

III.1. Définition

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt (composés organiques) par mesure de leur masse mono-isotopique. Soit des composés connus par comparaison du spectre de masse obtenu avec une bibliothèque de spectres. Soit de composés complètement inconnus. De plus la spectrométrie de masse permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant.

III.2. Principe

La spectrométrie de masse (SM) désigne une méthode de caractérisation de la matière qui repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires des espèces individuelles présentes dans l'échantillon. Le principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse /charge (m/z). Son concept est simple, consiste à bombarder le composé par un faisceau d'électrons, Le nombre d'ions de chaque unité m/z est enregistré sous forme de pic. Un spectre de masse représente l'intensité des pics en fonction de m/z .

III. 3. Techniques d'ionisation

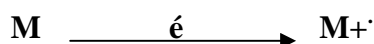
Il existe principalement trois sources d'ionisations. Les ionisations électronique et chimiques sont les seules qui nécessitent un certain niveau de vide ; sont préférentiellement utilisés en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (l'ionisation chimique fonctionnant à partir d'une source d'ionisation électronique). En revanche, les deux sources à pression atmosphérique (electrospray et APCI) dites à « ionisation douce », sont principalement utilisées en couplage avec la chromatographie liquide.

III.3.1. Technique d'ionisation en phase gazeuse

Ce sont les techniques les plus utilisées :

A. Ionisation par impact électronique IE

Si l'énergie cinétique est suffisante lors de la rencontre des électrons émis par un filament et les molécules d'intérêt au niveau de la source, un électron est arraché de la molécule M, la transformant en un ion radical M^+ (ion moléculaire).



L'ion radical M^+ peut ensuite se fragmenter suivant son énergie interne. L'ionisation électronique conduit ainsi à un spectre assez fourni, avec de nombreux fragments, très riche en informations structurales. Cette technique reste la plus utilisée, son seul inconvénient est que l'impact électronique est si puissant qu'il provoque une fragmentation si importante qu'il est parfois impossible d'observer le pic moléculaire, dans ce cas, on a recours à une technique d'ionisation plus douce.

B. Ionisation chimique

C'est une technique plus douce que l'IE et en plus du dispositif de l'IE. Un gaz réactif (méthane, isobutane, ammoniac) est introduit dans la source et il est ionisé par impact électronique. S'ensuit une série de réactions qui donnent naissance à des ions pouvant réagir avec les molécules d'intérêt arrivant dans la source. Ce type de réactions ions/molécules produit principalement (mode positif) des ions $[M+H]^+$ permettant ainsi d'accéder à la masse de la molécule.



III. 3. 2. Techniques d'ionisation par désorption

Ce type de techniques est utilisé dans le cas des composés lourds non volatils, car ces derniers passent directement d'une phase condensée à la phase vapeur sous forme d'ions.

A. Ionisation par désorption de champ FD

Un électron arraché à l'échantillon et un cation est formé dont l'énergie excédentaire est faible pour produire une fragmentation. On observe principalement le pic de l'ion moléculaire. Pour les stéroïdes, c'est une bonne technique qui permet la détermination de leur masse molaire, car en IE et IC aucun pic moléculaire n'est observé pour ces composés.

B. Ionisation par bombardement d'atomes rapides FAB

Les échantillons sont bombardés par des ions lourds tel que l'argon ou le xénon très énergétiques (figure 22), ce qui permet de produire des ions positifs $[M+1]^+$ ou négatifs $[M-1]^-$ par déprotonation. Cette technique est utilisée pour la détermination de M, le reste du spectre est moins utile à cause de la présence d'ions générés par la matrice et qui masquent certains fragments. Grâce à cette technique FAB, on peut analyser des molécules polaires de haut poids moléculaire (peptides, protéines, nucléosides, saccharides, antibiotiques, sels d'acides minéraux) et faire des déterminations de structure ; mais malheureusement on obtient souvent un bruit de fond important dû à la matrice liquide.

La FAB peut être intéressante pour les polysaccharides et les peptides, car les fragmentations se produisent au niveau des liaisons glycosidiques et peptidiques, offrant ainsi une méthode de séquençage de ces composés (figure 23).

