

Chapitre V

SPECTROMETRIE DE MASSE

I - INTRODUCTION

La spectrométrie de masse 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 nanogramme (10^{-9} g) et même au picogramme (10^{-12} g) sont souvent atteintes.

II - APPLICATIONS

La spectrométrie de masse est utilisée dans pratiquement 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.

III - PRINCIPE D'IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE

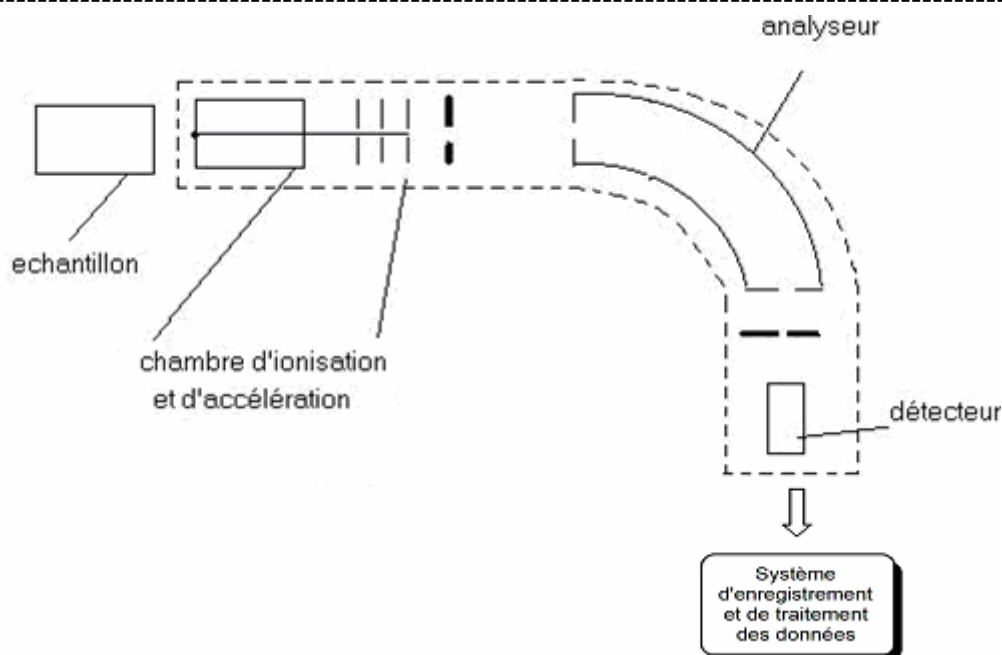
Dans le spectromètre, un faisceau d'électrons très énergétiques frappe l'échantillon. Il se produit alors une ionisation des molécules :



$M^{\cdot+}$ est un cation-radical, appelé ion moléculaire. Il correspond à la masse molaire du composé. Cet ion moléculaire va pouvoir se fragmenter et produire des cations de masses inférieures, appelés ions fragments, et des fragments neutres (radicaux ou molécules). Les ions fragments chargés sont triés selon leur rapport m/z et mesurés selon leur abondance relative.

IV - APPAREILLAGE

Un spectromètre de masse est constitué de cinq éléments principaux :



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.

V - SPECTRE DE MASSE

Le spectre de masse est un diagramme qui représente :

