

Le spectromètre de masse

Avec, pour quelques pages, la participation initiale de Jérôme Gillet, étudiant 2001-2002 du département chimie de l'IUT.

Références bibliographiques

1. *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, M Hesse, H Meier, B Zeeh, ed. Masson, 1997.
2. *Organic Chemistry*, Fessenden & Fessenden, Brooks/Cole, 1986.
3. *Analyse chimique*, F et A Rouessac, ed. Masson, 1997.
4. *Mass spectrometry*, E Hoffmann, V Stroobant, ed. Wiley, 2001.
5. *Physique*, J P Durandeau et al, Term S, ed. Hachette, 1995.

Plan

Principe

- 1.1. principe
- 1.2. schéma
- 1.3. introduction de l'échantillon
- 1.4. ionisation
- 1.5. séparation des masses
- 1.6. détection des ions

Le champ électrique

- 2.1. Etude du mouvement rectiligne uniformément accéléré.
- 2.2 Equations du mouvement
- 2.3. Calcul de v_A

Le champ magnétique

- 3.1. La force de Lorentz
- 3.2. Etude du mouvement circulaire uniforme
- 3.3. Calcul des distances

Fragmentation

- 4.1 Fragmentation alpha
- 4.2 Types de fragmentation

Principe

1.1. Principe

Le spectromètre de masse permet de séparer des ions proportionnellement à la masse. Il comprend quatre parties:

1. introduction de l'échantillon
2. génération des ions
3. séparation des masses
4. détection des ions

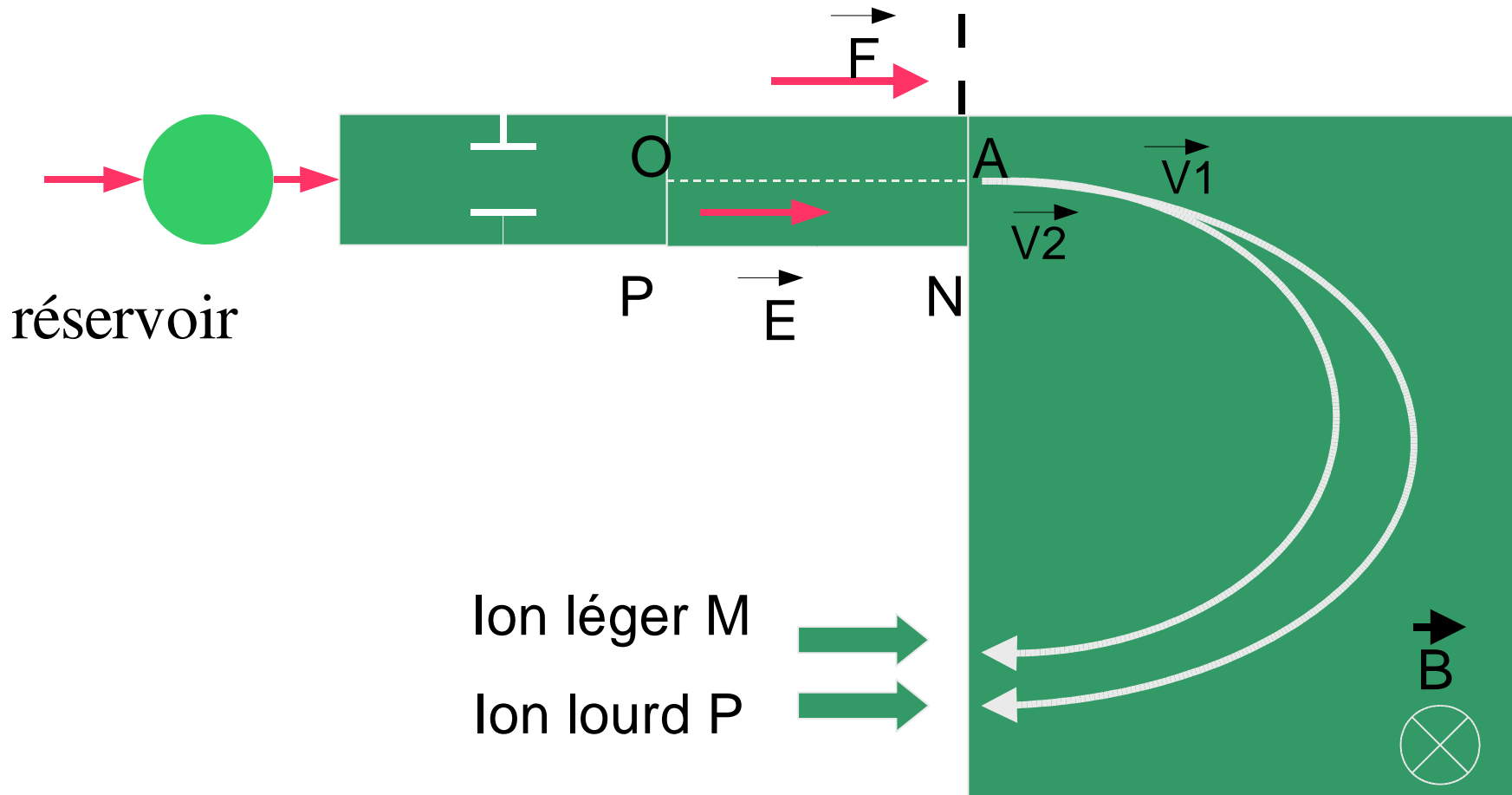
Dans la source d'ions (2) et dans l'analyseur magnétique (3 et 4) il règne un vide poussé.