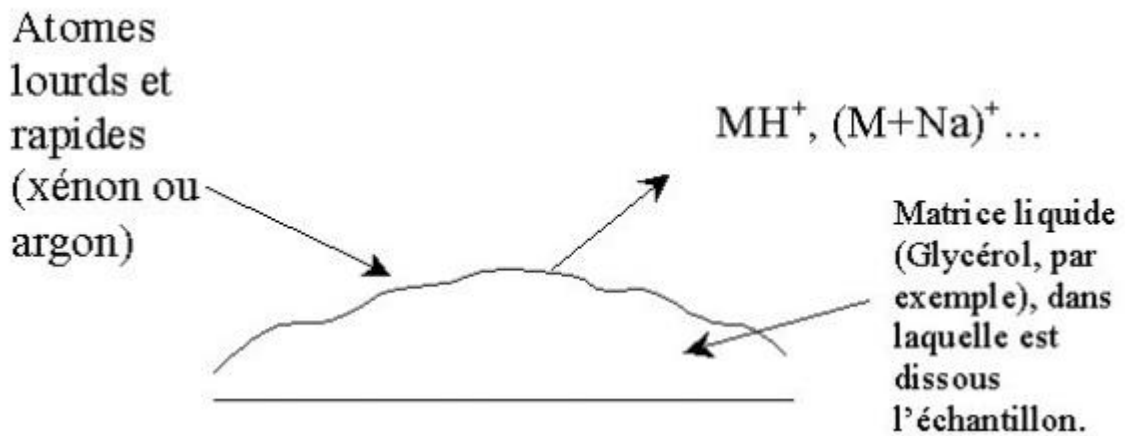


Figure 22 : Ionisation par bombardement d'atomes rapides FAB

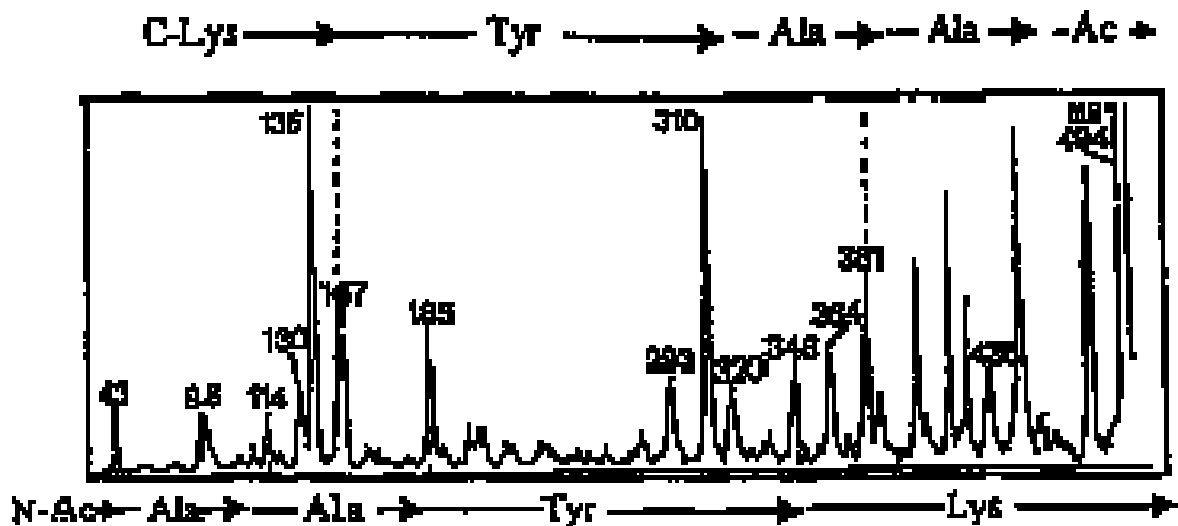


Figure 22 : Séquençage des peptides.

A. Ionisation-désorption par plasma (PDMS)

C'est une technique très spécialisée, utilise les produits de fission de l'isotope radioactif ^{252}Cf pour bombarder une cible sur laquelle est déposé l'échantillon à analyser. Le californium se désintègre en émettant des ions multichargés de très grande énergie cinétique (environ 100 MeV).

