

## I-SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Qu'est-ce que la spectrométrie de masse ?

La spectrométrie de masse (mass spectrometry ou MS) est une technique d'analyse physique capable de détecter et d'identifier les molécules d'intérêt en mesurant leur masse et en caractérisant leur structure chimique.

Son principe est de séparer en phase gazeuse des molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport [masse / charge ( $m / z$ )].

C'est une méthode de mesure de la molécules individuelles ionisées et de leurs fragments.

Les différents fragments obtenus de cette manière, s'ils sont positivement ou négativement chargés, sont accélérés avant d'atteindre un analyseur, parfois appelé filtre de masse, qui les sépare dans le rapport  $m / z$ . La collecte sélective des différents ions permet l'obtention d'un spectre caractéristique appelé spectre de masse.

Un spectromètre de masse doit toujours effectuer les processus suivants:

- Produire des ions à partir de l'échantillon dans la source d'ionisation.
- Séparez ces ions selon leur rapport masse / charge dans l'analyseur de masse.
- Finalement, fragmentez les ions sélectionnés et analysez les fragments dans un deuxième analyseur.
- Détectez les ions sortant du dernier analyseur et mesurez leur abondance avec le détecteur qui convertit les ions en signaux électriques.
- Traitez les signaux du détecteur qui sont transmis à l'ordinateur et contrôlez l'instrument par rétroaction.

### I- 1- Structure d'un spectromètre de masse

#### I-1-1 - Le système d'introduction de l'échantillon (chambre d'introduction) .

Très faibles quantités de l'échantillon (quelques microgrammes) peuvent être introduites directement dans la source, sous forme gazeuse, liquide (infusion directe) ou solide.

Dans ces derniers cas, ils doivent être instantanément volatilisés ce qui est rendu possible par la très basse pression et le chauffage éventuelle de la chambre .

#### I-1-2- La source d'ionisation( chambre d'ionisation)

Elle consiste à vaporiser les molécules et à 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.

- ✓ Source d'ionisation électronique (formation d'ions positifs).

Dans cette enceinte où la pression est maintenue aux environs de  $10^{-5}$  torr\* les molécules provenant de la chambre d'introduction entrent en collision avec un flux d'électrons de fortes énergies. L'impacte d'un électron sur une molécule provoque l'expulsion d'un électron créant ainsi un ion positif appelé ion moléculaire. C'est un ion radical représenté par le symbole  $M^+$



L'énergie des électrons étant en générale de l'ordre de 70 eV, elle est suffisante pour provoquer en partie ou parfois en totalité, la décomposition de l'ion moléculaire qui donne alors naissance à un certain nombre de fragments ioniques ou radicalaires.

✓ Accélération des ions

Les ions positifs ainsi formés sont chassés de la chambre à l'aide d'un potentiel légèrement positif appliqué à une plaque métallique appelée répulsseur, puis accélérés par passage entre deux séries d'électrodes auxquelles sont imposées de très forte différence de potentiel.

Pour un ion de masse  $m$ , son énergie cinétique dépend du champ électrique de potentiel  $V$  auquel il est soumis et de la charge  $z$  de cet ion :

$$Vz = \frac{1}{2} m v^2 \quad (1)$$

$v$  la vitesse prise par l'ion diffère en fonction de leur masse et de leur charge.

I-1-3- L'analyseur

Séparation des ions produits en fonction du rapport  $m/z$ .

Il est constitué d'un tube métallique recourbé et placé dans le champ d'un électroaimant. Les ions positifs accélérés entrent dans ce tube où existe une pression encore plus faible que dans la chambre d'ionisation  $10^{-3} - 10^{-8}$  torr, et il les sépare en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ).

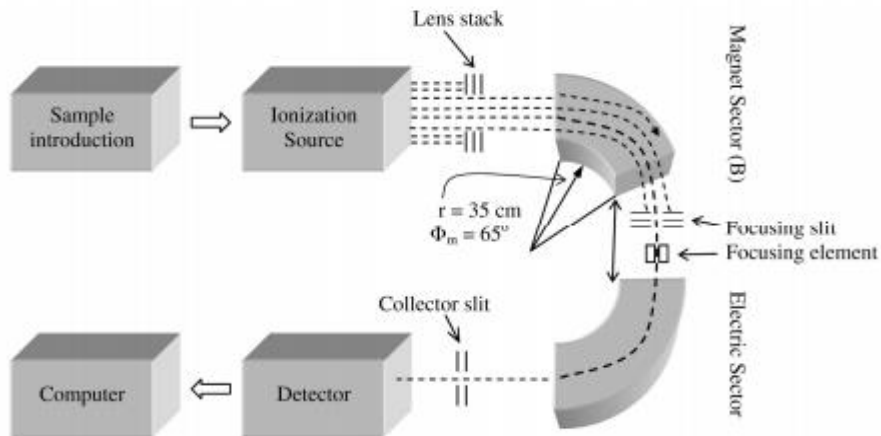
La force centripète  $B \cdot z \cdot v$ , exercée par le champ magnétique équilibre la force centrifuge  $m v^2/r$  du mouvement circulaire uniforme de rayon  $r$  prise par l'ion.