La méthode la plus courante est la spectrométrie de masse par impact électronique (electron impact, EI).

1.2. Schéma

source d'ions
 10^{-3} à 10^{-4} Pa

séparation des masses
 10^{-6} à 10^{-7} Pa



1.3. Introduction de l' échantillon

L'échantillon sous pression normale est introduit dans un vide poussé sans rompre ce vide.

1.3.1. Introduction gazeuse: gas inlet

Un liquide (0,1 à 1mg) est injecté à l'aide d'une *microseringue*, dans le réservoir, où il est vaporisé.

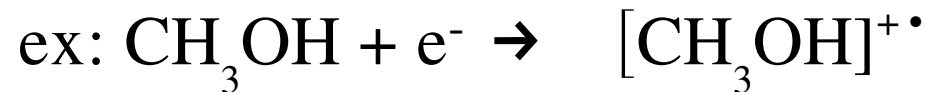
Un appareil de chromatographie en phase gaz : *CPG* ou de chromatographie liquide: *CPL*, *CLHP* (CL Haute Performance), peut également être utilisé. Dans ce cas, (10^{-9} à 10^{-15} g) d'échantillon peuvent être injectés.

1.3.2. Introduction directe

Un échantillon à l'état cristallin (0,001 à 0,1 mg) est placé dans une *sonde*. Cette sonde est introduite dans la source d'ionisation et chauffée. L'échantillon s'évapore.

1.4. Ionisation

- Dans la source d'ions, la différence de potentiel entre la cathode et l'anode varie entre 0 et ~300V. L'énergie des électrons varie donc de 0 à 300eV. Généralement un courant de ~70eV est utilisé.
- Les molécules neutres entrent en collision avec les électrons. Des **ions-moléculaires** chargés positivement (molécules-ions) sont formés.



Quand le méthanol est bombardé par des électrons, il perd un électron. Il en résulte un ion-radical possédant un électron non apparié et une charge +1. Il est symbolisé par: $+ \bullet$. L'ion-radical qui résulte de l'éjection d'un électron d'une molécule est un ion-moléculaire. Le rapport m/z de l'ion-moléculaire du méthanol est 32.

- Ces ions sont ensuite accélérés par un champ électrique et ils entrent dans l'analyseur magnétique avec la vitesse: $v = (2qU/m)^{1/2}$ (voir champ électrique).

1.5. Séparation des masses

Elle se fait dans l'analyseur magnétique, où règne un champ magnétique d'environ 1 tesla = 10^4 gauss.

Le rayon de la déviation circulaire est: $R = mv / qB$

Puisque $v = (2qU/m)^{1/2}$, on déduit le rapport: $m/q = R^2 \cdot B^2 / 2.U$
avec m en kg/molécule et q en coulomb ($1.6 \cdot 10^{-9}$ C pour $|e|$).

avec m, en unités de masse atomique et z, le nombre de charges: +1,+2

$$m/z = k \cdot R^2 \cdot B^2 / 2.U$$

C'est l'équation fondamentale de la spectrométrie de masse.