Ce principe est illustré sur la figure ci-dessous :

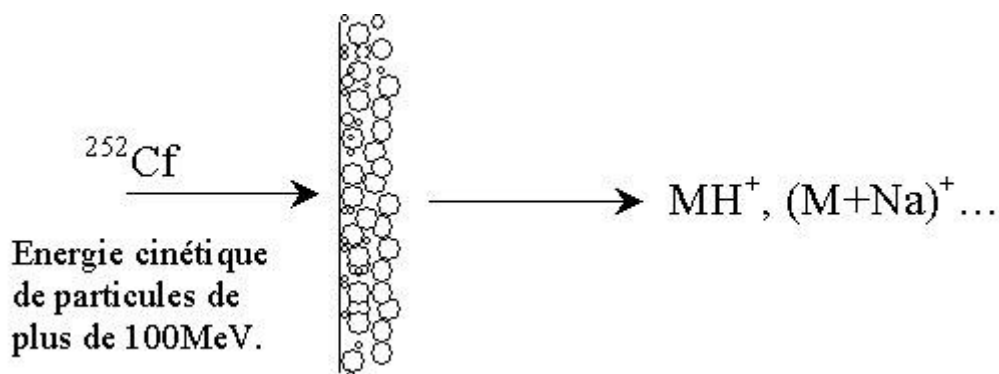


Figure 24 : Ionisation-désorption par plasma.

D. Désorption-ionisation laser

Cette méthode est utilisée avec un spectromètre à temps de vol (TOF) ou bien à transformée de Fourier (FT). Un faisceau laser pulsé est utilisé pour l'ionisation de l'échantillon. Deux types de lasers sont employés : un laser à CO_2 qui émet dans l'IR lointain et un laser néodyme/yttrium-aluminiumgrenat (Nd/YAG) quadruplet en fréquence qui émet dans l'UV à 266 nm (figure25). La technique est bien plus puissante assistée d'une matrice, l'inconvénient est l'interférence de cette matrice avec les échantillons, ce qui rend l'attribution de l'ion moléculaire d'un composé aléatoire.

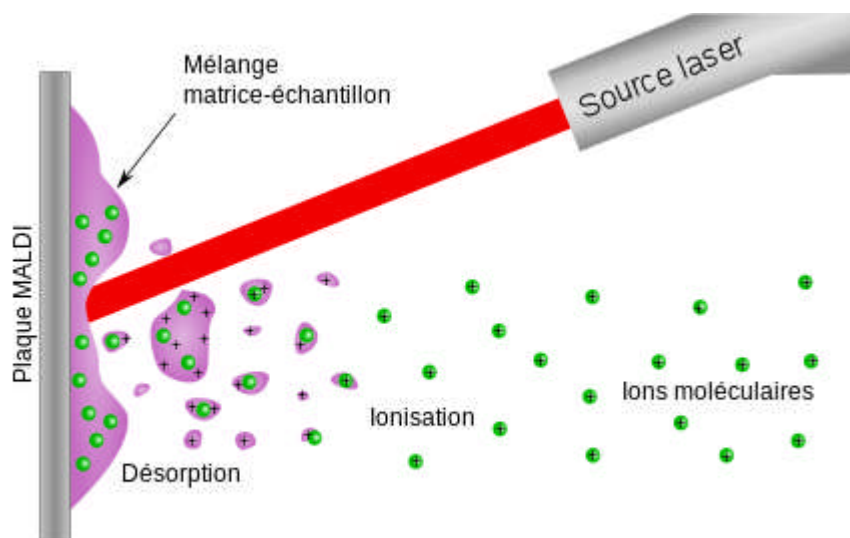


Figure 25 : Désorption-ionisation laser.

III.3.3. Techniques d'ionisation par évaporation

Les ions ou les composés neutres en solution sont isolés et simultanément ionisé par évaporation du solvant, en libérant les ions pour l'analyse de masse.