$$B \cdot z \cdot v = m v^2/r \quad (2)$$

Le remplacement de  $v$  par sa valeur de (1) on obtient

$$m/z = B^2 r^2 / 2V \quad \text{et} \quad r = \sqrt{2Vm/B^2z} \quad (3)$$

\* 1 Torr = 1mm Hg = 133.37 pascal , 1 pascal = 1 N/m<sup>2</sup>



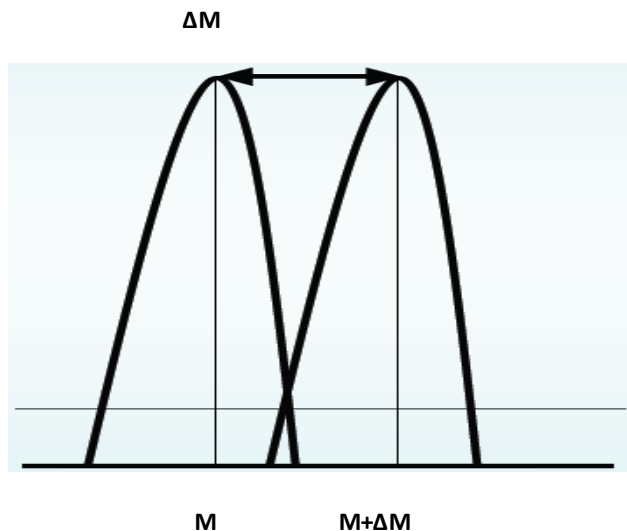
Le rayon de courbure  $r$  de la trajectoire d'un ion de masse  $m$  et de charge  $z$  dépend donc du champ magnétique et de potentielle d'accélération.

En générale, l'accélération est maintenue constante, le champ magnétique varie lentement et le spectre est balayé dans le sens des masses croissants.

Les caractéristiques principales d'un analyseur

- la résolution  $R$ : La résolution mesure l'aptitude d'un analyseur à séparer deux ions de masse aussi voisines que possible

$$R = M / \Delta M$$



Dès lors, un spectromètre dont la résolution est de 2000 peut séparer des pics situés à des valeurs  $m/z$  de 2000 et 2001; 200 et 200,1; 20,00 et 20,01

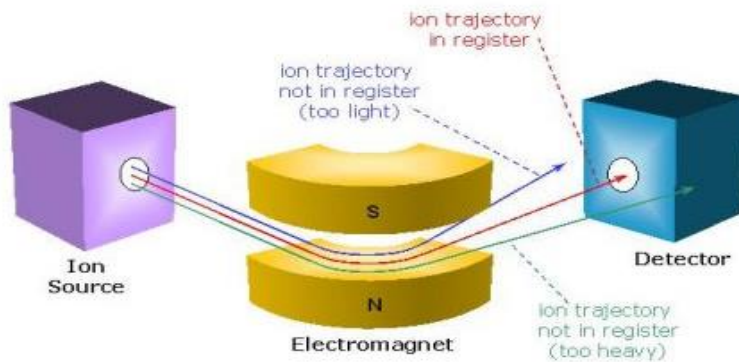
- la gamme  $m/z$  qu'il peut analyser
- la rapidité de balayage en  $m/z$
- la sensibilité
- la vitesse avec laquelle les ions le traversent

Il existe des analyseurs basse résolution : le quadripôle ou quadrupôle (Q), le piège à ions 3D (IT) ou linéaire (LIT), et des analyseurs haute résolution, permettant de mesurer la masse exacte.