Une uma correspond à 1/12 de la masse d'un atome de ^{12}C .

(voir champ magnétique).

1.6. Détection des ions

Le courant ionique, très faible est amplifié à l'aide de:

- Multiplicateur d'électrons (EM electron multiplier)
- Détecteurs à microcanaux.
- Photomultiplicateurs.

Le signal obtenu est ainsi plus intense.

Le champ électrique

2.1. Etude du mouvement rectiligne uniformément accéléré

Les ions pénètrent en O dans un champ électrique uniforme et constant, créé par une tension U appliquée entre les deux plaques P et N. Ils sont accélérés jusqu'en A.

Les ions sortent en A avec les vitesses v_1 et v_2 . Leurs vitesses sont négligeables en O.

Force électrique: $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$
dirigée de O vers A (ion > 0).

Loi de Newton: $\vec{F} = m \cdot \vec{a}$

$$\vec{a} = (q / m) \cdot \vec{E}$$

Si E: uniforme et constant, alors a: constant

Le vecteur accélération d'une particule chargée est constant.

2.2. Equations du mouvement

$$a_x = dv_x / dt \quad a_y = dv_y / dt \quad a_z = dv_z / dt$$

$$E_x = E \quad E_y = 0 \quad E_z = 0$$

$$a_x = (q/m).E \quad a_y = 0 \quad a_z = 0$$

Intégration: $v_x = (q/m).E.t + k \quad t=0 \quad v = v_0$

$$v_x = (q/m).E.t + v_0 \quad v_y = 0 \quad v_z = 0$$

Intégration: $x = 1/2 (q/m)E.t^2 + v_0.t + k \quad t=0, x=0, k=0$

$$x = 1/2 (q/m)E.t^2 + v_0.t \quad y = 0 \quad z = 0$$

Une particule chargée pénétrant dans un champ électrique uniforme, perpendiculairement aux plaques, est animée d'un *mouvement rectiligne uniformément accéléré.*

2.3. Calcul de v_A

Théorème de l'énergie cinétique:

Quand une particule passe de O en A, dans un champ E, uniforme et indépendant du temps, le travail reçu par la particule est:

$$W_{OA} = q \cdot \vec{E} \cdot \vec{OA} = q \cdot (V_O - V_A) = q \cdot U_{OA}$$

$$\frac{1}{2} m v_A^2 - \frac{1}{2} m v_O^2 = q \cdot U$$

$$v_O \text{ négligeable, donc } v_A = (2 \cdot q \cdot U / m)^{1/2}$$

U = potentiel d'accélération

La vitesse des ions dépend de leur masse.

Le champ magnétique

3.1. La force de Lorentz

- Le champ magnétique est uniforme.
- La force agissant sur les ions est la force de Lorentz: $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$
- Point d'application : ion considéré.
- Direction : orthogonale au plan (\vec{v}, \vec{B}) .
- Sens : le trièdre $(q \vec{v}, \vec{B}, \vec{F})$ est direct.
- Règle des 3 doigts de la main droite:
pouce: $q \vec{v}$, index \vec{B} et le majeur donne le sens de la force magnétique \vec{F} .

$$F = |q.v.B.\sin\alpha| \quad \text{C. m.s}^{-1} \text{ .tesla}$$

$$\text{si } \vec{v} // \vec{B} \quad \rightarrow \quad \sin \alpha = 0 \quad \rightarrow \quad F=0$$

$$\text{si } \vec{v} \perp \vec{B} \quad \rightarrow \quad \sin \alpha = 1 \quad \rightarrow \quad F=q.v.B$$

3.2. Etude du mouvement circulaire uniforme

\vec{B} constant, donc le mouvement est uniforme et
 $v = v_A$

La trajectoire est située dans le plan orthogonal à \vec{B} passant par A et contenant \vec{v} .