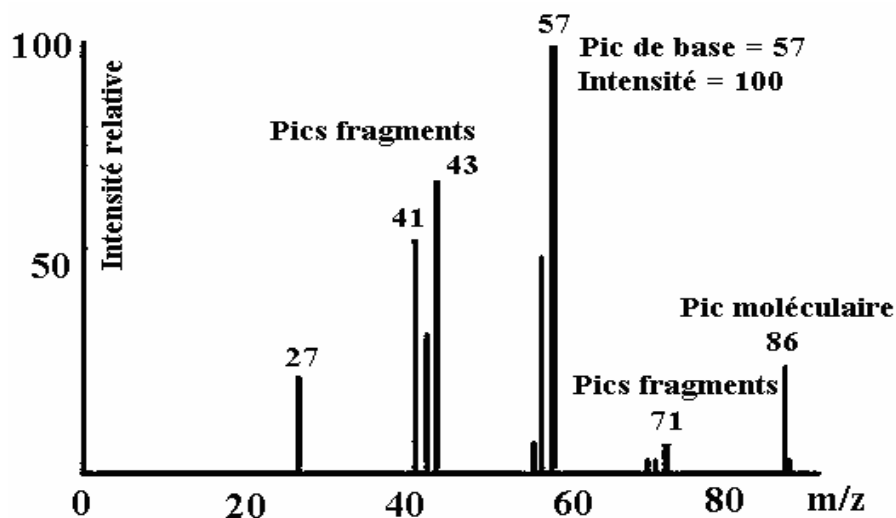
- selon l'axe des abscisses : les rapports m/z des ions détectés (en impact électronique, $z = 1$; m/z s'exprime alors en Dalton).
- selon l'axe de ordonnées : l'abondance relative de ces ions. Celle du pic le plus intense est fixée arbitrairement à 100.

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

- Le pic de base : c'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable.

- Le pic moléculaire ou pic parent : il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la substance.

- Les pics fragments : ils correspondent aux différents ions fragments.



Spectre de masse de l'hexane C_6H_{14} ($M=86$)

- Les pics métastables : Soit $AB^+ \longrightarrow A^+ + B^+$.

AB^+ de masse m_1 ; A^+ de masse m_2

On observe parfois sur le spectre un pic métastable à une masse m^* : $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$. Cette

masse ne correspond pas à une masse réelle. La présence d'un pic métastable confirme une filiation (m_2 provient de m_1).

VI - 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 qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.

VI.1 - Masse de l'ion moléculaire

La spectrométrie de masse permet de connaître la masse moléculaire d'une substance inconnue à partir du pic moléculaire.

VI.2 - Parité de l'ion moléculaire

Un ion moléculaire donne un pic à une masse impaire s'il comporte un nombre impair d'éléments trivalents (N, P...).

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

VI.3 - Amas isotopique

Sur le tableau ci-dessous sont données 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%				

L'ensemble des pics dus à différents isotopes d'un élément constitue l'**amas isotopique**.

D'une manière générale, le nombre et les intensités relatives des pics constituant l'amas isotopique sont déterminés 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 : CH₃Br

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

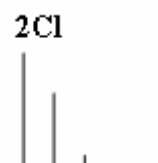
Dans l'amas isotopique, on a deux pics à M et M+2 d'intensité relative 1:1.



Exemple 2 : CH₂Cl₂

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

Il y a 3 pics à M, M+2 et M+4 avec des intensités relatives 9:6:1.

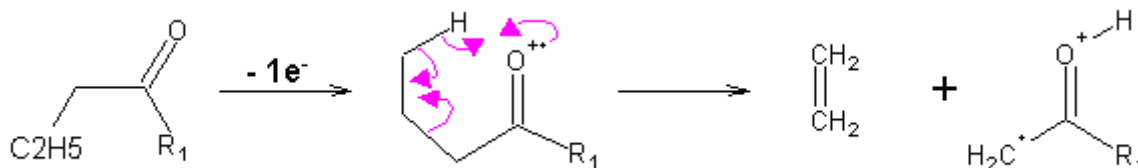


VI.4 - Exploitation des ions fragments

Les facteurs influençant le processus de fragmentation sont les suivants :

- Les liaisons faibles se coupent plus facilement.
- Les fragments stables ont tendance à se former plus facilement.
- Les fragmentations avec réarrangement sont favorisées si la molécule possède un état transitoire à 6 centres.

