

CHAPITRE V

SPECTROMETRIE DE MASSE

I - INTRODUCTION

La spectrométrie de masse est une technique analytique très puissante permettant de déterminer la masse molaire, la structure d'un composé ou d'expliquer des mécanismes de ruptures de liaisons... C'est une technique très sensible car des limites de détection inférieures au nanogramme et même au picogramme sont souvent atteintes.

La spectrométrie de masse, classiquement limitée à l'étude des molécules organiques de masse molaire < 2000, permet actuellement d'étudier des macromolécules (masse molaire > 100000), dont il est possible de déterminer la masse molaire à une unité près.

La spectrométrie de masse 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.

II - PRINCIPE

L'analyse par spectrométrie de masse permet l'étude des molécules à partir de l'analyse de fragments moléculaires obtenus par ionisation. Ainsi, une molécule **A-B-C** après ionisation va donner une entité chargée ayant perdu un électron, appelée ion radical :



Une partie des ions radicaux ainsi formés se fragmente donnant lieu à des ions, à des radicaux ou à des molécules neutres.

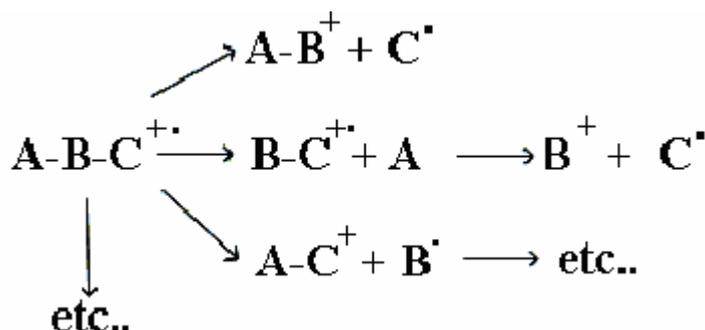


Schéma de fragmentation d'un ion radical **A-B-C**⁺

Les fragments chargés sont ensuite triés selon leur rapport masse/charge, noté m/z, et mesurés selon leur abondance relative.

III - APPAREILLAGE

Un spectromètre de masse est constitué au minimum :

- d'un système d'introduction de l'échantillon
- d'une source où a lieu l'ionisation des molécules et la fragmentation des ions
- d'un analyseur qui sépare les ions en fonction de leur masse et de leur charge
- d'un collecteur d'ions ou détecteur qui détecte les ions sortants de l'analyseur et les exprime en fonction de leur abondance relative
- d'un système d'enregistrement et de traitement des données.

Un vide poussé est fait dans chacun de ces éléments.

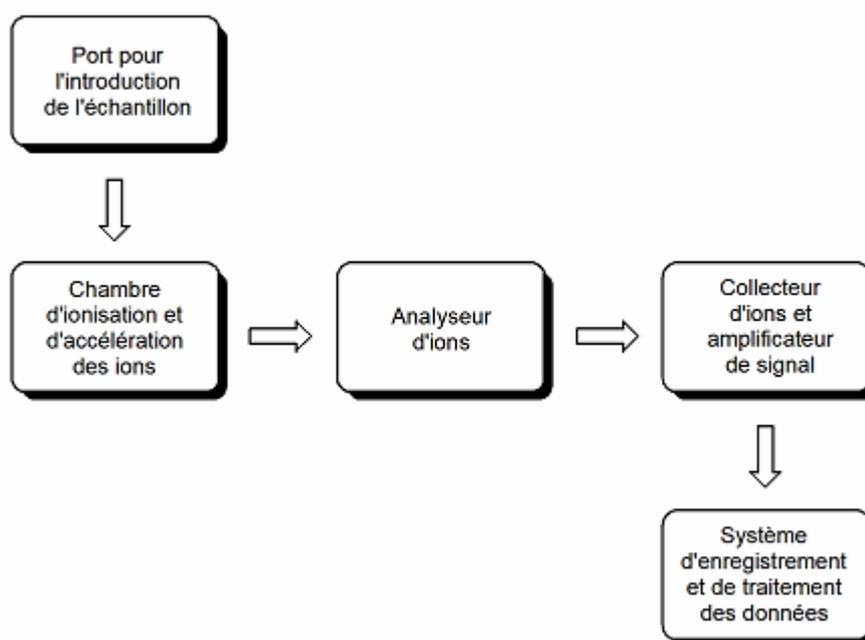


Schéma simplifié d'un spectromètre de masse

III.1 - Le système d'introduction de l'échantillon

L'introduction de l'échantillon dans la source d'ions dépend de l'état physique de l'échantillon : gaz, solide ou liquide.

Pour les gaz et les liquides volatils, il existe des systèmes d'introduction à l'aide d'un ballon chauffé mis en communication avec la source.

Pour les solides, on utilisera généralement un tube d'introduction possédant un filament sur lequel on déposera l'échantillon préalablement dissous dans un solvant organique et chauffé pour être vaporisé.

III.2 - La source d'ions

Il existe plusieurs types de sources en fonction du mode d'ionisation des molécules telles que l'impact électronique, l'ionisation chimique et l'électrospray.

On va donner un aperçu sur le type d'ionisation le plus répandu et le plus utile pour l'étude structurale des composés : l'impact électronique.

L'ionisation des molécules se fait dans la source du spectromètre. C'est une chambre en acier inoxydable où règne un vide d'environ 6.10^{-7} mmHg. Un filament en rhénium émet des électrons qui seront accélérés sous une tension de 70 Volts. La collision des électrons à 70 eV et des molécules est très énergétique.

L'ionisation de la molécule M conduit à un ion moléculaire positif. Tous les électrons étant appariés dans la molécule neutre, l'ion moléculaire formé noté M^+ comporte à la fois une charge positive et un électron célibataire : $M + e^- \longrightarrow M^+ + 2e^-$

L'énergie d'ionisation des molécules est de l'ordre de 6 à 12 eV. Or celle des électrons accélérés est égale à 70 eV. L'excès d'énergie est communiquée à l'ion moléculaire sous forme d'énergie interne. Celui-ci se fragmente en donnant des ions fils dont l'énergie interne est suffisamment élevée pour qu'ils puissent subir d'autres fragmentations; et ainsi de suite.