A. Spectrométrie de masse thermospray

L'échantillon est introduit en solution dans le spectromètre de masse, le solvant est ensuite évaporé et les ions sont analysés. Cette méthode fut une des premières à être couplée à la chromatographie liquide en phase gazeuse. Cette technique a été largement dépassée par l'électrospray.

B. Spectrométrie de masse par électrospray (ES)

L'échantillon en solution pénètre la source d'ions via un capillaire de silice, un aérosol de gouttelettes chargées se forme, la taille de ces dernières diminue avec l'évaporation du solvant, en conséquence la concentration en ions augmente. La technique (tableau IV) est très utilisée pour les composés ayant plusieurs sites chargés comme les protéines.

Tableau IV : Résumé des techniques d'ionisation.

Technique d'ionisation	Ions formés	Avantages	Inconvénients
Impact Electronique IE	M^+	Possibilité de recherche dans les bases de données. Informations structurales	M^+ parfois absent
Ionisation chimique IC	$M+1$, $M+18...$	M^+ en général présent	Peu d'informations structurales
Désorption de champ FD	M^+	Composés non volatils	Equipement spécialisé
Bombardement d'atomes rapides FAB	$M+1$, $M+cation$ $M+matrice$	Composés non volatils Informations sur le séquençage	Interférences avec la matrice Difficulté d'interprétation
Désorption plasma	M^+	Composés non volatils	Interférences avec la matrice
Désorption laser	$M+1$, $M+matrice$	Composés non volatils	Interférences avec la matrice
Thermospray	M^+	Composés non volatils	Dépassée
Electrospray	M^+ M^{++} M^{+++}	Composés non volatils Couplage possible avec la chromatographie Forme des ions Poly-chargés	Classes de composés limitées Peu d'informations structurales.

III.4. Interprétation d'un spectre de masse par ionisation électronique (IE)

Le spectre de masse est un diagramme qui représente :

- Selon l'axe des abscisses le rapport m/z des ions détectés (en impact électronique $z=1$) s'exprime en dalton.
- Selon l'axe des ordonnées, l'absorbance relative de ces ions et celle du pic le plus intense est fixé arbitrairement à 100%.

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

Exploitation de l'ion moléculaire (les masses moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...).

Exploitation des ions fragments qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.

III.4.1. Identification du pic de l'ion moléculaire

L'intensité du pic moléculaire (figure 26) ou appelé aussi pic parent dépend de la stabilité de l'ion moléculaire, les ions les plus stables sont ceux des systèmes aromatiques.

Parfois ce pic est très faible ou même inexistant (alcools aliphatiques, les nitrites, les nitrates et les dérivés nitrés), dans ce cas on a recours à l'ionisation chimique pour déterminer M.

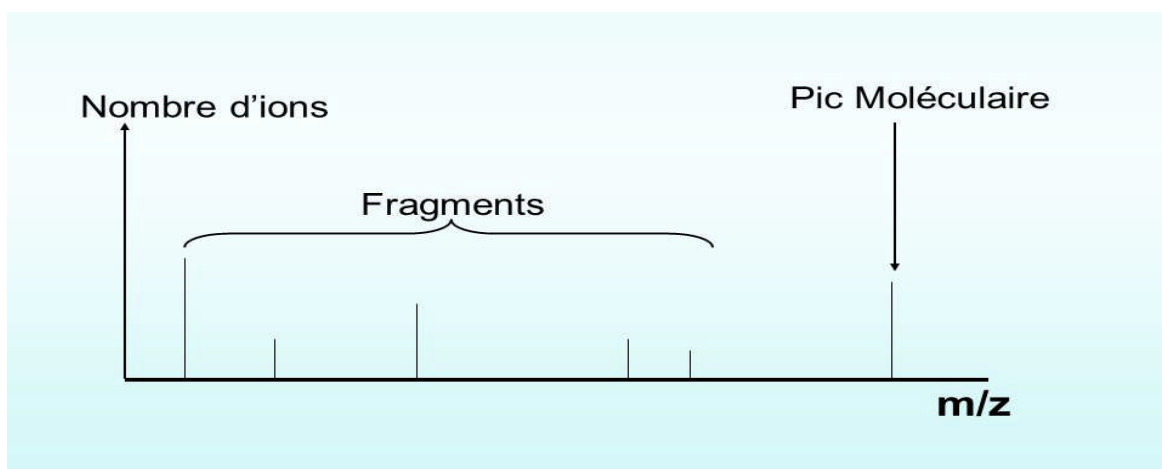


Figure 26 : Présentation du pic moléculaire et différents fragments.