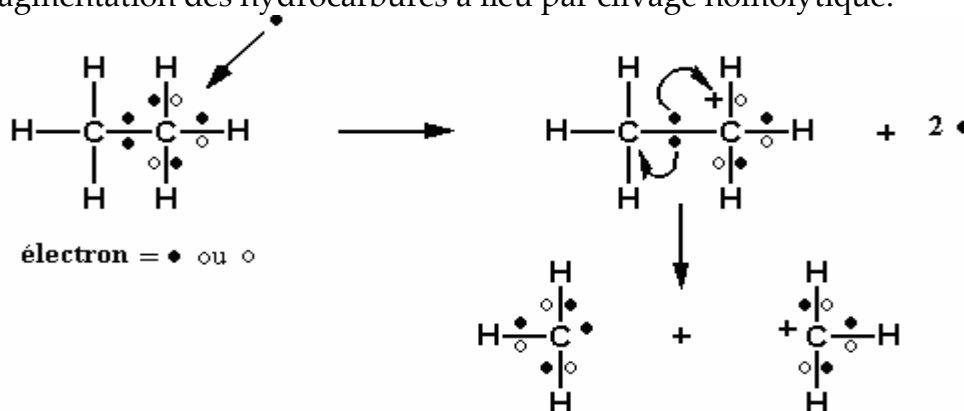
Réarrangement de McLafferty : H en γ d'une insaturation.



VII - FRAGMENTATIONS CARACTERISTIQUES DE QUELQUES CLASSES CHIMIQUES

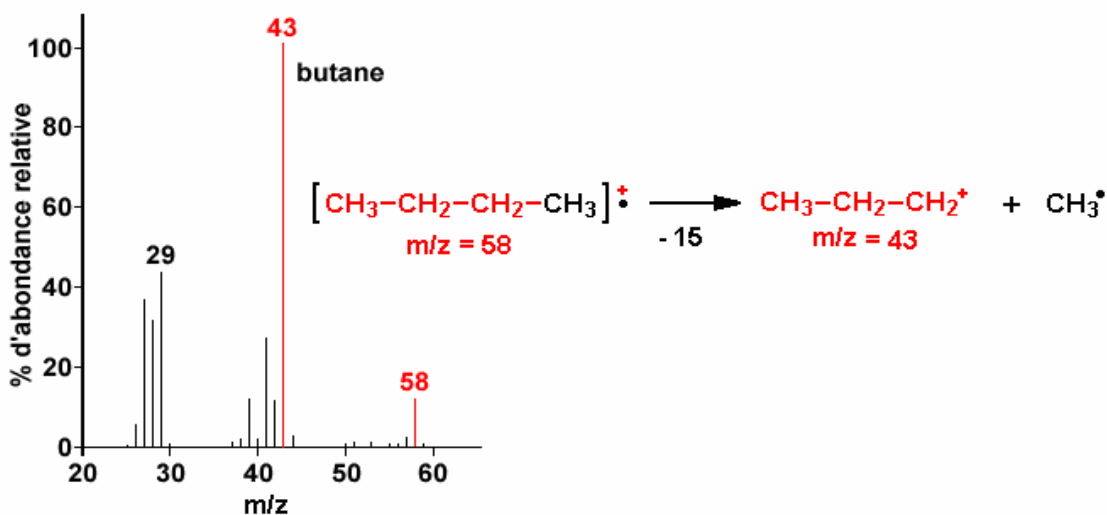
VII.1 - Les hydrocarbures aliphatiques

La fragmentation des hydrocarbures a lieu par clivage homolytique.

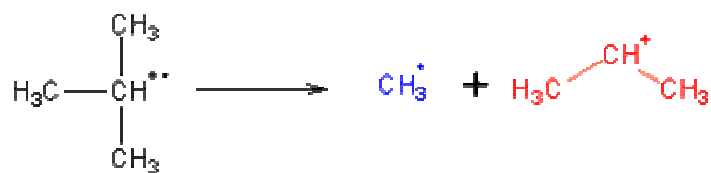


Pour tous les hydrocarbures linéaires, les ions 43 et 57 sont les pics les plus intenses du spectre car ils correspondent aux cations les plus stables.

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



Dans les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait dans le sens à donner le carbocation le plus stable.