Au cours de la fragmentation des ions, il se forme aussi des molécules ou des fragments neutres éliminés par un système de pompage.

III.3 - Analyseur ou séparateur d'ions

Les ions positifs sont extraits de la source et focalisés vers le secteur analyseur de masse (ou séparateur d'ions). L'analyseur trie ces ions suivant leur rapport masse/charge = m/z (en général, $z = 1$).

Plusieurs types de séparateurs d'ions sont utilisés en spectrométrie de masse. Nous décrirons le cas d'un séparateur à champ magnétique.

L'ion de masse m et de charge z est accéléré dans la source sous une différence de potentiel V . A la sortie de la source, il a une vitesse v et une énergie telle que :

$$E_{\text{cinétique}} = \frac{1}{2} m v^2 = z V \quad (\text{énergie cinétique} = \text{énergie potentielle}).$$

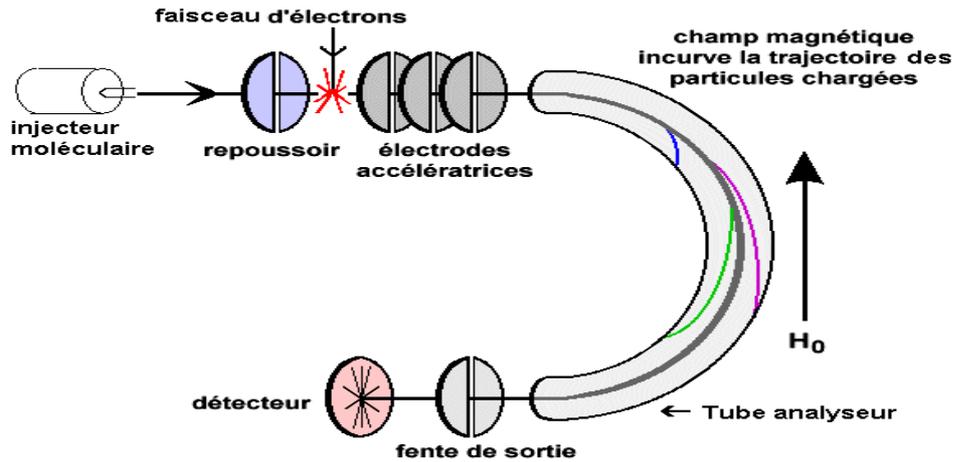
Dans le champ magnétique H , d'après la loi de Laplace, les ions de charge z et de vitesse v perpendiculaire au champ magnétique subissent une force d'origine magnétique qui s'équilibre avec la force centrifuge : $F = z v H = m v^2/r$ (l'ion suit une trajectoire circulaire uniforme de rayon r)

$$\rightarrow v = z H r/m \quad \text{or, } \frac{1}{2} m v^2 = z V \quad \text{d'où : } m/z = \frac{H^2 r^2}{2V}$$

r : rayon de la trajectoire de l'ion = rayon de courbure de l'électroaimant.

V est la tension d'accélération ; H est le champ magnétique.

En faisant varier la valeur du champ magnétique H ou la valeur du voltage de l'accélérateur, on peut détecter tous les ions (de rapport m/z). En général, le spectre de masse s'obtient par un balayage du champ magnétique.



Chemin des particules chargées dans le secteur magnétique

III.4 - Le collecteur d'ions

La plupart des collecteurs d'ions utilisent l'effet multiplicateur d'électrons. Un ion entrant dans le collecteur provoque l'émission secondaire de plusieurs électrons ce qui va conduire à un courant d'électrons appréciable détecté à la sortie du collecteur.

III.5 - Le système de traitement des données

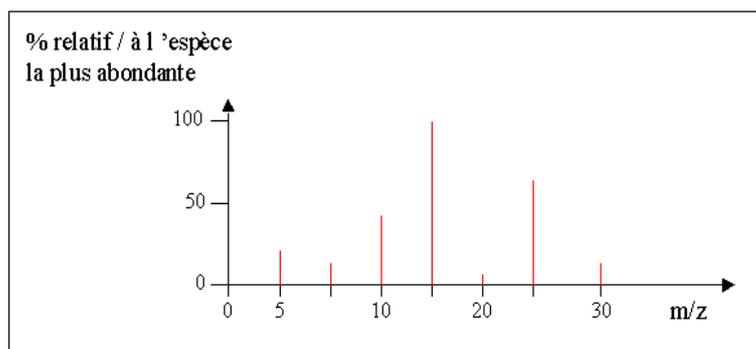
Les spectromètres de masse sont entièrement pilotés par un ordinateur. Cet ordinateur effectue et contrôle les opérations suivantes :

- a - Réglage et calibrage du spectromètre.
- b - Acquisition et stockage des données.
- c - Traitement des données et recherche dans les banques de spectres.

IV - SPECTRE DE MASSE

Les ions chargés positivement et vérifiant la condition $\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V}$ (r : rayon de courbure de l'électroaimant) sont collectés et donnent un pic sur le spectre de masse.

Le spectre de masse est un diagramme avec, en abscisse, le rapport m/z (en impact électronique, $z = 1$; m/z s'exprime alors en Dalton) et en ordonnée, l'intensité correspondant à l'abondance relative des ions; celle du pic le plus intense est fixée arbitrairement à 100.