❖ Analyseur à champ magnétique

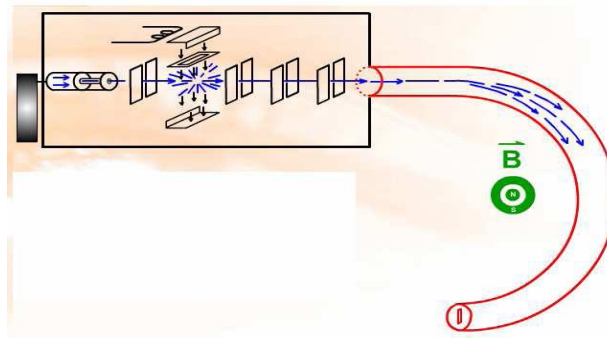
On distingue :

- Analyseur à basse résolution qui sont des appareils à simple focalisation
- Analyseur à haute résolution qui sont des appareils à double focalisation



Principe de fonctionnement d'un analyseur magnétique:

Les chambres d'ionisation et d'accélération sont reliées à un tube analyseur, le tube analyseur (ici tube recourbé à 180°) est soumis à un champ magnétique perpendiculaire à sa courbe et est toujours sous basse pression, suite à l'action du champ magnétique B, les ions sont déviés.



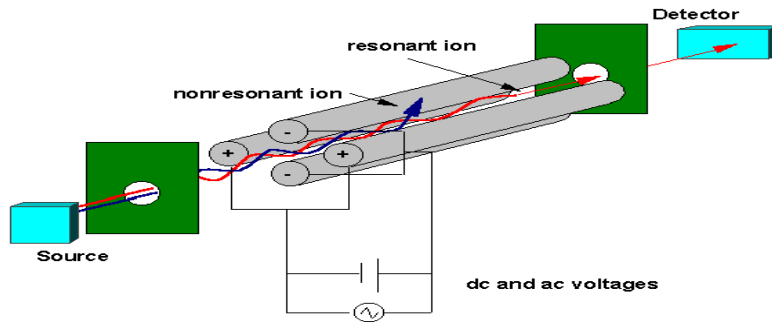
Les ions n'ont pas la même masse, ni la même vitesse. Pour un champ B constant, ces ions subissent des forces de déviation différentes et leurs trajectoires sont donc différentes

La trajectoire de certains de ces ions fait qu'ils vont s'écraser sur les parois du tube analyseur ces ions ne sont pas détectés.

#### ❖ Analyseur à quadripôle

Le quadripôle est constitué par quatre barres métalliques cylindriques ou demi-cylindriques, parallèles, disposées aux quatre angles d'un carré. Une tension ayant une composante continue U et une composante alternative V (radiofréquence) est appliquée. A l'intérieur du quadripôle, il se crée un champ électrodynamique, pour une radiofréquence donnée, un ion oscillera entre les électrodes adjacents de polarité opposée et suivra un parcours bien déterminé, les autres ions sortiront du champ. Il ne s'exerce aucune force longitudinal de telle sorte qu'un ion poursuivra son trajet avec une vitesse constante. On fait varier, de manière linéaire, les tensions continues et alternative appliquées aux électrode en maintenant leur rapport constant. Cette variation permet de séparer les ions en fonction de leur masse et de leur charge :

$$m/z = f(U,V)$$



❖ **Analyseur à temps de vol (TOF (Time of Flight))**

Cet analyseur repose sur le principe de détermination du temps de vol des ions qui entre dans l'analyseur. Pour un ion à une énergie cinétique connue, on mesure le temps que la particule met pour effectuer la distance entre la source et le détecteur.

Connaissant le temps de parcours  $t$  et la distance parcourue  $l$ , on en déduit la vitesse.

Comme l'énergie de l'ion est déterminée on peut déduire sa masse.

Energie cinétique d'un ion de charge  $z$  soumis à une tension accélératrice  $V_0$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (l^2 / t^2) = zV$$

$$m/z = 2V t^2 / l^2 \quad (V, l \text{ sont connus}) \quad \text{rapport } m/z \text{ à temps de vol}$$

**I-1-4- Le détecteur et système de traitement**

Rôle du détecteur:

- Détecter les ions proportionnellement à leur nombre.
- Amplifier le courant correspondant pour le rendre détectable par l'électronique du système.
- L'intérieur du détecteur est enduit d'un alliage plomb/oxyde de plomb qui a la propriété d'émettre des électrons sous l'effet d'un choc.

Le détecteur transforme les ions en signal électrique. Plus les ions sont nombreux, plus le de plus, le détecteur amplifie le signal obtenu pour qu'il puisse être traité informatiquement.