La trajectoire est circulaire:

$$\vec{F} = ma = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$$
$$\vec{a} = (q/m) \cdot (\vec{v} \wedge \vec{B})$$

Etude du mouvement

Dans cette base, on montre que:

$$\mathbf{a} = (dv/dt) \cdot \mathbf{u} + (v^2/R) \cdot \mathbf{n} = \mathbf{a}_t + \mathbf{a}_n$$

$$(dv/dt) = 0 \quad (\text{car } v \text{ uniforme})$$

$$\text{donc} \quad \mathbf{a} = (v_0^2/R) \cdot \mathbf{n} = (q/m) \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$$

$$(\text{Rappel} : \vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B})$$

$$\text{et } \vec{F} = \vec{a} \cdot m)$$

Etude du mouvement

$$(\vec{v}, \vec{B}) = \alpha = \pi/2 \quad \sin \alpha = 1$$

donc $v^2 / R = (q.v.B) / m$

d'où $R = (m.v) / q.B$

Donc le mouvement est circulaire et
uniforme

Etude du mouvement

Une particule chargée pénétrant dans un champ magnétique uniforme constant, avec un vecteur vitesse \vec{v} , orthogonal à \vec{B} , est animée, dans le plan orthogonal à \vec{B} et contenant \vec{v} , d'un mouvement circulaire uniforme, à la vitesse v et de rayon R .

$$R = (m.v) / (q.B)$$

3.3. Calcul des distances

$$R = m.v / q .B \quad \text{et } v = (2. q.U/m)^{1/2}$$

donc: La distance AM ou AP:

$$D = 2R = 2.m.v / q .B$$

$$D = (2.m / q.B) . (2. q.U/m)^{1/2}$$
$$= (8.U/ q .B^2)^{1/2} . m^{1/2}$$

La distance MP:

$$MP = D_2 - D_1 = (8.U/ q.B^2)^{1/2} . (m_2^{1/2} - m_1^{1/2})$$

Fragmentation des composés organiques

4.1 Fragmentation alpha

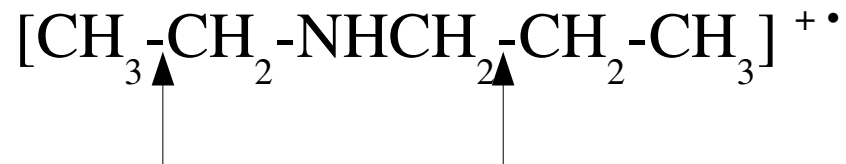
Après l'ionisation initiale, l'ion moléculaire se fragmente en radicaux ou petites molécules neutres.

Par ex: Dans le spectre du N-ethylpropylamine, l'ion moléculaire apparaît à $m/z = 87$. D'autres pics apparaissent à $m/z = 58$ et $m/z = 72$.

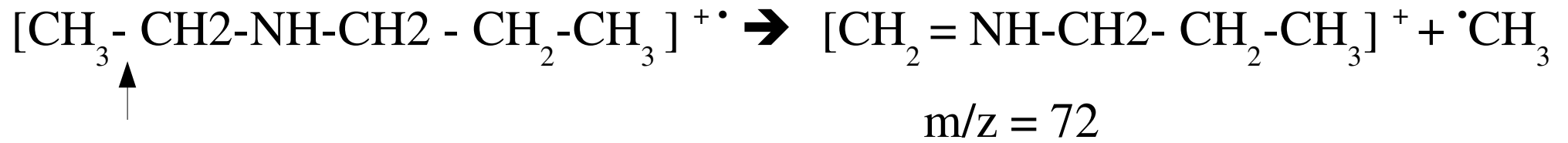
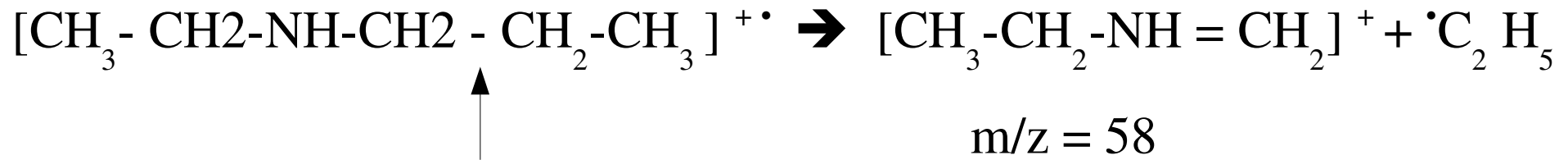
$87 - 58 = 29 =$ perte d'un groupement éthyle.

$87 - 72 = 15 =$ perte d'un groupement méthyle.