Les différents types de pics observés dans un spectre de masse sont :

a - Le pic de base

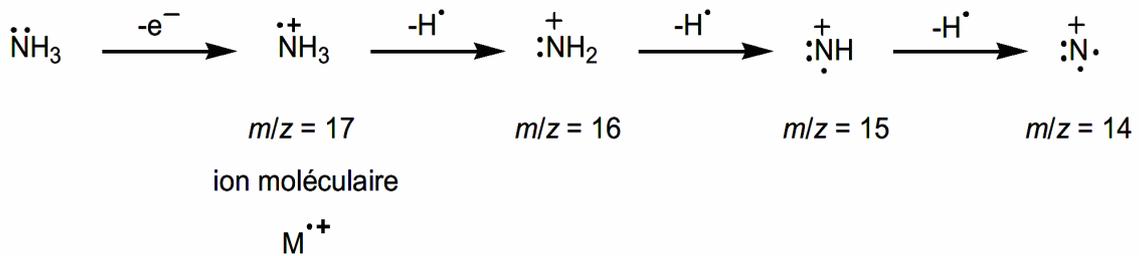
C'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant.

b - Le pic moléculaire ou pic parent

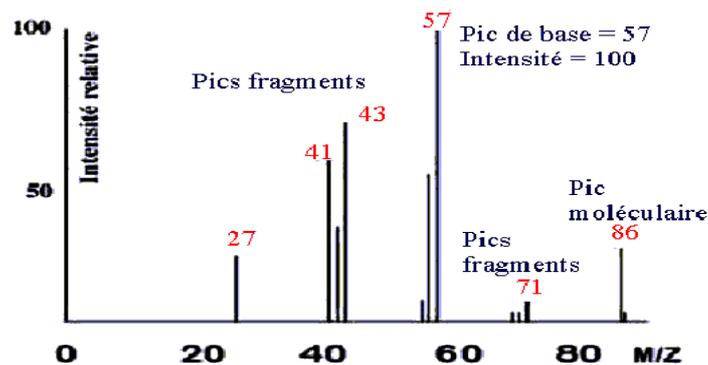
Il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la substance.

c - Les pics fragments

Ils sont illustrés dans le cas du spectre de masse de l'ammoniac obtenu par impact électronique. Des pics apparaissent aux rapports $m/z = 14, 15, 16$ et 17 . Ils correspondent aux ions suivants :



Les pics $m/z = 14, 15$ et 16 sont des pics fragments. Le pic moléculaire, à $m/z = 17$, est aussi pic de base. Ceci n'est pas toujours le cas comme on peut le constater pour l'hexane.



Spectre de masse de l'hexane

d - Le pic d'ion métastable

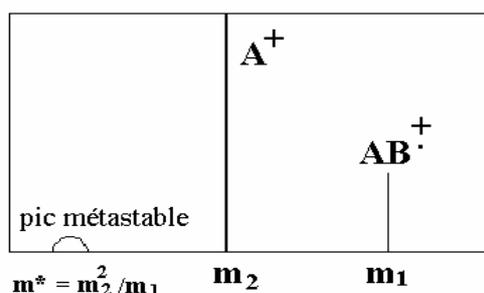
Dans les conditions normales, l'ion formé dans la source est suffisamment stable pour atteindre le détecteur. Il s'inscrit à sa place normale sur le spectre.

Si sa durée de vie est inférieure à quelques μs , on a affaire à un ion métastable qui se décompose en partie sur le trajet : $\text{AB}^{+\bullet} \longrightarrow \text{A}^+ + \text{B}^\bullet$.

Si la décomposition de l'ion AB^+ de masse m_1 se produit entre la source et l'analyseur, on peut observer la trace de l'ion A^+ de masse m_2 à une masse apparente m^* : $m^* = \frac{m_2}{m_1}$.

Cette masse ne correspond pas à la masse réelle.

Une transition métastable conduit donc à trois pics : deux pics aux masses m_1 et m_2 et un pic faible à m^* de forme diffuse dont la position ne correspond pas nécessairement à une valeur entière.



La présence d'un pic métastable confirme une filiation (m_2 provient de m_1).

V - ANALYSE SPECTRALE

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

- Exploitation de l'ion moléculaire (la masse moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...).
- Exploitation des ions fragments (étude systématique des fragmentations et détermination de la structure de la molécule).

V.1 - Masse de l'ion moléculaire

La masse de l'ion moléculaire est la somme des masses des isotopes les plus abondants (^{12}C , ^1H , ^{16}O ,...) des éléments présents dans la molécule.

Par exemple, pour le méthane, l'ion moléculaire apparaît à $m/z = 16$ (la molécule a pour formule $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$).

La spectrométrie de masse permet ainsi de connaître la masse moléculaire d'une substance inconnue.

V.2 - Parité de l'ion moléculaire

La règle est la suivante : un ion moléculaire donne un pic à une masse impaire s'il comporte un nombre impair d'éléments trivalents (N, P...). Dans ce cas, on a par exemple une formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$ (avec $w = 1, 3, 5, \dots$).

Exemple : Ammoniac NH_3 : pic moléculaire à $m/z = 17$.

V.3 - Amas isotopique

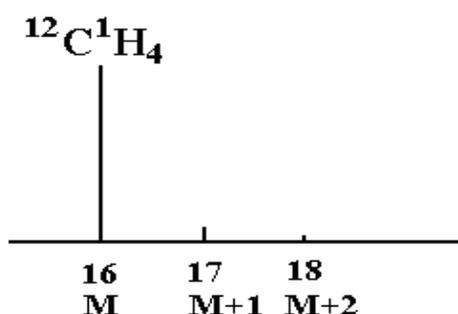
Il existe des espèces moléculaires qui contiennent des isotopes.

Sur le tableau ci-dessous sont donnés les abondances naturelles relatives des isotopes des éléments courants. Les abondances relatives sont calculées en donnant la valeur 100 à l'isotope majoritaire.

Élément	Isotope le plus abondant	Abondance naturelle relative des autres isotopes			
Carbone	^{12}C 100%	^{13}C 1.1%			
Hydrogène	^1H 100%	^2H 0.016%			
Azote	^{14}N 100%	^{15}N 0.38%			
Oxygène	^{16}O 100%	^{17}O 0.04%	^{18}O 0.20%		
Fluor	^{19}F 100%				
Silicium	^{28}Si 100%	^{29}Si 5.10%	^{30}Si 3.35%		
Phosphore	^{31}P 100%				
Soufre	^{32}S 100%	^{33}S 0.78%	^{34}S 4.40%		
Chlore	^{35}Cl 100%			^{37}Cl 32.5%	
Brome	^{79}Br 100%			^{81}Br 98.0%	
Iode	^{127}I 100%				

Dans le cas de CH_4 , on peut trouver : $^{13}\text{C}^1\text{H}_4$ ($m/z = 17$, pic M+1), $^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}_3$ ($m/z = 17$, pic M+1), $^{13}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}_3$ ($m/z = 18$, pic M+2) et ainsi de suite, ce qui donne naissance à des pics $m/z = 17, 18$ et ainsi de suite.

