

CHAPITRE 8 : SPECTROSCOPIE DE MASSE

8.1. Buts de la spectrométrie de masse

Le but de la spectroscopie de masse est la mesure de la masse de la molécule et des ions résultant de sa fragmentation, d'où:

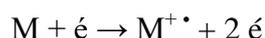
- Proposition(s) de structure(s)
- Identification de substances inconnues
- Dosage de substances connues

8.2. Principe de fonctionnement

La spectrométrie de masse ou MS (Mass Spectrometry) diffère de tous les autres types de spectroscopies abordées auparavant, car elle n'est pas fondée sur les transitions entre différents états d'énergie. Le spectromètre de masse transforme les molécules en ions et les trie selon le rapport de la masse sur la charge (m/z).

De plus, il évalue la quantité relative de chacun des ions présents. Un petit échantillon de la substance est introduit dans une chambre à vide où il est vaporisé et bombardé avec des électrons hautement énergétiques. Ce bombardement d'électrons peut arracher un électron d'une molécule M et produire un cation radicalaire appelé ion moléculaire $M^{+\bullet}$ (parfois désigné comme ion parent).

En spectrométrie de masse, l'ion moléculaire ou ion parent est un cation radicalaire ayant la même masse que la molécule neutre, mais avec un électron en moins.



8.3. Structure d'un spectromètre de masse :

La composition de base d'un spectromètre de masse est:

1. Un système d'introduction de l'échantillon
2. Une source d'ions ou chambre d'ionisation
3. Un analyseur qui sépare les ions en fonction de leur masse et de leur charge
4. Un détecteur qui détecte les ions sortant de l'analyseur

Chacun de ces éléments étant dans les conditions de vide poussé.



Production d'ions
en phase gazeuse

Séparation des ions
produits en fonction
du rapport m/z

Conversion d'un
courant ionique en
courant électrique

Représentation des
données dans un
spectre de masse

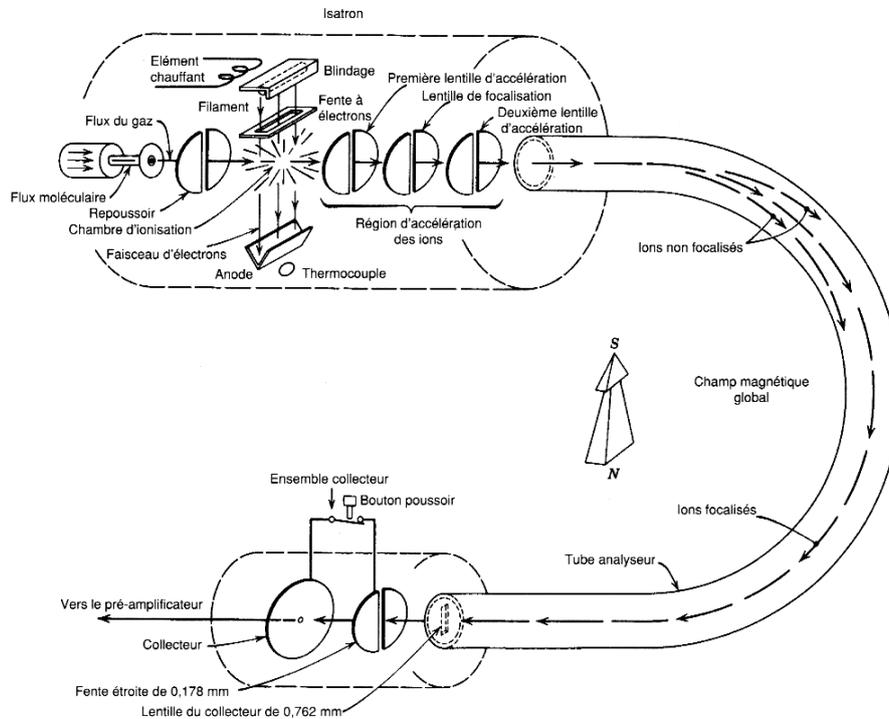


Figure 8.1 : Structure d'un spectromètre de masse

8.3.1. Première étape : système d'introduction de l'échantillon

Introduire l'échantillon dans la source d'ion. Cette introduction dépendra de l'état physique de l'échantillon (gaz, solide ou liquide).

- Pour les gaz et les liquides volatils, l'introduction s'effectue à l'aide d'un ballon chauffé mis en relation avec la source d'ion.
- Pour les solides, on utilisera une canne d'introduction possédant un filament sur lequel on déposera l'échantillon préalablement dissout dans un solvant organique. L'échantillon peut être également introduit par un système séparatif comme la chromatographie en phase gazeuse, liquide, ou électrophorèse capillaire couplée à la spectrométrie de masse.