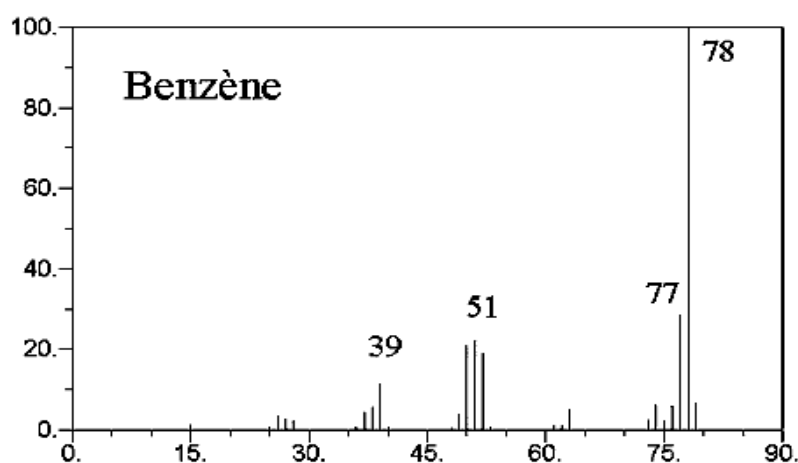
Le cation isopropyle est plus stable que le cation CH_3^+ .

Ordre croissant de stabilité : $\text{CH}_3^+ < \text{RCH}_2^+ < \text{R}_2\text{CH}^+ < \text{R}_3\text{C}^+$

VII.2 - Les composés benzéniques

Ces composés donnent des spectres de masse facilement interprétables. Le pic moléculaire est toujours intense car l'ion moléculaire est fortement stabilisé.

a - Le benzène

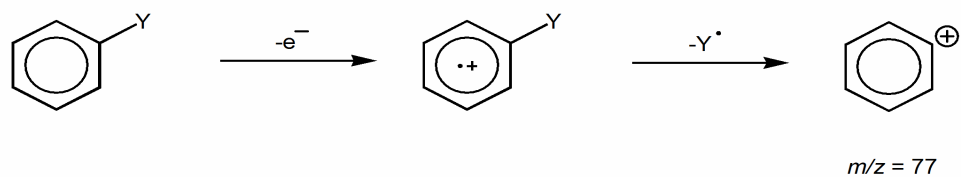


Les fragmentations du benzène produisent des ions caractéristiques : $m/z = 77$ $[\text{M}-\text{H}]^+$, $m/z = 51$: C_4H_3^+ $[77 - 26$ (acétylène)] et $m/z = 39$: ion cyclique C_3H_3^+ .