Ces différents pics constituent l'**amas isotopique**. Leurs intensités relatives dépendent de l'abondance naturelle des différents isotopes de l'élément. Ainsi, le pic à M+1 a une intensité 1,1% environ de celle du pic de ^{12}C (M) car l'abondance isotopique du carbone 13 est de 1,1% (contribution de ^2H à l'intensité du pic M+1 est négligeable : 0,016 %).



D'une manière générale, le nombre et les intensités relatives des pics constituant l'amas isotopique sont déterminées à partir de la relation : $(a+b)^n$

a : abondance relative de l'isotope le plus léger

b : abondance relative de l'isotope le plus lourd prise égale à l'unité

n : nombre d'atomes de l'élément considéré

Cas des isotopes d'abondance considérable (chlore ; brome)

Les atomes de chlore ou de brome ont un isotope lourd (+2) abondant. Dans le cas d'un ion contenant n halogènes, la relation $(a+b)^n$ donne :

Exemple 1 : CH_3Br

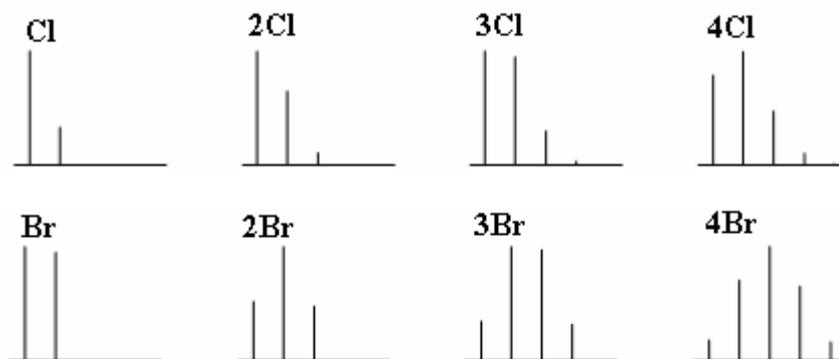
$$\begin{array}{rcl}
 {}^{79}\text{Br} : 100\% & {}^{81}\text{Br} : 98\% & \\
 a = 1 & b = 1 & (a+b)^1 = a + b \\
 & & \begin{array}{ccc} 1 & + & 1 \\ M & & M+2 \end{array}
 \end{array}$$

Dans l'amas isotopique, on a deux pics M et M+2 d'intensité relative 1:1.

Exemple 2 : CH_2Cl_2

$$\begin{array}{rcl}
 {}^{35}\text{Cl} : 100\% & {}^{37}\text{Cl} : 32\% & \\
 a = 3 & b = 1 & (a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 \\
 & & \begin{array}{ccc} 9 & 6 & 1 \\ M & M+2 & M+4 \end{array}
 \end{array}$$

On note 3 pics à M, M+2 et M+4 avec des intensités relatives 9:6:1.



Si un composé contient à la fois n atomes de Cl et m atomes de Br, la relation donnant les intensités des pics est le produit de deux binômes : $(a+b)^n(c+d)^m$.

V.4 - Les fragmentations

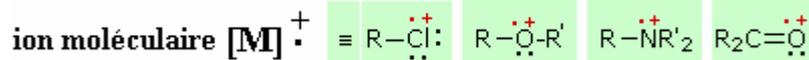
L'analyse d'un spectre de masse procure bien plus d'informations que la masse moléculaire ou la formule brute. En effet, elle permet de déterminer la structure moléculaire car les modes de fragmentation dépendent des groupes fonctionnels présents dans la molécule.

V.4.1 - Règles de base

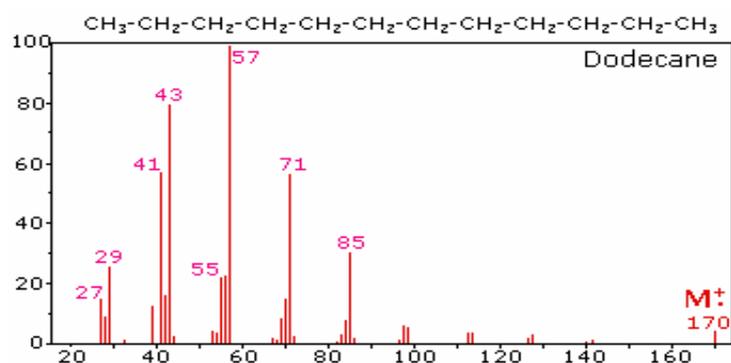
Trois facteurs favorisent le processus de fragmentation :

- les liaisons faibles se coupent plus facilement,
- les fragments stables ont plus tendance à se former,
- les fragmentations avec réarrangement sont favorisées par l'aptitude de certaines molécules ionisées à donner un état transitoire à six centres.

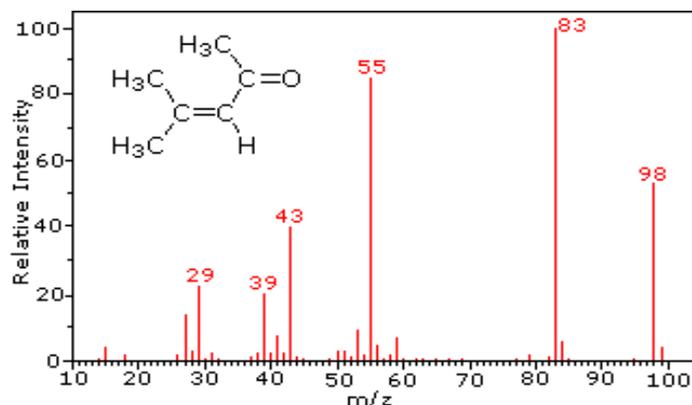
Le processus d'ionisation d'une molécule M commence par l'expulsion d'un électron attaché à une liaison ou à un doublet libre. Quand la molécule possède des hétéroatomes, l'ionisation se porte préférentiellement sur l'un d'eux. La charge est alors indiquée sur cet atome. Mais en général, on ne peut pas la localiser et on utilise dans ce cas des crochets [].