8.3.2. Deuxième étape : méthodes d'ionisation

Vaporiser les molécules et les ioniser. Une source d'ionisation peut être utilisée soit en mode positif pour étudier les ions positifs, soit en mode négatif pour étudier les ions négatifs. Plusieurs types de sources existent et sont utilisés en fonction du résultat recherché et des molécules analysées.

- L'impact électronique (EI-MS) consiste à obtenir, sous vide, l'interaction d'une molécule et d'un électron accéléré à quelques dizaines de volts.
- La ionisation chimique (CI-MS) est une méthode qui utilise un gaz réactif (à la pression d'environ 1 mm Hg) qui est ionisé par un faisceau d'électrons et donne une série d'ions qui à leur tour réagissent avec les substances à analyser. On peut utiliser divers gaz, parmi lesquels l'ammoniac, le méthane et l'isobutane.
- La spectrométrie de masse à ions secondaires avec cible liquide (L.S.I.M.S) est une technique de désorption-ionisation par des ions rapides (Cs^+ accélérés à 30kV) en présence d'une matrice liquides.
- Le bombardement par atomes rapides (F.A.B) est une technique dont le matériau à analyser est dissout dans une matrice liquide puis bombardé sous vide avec une énergie élevée par un faisceau d'atomes.
- La désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) est une technique permettant d'ioniser un échantillon solide préalablement dispersé dans une grande quantité de matrice en l'irradiant par des photons émis par un laser dont la longueur d'onde est située dans la bande d'absorption de la matrice.

8.3.3. Troisième étape : méthodes de séparation des ions

A. Champ magnétique

Le champ magnétique est perpendiculaire à la trajectoire des ions.

$$F = q.v \ B = e.v.B = m.v^2/r$$

$$e.B = m.v/r \quad (1)$$

- Si B est constant, la force F est constante et constamment perpendiculaire à la trajectoire, provoquant un mouvement circulaire uniforme de l'ion.
- Si les **ions** ont été **accélérés par un champ V**:

$$e.V = m.v^2/2 \quad \text{d'où} \quad v = (2e.V/m)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{de (1) et (2) on tire:} \quad e.B = m^{1/2} \cdot (2e.v)^{1/2}/r$$

$$(m/e)^{1/2} = B.r/(2V)^{1/2} \quad \text{d'où} \quad m/e = B^2.r^2/2V$$

- Si B et V sont constants, le rayon des trajectoires circulaires sera proportionnel à $(m/e)^{1/2}$. En fait, on travaille souvent en balayage, pour focaliser les ions sur un détecteur unique, en faisant varier B ou V. On a donc

$$r = (1/B) \cdot (2V)^{1/2} \cdot (m/e)^{1/2}$$

B. Champ électrique,

Le champ électrique est crée par un condensateur courbe, fournissant un champ d'intensité constante E, toujours perpendiculaire à la trajectoire: $F = e.E$, induisant également un mouvement circulaire uniforme, la force radiale étant constante.

$$m.v^2/r = e.E \quad , \text{ or } v = (2e.V/m)^{1/2} \quad , \text{ d'où } r = 2V/E$$

$$r = (2/e.E)(m.v^2/2)$$

8.3.4. Quatrième étape méthodes de détection:

A. Photographique, qualitative

B. Electrique (quantitative): Avant de pénétrer dans le détecteur proprement dit (amplificateur du courant ionique) le courant ionique traverse une fente de définition, qui diminue sa dispersion, puis une fente de suppression, placée à un potentiel légèrement positif, qui permet d'éliminer les ions métastables, si nécessaire. Après détection et amplification, le signal est enregistré.

8.4. Avantages de la spectrométrie de masse:

- Sa versatilité
- Sa sensibilité
- Sa capacité à être couplée aux techniques séparatives

8.5. Inconvénients de la spectrométrie de masse:

La mesure de masse ne peut être effectuée que sur la molécule isolée, il est donc nécessaire de transformer un échantillon généralement liquide ou solide en gaz dilué nécessitant un vide poussé.

8.6. Domaines d'application de la spectroscopie de masse

- Hôpitaux (permet de déceler des cellules cancéreuses, des tumeurs, des éléments toxiques)
- Musées (permet de mettre en évidence la présence d'huiles, de cires, de résines terpéniques, de gommes polysaccharidiques et de colles animales, à partir de micro-prélèvements effectués sur des œuvres d'art).
- Aéroports (Spectrométrie mobile permettant de déceler des stupéfiants)
- Polices scientifiques (Permet de déceler les traces de sang dans les échantillons, des traces d'explosifs)
- Archéométrie (datations; analyses élémentaires et isotopiques; identifications de matériaux organiques complexes)