b - Les benzènes monosubstitués

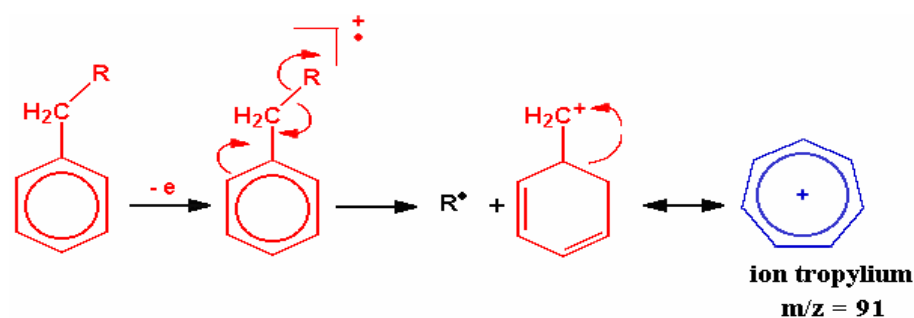
Clivage α

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

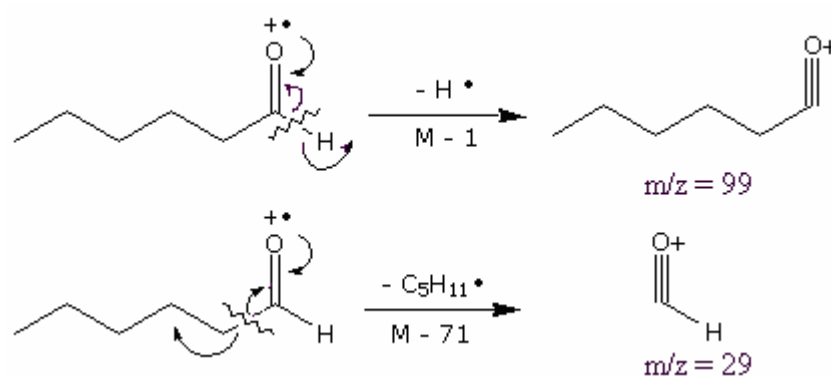
Les benzènes substitués par un groupe alkyle ont une fragmentation prépondérante : la rupture en β du cycle aromatique, appelée rupture benzylique. Ils perdent un hydrogène ou un groupe alkyle de façon à former le cation aromatique tropylium à $m/z = 91$.



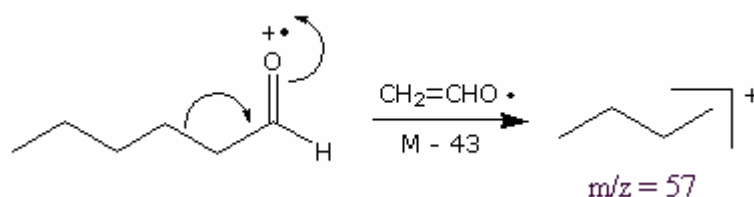
Cet ion est fortement stabilisé et constitue souvent le pic de base du spectre de masse.

VII.3 - Les aldéhydes

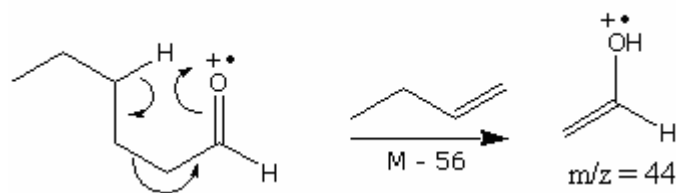
Clivage α



Clivage β



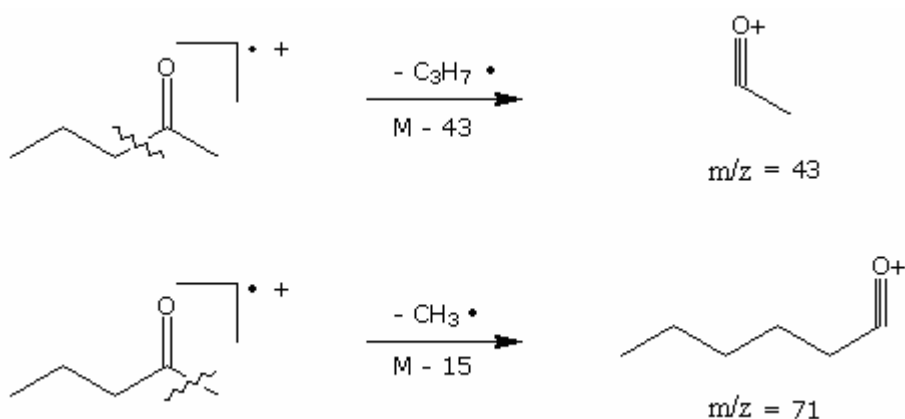
Réarrangement de McLafferty : Dans cet exemple, on a un H en γ de l'insaturation (fonction aldéhyde).



VII.4 - Les cétones et les esters

Le mode de fragmentation le plus fréquent des cétones et des esters ($R'COR''$ et $R'COOR''$) est la rupture en α qui peut donner $R'CO^+$ ou $R''CO^+$.

Clivage α



Pour d'autres fonctions chimiques, consulter les sites :

http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/masse/Ms1/spectro_masse2.html

http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/masse/Ms1/spectro_masse3.html

<http://old-www.u-psud.fr/orsay/formations/maitrisechimie.nsf/masseours.htm!OpenPage>

<http://www.chemistry.ccsu.edu/glagovich/teaching/316/index.html>