L'ion radical formé va généralement se fragmenter. Parmi les composés organiques, les alcools, les éthers et les alcanes linéaires ou à chaînes ramifiées montrent une plus grande tendance à la fragmentation.



Les ions moléculaires les plus stables sont ceux provenant des cycles aromatiques, d'autres systèmes π conjugués et des cycloalcanes. En effet, les doubles liaisons, la présence d'un cycle et surtout le cycle aromatique stabilisent l'ion parent et augmentent la probabilité de son apparition sur le spectre.



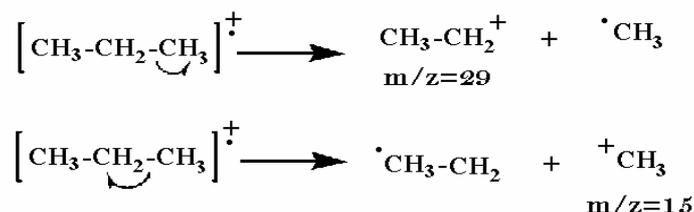
V.4.2 - Modes de fragmentation

Les ruptures des liaisons peuvent être simples, en α , avec réarrangement ...

V.4.2.1 - Ruptures simples

Les fragmentations caractérisées par la rupture d'une seule liaison σ sont appelées "ruptures simples". A partir d'un ion radical, ces ruptures conduisent à un ion et à un radical.

L'ion moléculaire dérivé du propane, par exemple, peut se cliver de deux façons :

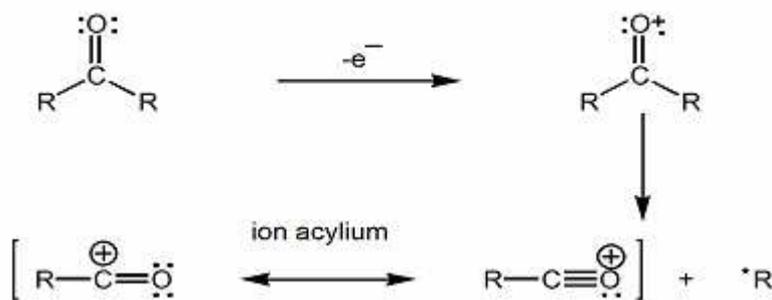


Le spectre de masse comportera des pics à $m/z = 15$ et 29 , correspondant aux cations méthyle et éthyle produits par l'une et l'autre des deux fragmentations. La première est préférentielle car elle conduit à la formation d'un cation plus stable ; le pic à $m/z = 29$ est plus intense que celui à $m/z = 15$.

V.4.2.2 - Ruptures α

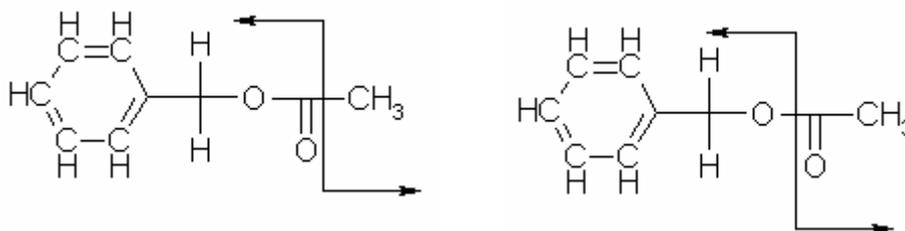
La présence d'un hétéroatome peut affecter considérablement le processus de fragmentation en raison de la « localisation » de la charge sur cet hétéroatome.

a - Les liaisons carbone-carbone adjacentes à un groupe carbonyle se brisent facilement car cela conduit à la formation d'ions acylium stabilisés par résonance.

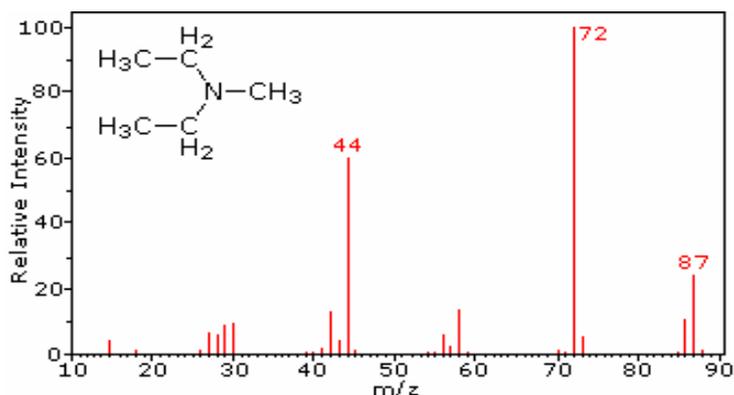
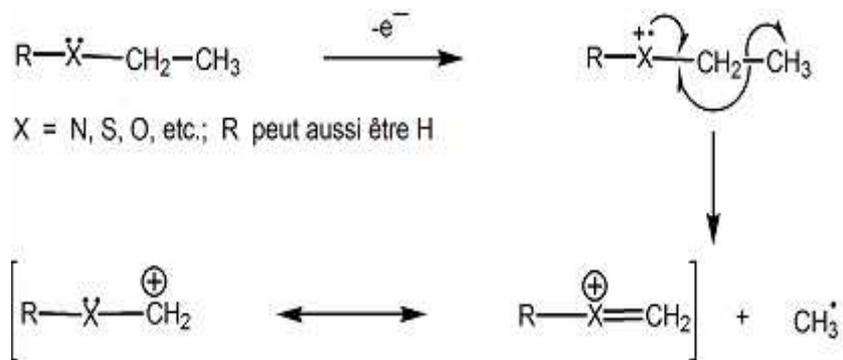


D'une façon générale, pour une molécule RCOR' (cétone, acide, ester...), on peut observer la formation des quatre ions fragments RCO^+ , $\text{R}'\text{CO}^+$, R^+ et R'^+ . Ces deux derniers fragments sont minoritaires.

