement dans tous les domaines scientifiques : Chimie organique, dosages, astrophysique, biologie, médecine....

La grande sensibilité de détection de la spectrométrie de masse en fait une technique de choix pour l'étude des œuvres d'art puisqu'elle ne requiert que des micro-prélèvements.

Elle joue aujourd'hui un rôle important dans les études de pollution de l'environnement et de dopage grâce à sa sensibilité, sa sélectivité et sa possibilité de faire des analyses quantitatives rapides.

La spectrométrie de masse trouve ses utilités dans:

#### ❖ **Identification**

Suivant le type d'ionisation utilisé, un spectre de masse peut être caractéristique d'une molécule ainsi on le comparant avec des banques de spectres, il est possible d'identifier la molécule. Lors de l'utilisation d'un analyseur haute résolution. La spectrométrie de masse permet de mesurer avec précision la masse mono isotopique d'un ion et de déduire sa formule brute.

#### ❖ **Analyse structurale**

La parité de masse mesurée est fonction de la parité du nombre d'atome d'azote que possède une molécule (règle d'azote). Chaque atome possède un ou plusieurs isotopes qui sont de masses différentes par définition. Ainsi la proportion de chaque isotope observé sur un spectre de masse est caractéristique de la présence de certains atomes et de leur nombre dans l'ion mesuré (en particulier Cl, Br, qui présentent des isotopes en quantité notable). Les ions peuvent se fragmenter dans un spectromètre de masse: dans la source d'ionisation, l'analyseur ou dans une cellule de collision.

#### ❖ **Quantification**

Un spectromètre de masse est un détecteur universel est très sensible. Sa gamme linéaire va de trois à sept ordres de grandeurs, d'où la possibilité d'obtenir une quantification fiable sur un domaine large.