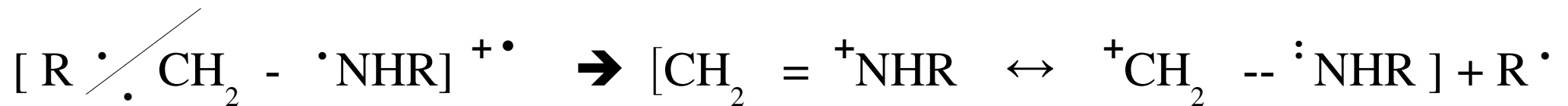
Ce type de fragmentation est appelé : fragmentation alpha.



Elle est rencontrée dans les amines et les éthers.



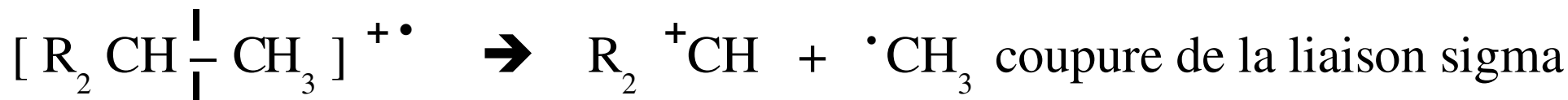
Le cation formé est stabilisé. Il existe une résonance entre deux formes extrêmes:



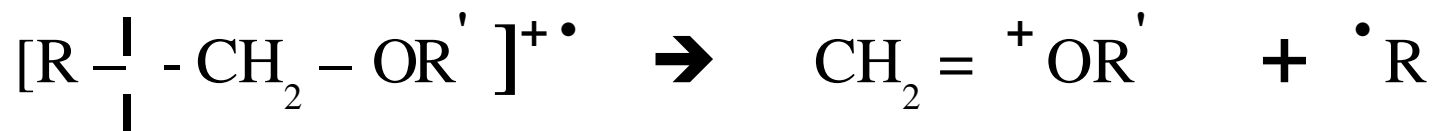
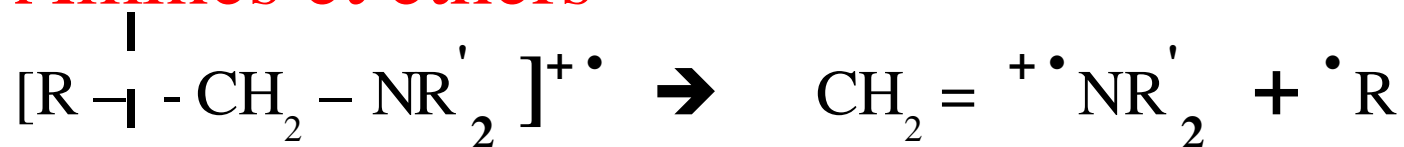
Une fragmentation semblable se produit au niveau d'une liaison connexe à un groupement carbonyle ou en alpha de l'oxygène.

4.2 Types de Fragmentation

Alcanes

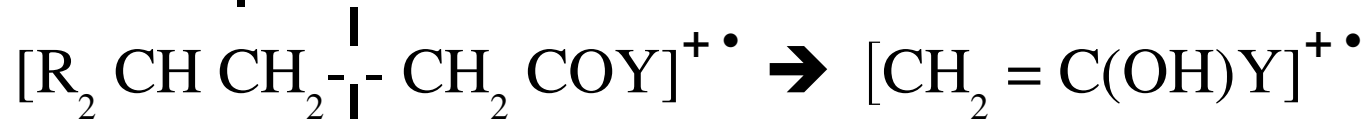
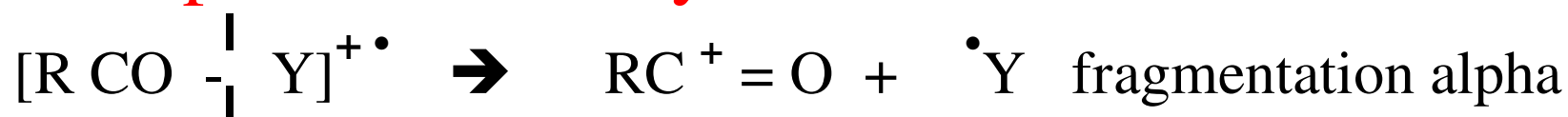


Amines et ethers



fragmentation alpha

Groupe carbonyle



réarrangement Mc Lafferty

Alcools



perte d'une petite molécule