Exemple :



b - Les liaisons carbone-carbone adjacentes à un hétéroatome se brisent facilement car le cation résultant est stabilisé par résonance.



V.4.2.3 - Ruptures avec réarrangement

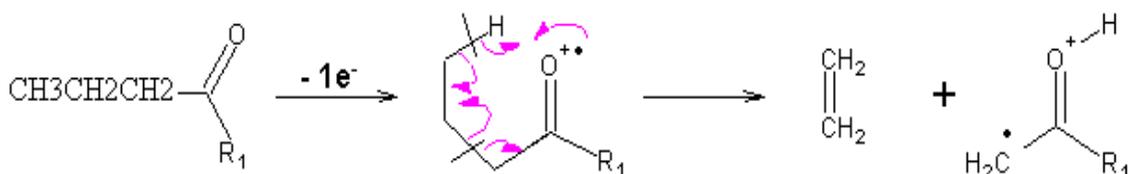
Il existe des pics dont les nombres de masse ne peuvent être attribués à une fragmentation simple. Ils proviennent en fait d'une recombinaison d'ions fragments et on les désigne sous le nom de pics de réarrangement.

Un réarrangement est une fragmentation complexe où il y a à la fois rupture et création de liaisons. Les fragmentations avec réarrangement sont favorisées si la molécule possède un état transitoire à six centres.

a - Réarrangement de McLafferty

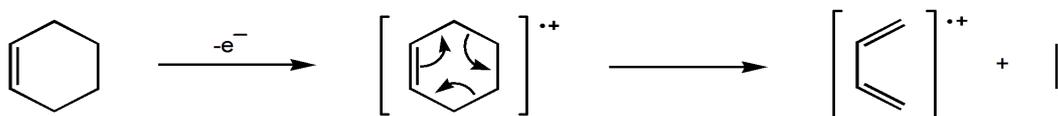
Le réarrangement de McLafferty concerne les ions comportant une liaison C=O ou C=C. Il consiste en un transfert d'hydrogène sur le site ionisé par l'intermédiaire d'un mécanisme à six centres avec élimination d'une molécule neutre d'éthylénique, conduisant à la formation d'un nouveau cation radical.

Exemple :



b - Réaction rétro-Diels-Alder

Les cyclohexènes peuvent se fragmenter via une réaction rétro-Diels-Alder.



V.5 - Fragmentations de quelques classes chimiques

V.5.1 - Les hydrocarbures

Les hydrocarbures ont des spectres de masse faciles à interpréter.

V.5.1.1 - Alcane linéaires

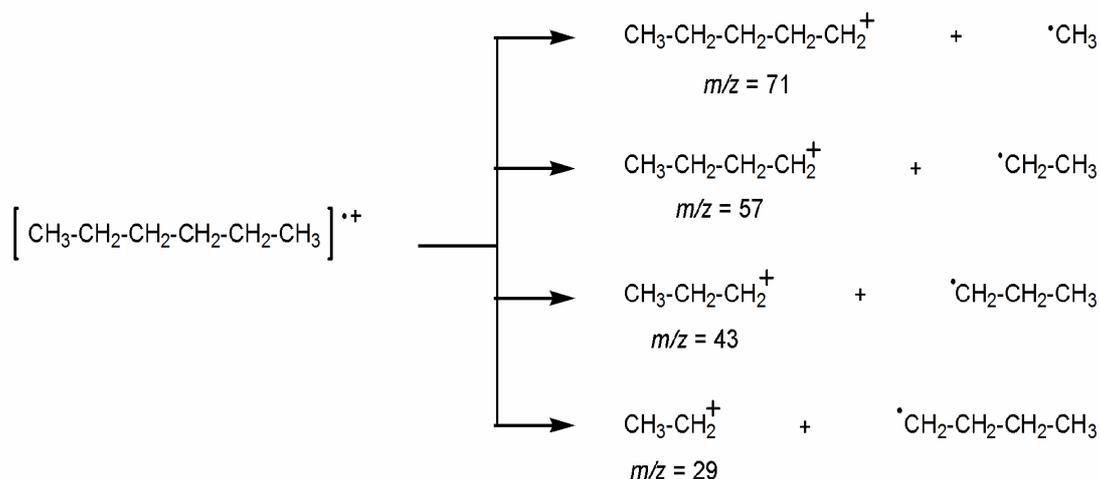
Pour tous les hydrocarbures linéaires, les ions 43 et 57 sont les pics les plus intenses du spectre car ils correspondent aux cations les plus stables.

Ion R ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₃ -CH ₂ ⁺	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ ⁺	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ⁺
m/z	15	29	43	57

Cas de l'hexane :

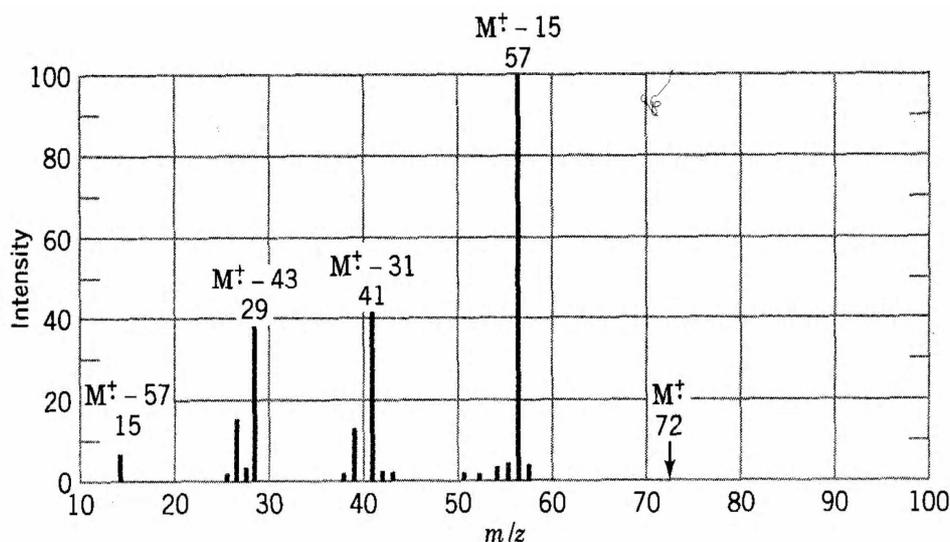
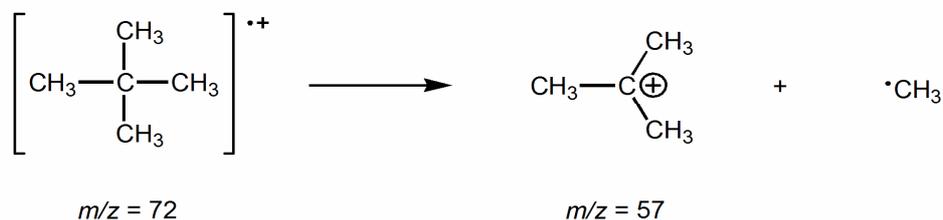
Pic parent : m/z = 86

Les autres pics importants à m/z = 71, 57 (pic de base), 43 et 29 correspondent aux fragmentations prévisibles suivantes:

V.5.1.2 - Alcane ramifiés

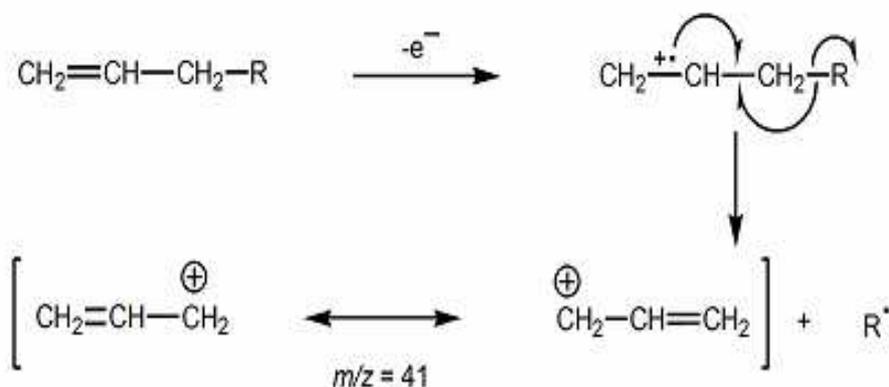
La ramification accroît la probabilité de clivage à l'embranchement étant donné la plus grande stabilité du carbocation (plus substitué) résultant.

Dans le cas du néopentane, dont le spectre de masse est représenté ci-dessous, le pic de l'ion moléculaire n'est pas visible car celui-ci se fragmente rapidement pour donner naissance à un carbocation tertiaire stable.



V.5.1.3 - Alcènes

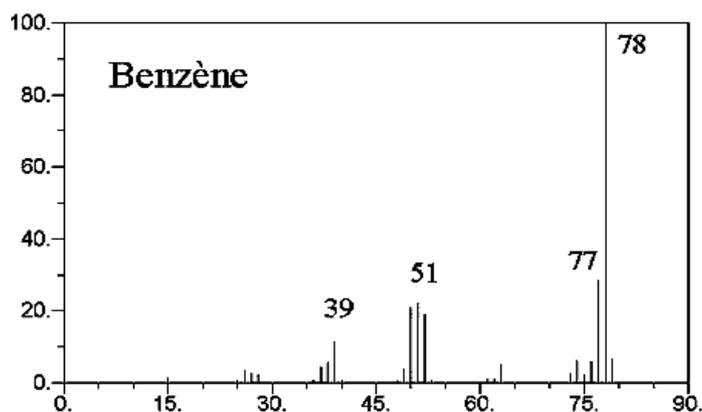
Les alcènes se fragmentent de façon à générer un cation allylique stabilisé par résonance.



V.5.1.4 - Composés benzéniques

Ces composés donnent des spectres de masse facilement interprétables. Le pic moléculaire est toujours important car l'ion moléculaire est fortement stabilisé par le cycle aromatique.

a - Le benzène



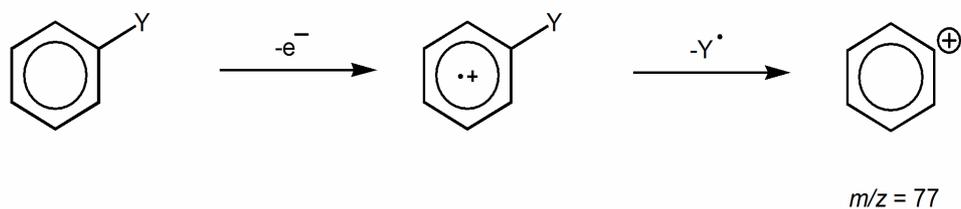
Les fragmentations du benzène sont peu importantes mais produisent des ions caractéristiques :

$m/z = 77$ $[M-H]^+$, $m/z = 51$: $C_4H_3^+$ [$77 - 26$ (acétylène)] et $m/z = 39$: ion cyclique $C_3H_3^+$.

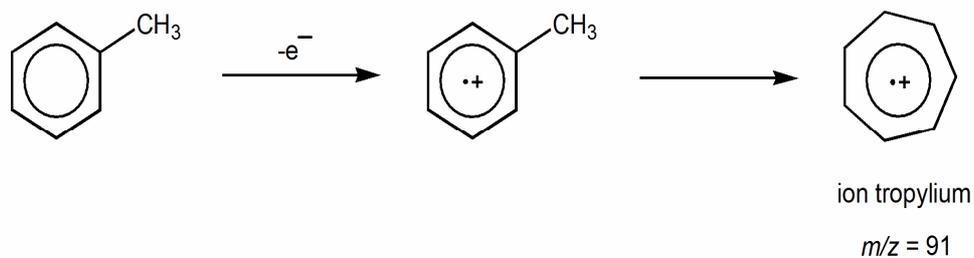
b - Les benzènes monosubstitués

Clivage α

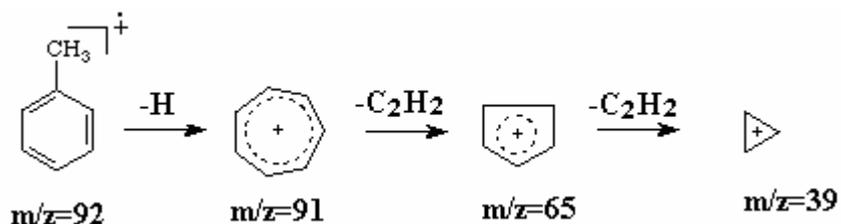
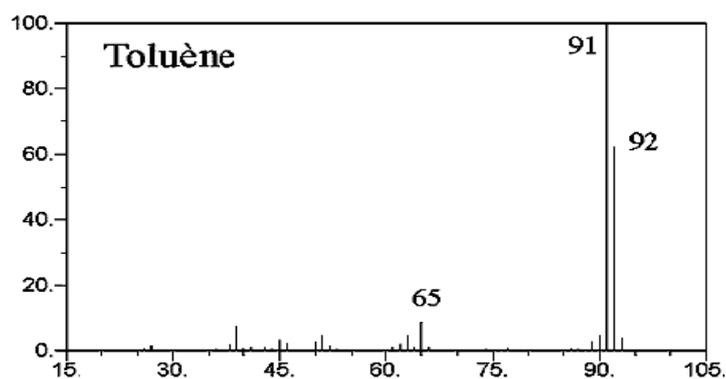
Si le substituant n'est pas un alkyle, les benzènes monosubstitués perdent fréquemment leur substituant pour former le cation phényle à $m/z = 77$.

Clivage β

Les benzènes substitués par un groupe alkyle ont une fragmentation prépondérante : la rupture en β du cycle aromatique, appelée rupture benzylique. Ils perdent un hydrogène ou un groupe alkyle de façon à former le cation aromatique tropylium à $m/z = 91$.



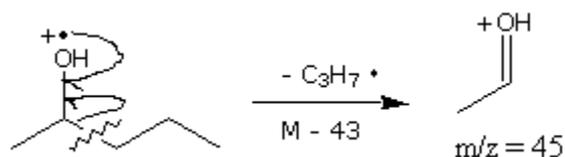
Cet ion est fortement stabilisé et constitue souvent le pic de base du spectre de masse.



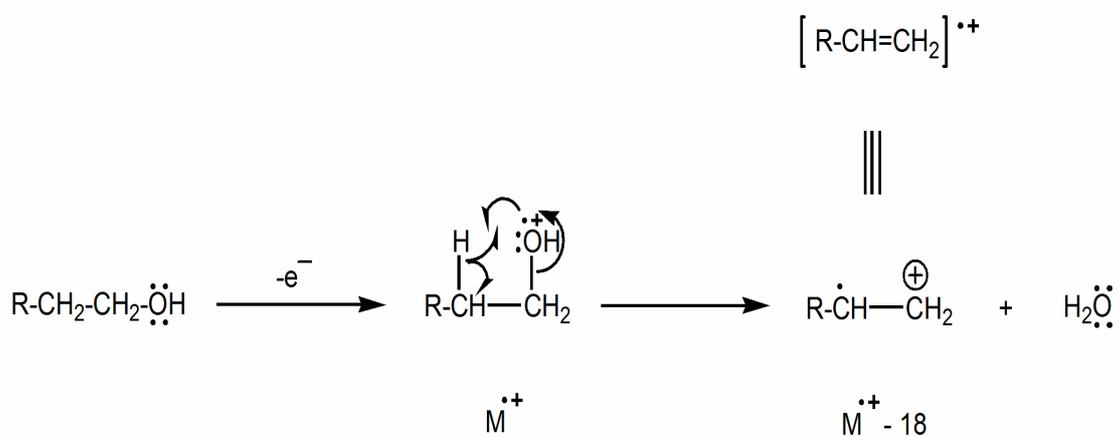
V.5.2 - Alcools

Le pic parent est souvent faible pour les alcools. La fragmentation la plus importante concerne la perte d'un groupe alkyle, préférentiellement le plus volumineux.

Exemple :

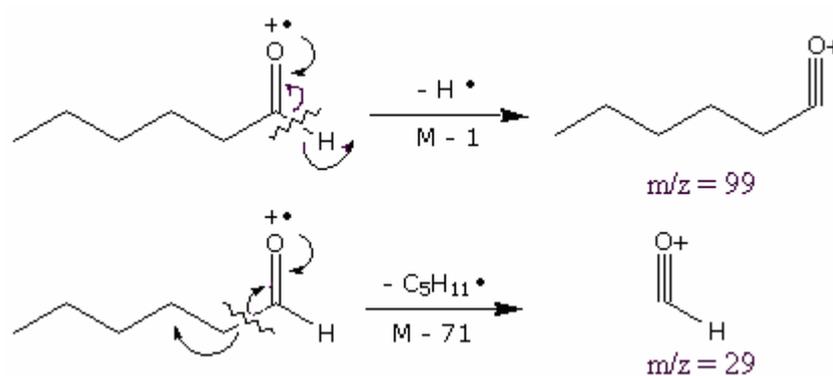


De plus, les alcools présentent souvent un pic important à M-18. Il résulte de la perte d'une molécule d'eau.

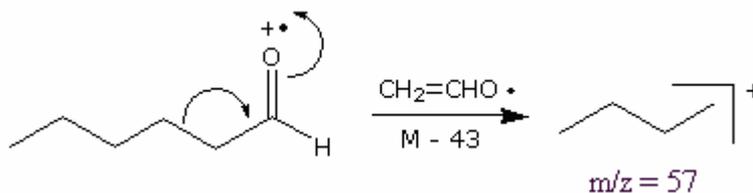


V.5.3 - Aldéhydes

* Clivage α



* Clivage β



* Réarrangement de McLafferty : un fragment de masse 44 est formé, indiquant bien la fonction aldéhyde.