III.4.2. 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.

III.4.3. Détermination d'une formule moléculaire et exploitation des fragments

- **Ion moléculaire et pics isotopiques**

La masse de l'ion moléculaire correspond à la somme des masses entières des isotopes les plus abondants.

Exemple : La molécule de C_7H_7NO , son pic moléculaire est à m/z 121.

$$121 = 7(12) + 7(1) + 14(1) + 16(1)$$

Ce pic est parfois entouré de pics à $M+1$ ou $M+2$ de faibles intensités, ils correspondent aux contributions isotopiques.

On distingue trois catégories d'éléments :

Les éléments mono isotopiques F, P, I....

Les éléments ayant un isotope très abondant ($> 98\%$) H, C, N, O (tableau V)

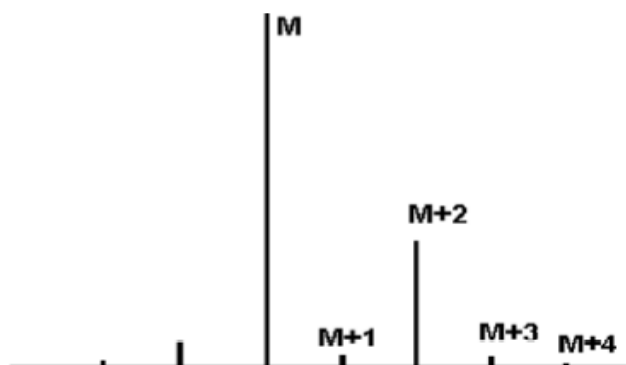
Les éléments possédants deux isotopes abondants S, Cl, Br.

Tableau V : Abondances relatives des isotopes des éléments courants.

Elément	Isotope	Abondance relative	Isotope	Abondance relative	Isotope	Abondance relative
Carbone	^{12}C	100	^{13}C	1,11		
Hydrogène	1H	100	2H	0,016		
Azote	^{14}N	100	^{15}N	0,38		
Oxygène	^{16}O	100	^{17}O	0,04	^{18}O	0,2
Fluor	^{19}F	100				
Silicium	^{28}Si	100	^{29}Si	5,1	^{30}Si	3,35
Phosphore	^{31}P	100				
Soufre	^{32}S	100	^{33}S	0,78	^{34}S	4,4
Chlore	^{35}Cl	100			^{37}Cl	32,5
Brome	^{79}Br	100			^{81}Br	98
Iode	^{127}I	100				

Les atomes F, P et I sont mono isotopiques, donc difficilement détectables sur un spectre de masse. Le chlore et le brome ont des isotopes dont l'abondance est non négligeable, leur présence est facilement détectable en spectrométrie de masse.

✓ Cas d'une molécule contenant un atome de chlore



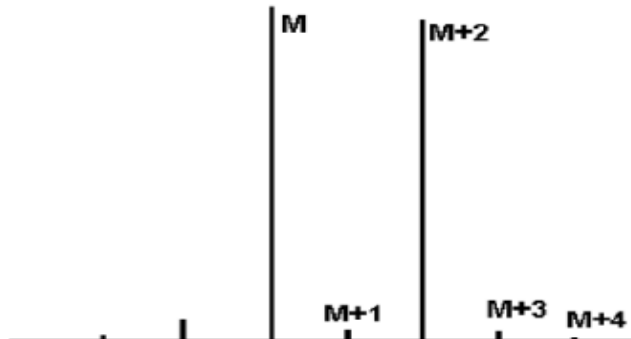
Le pic à M correspond à une molécule qui contient ^{35}Cl et celui à M+2 à une molécule qui contient ^{37}Cl , leurs intensités relatives correspondent à 75 et 25 respectivement.

Le pic à M+1 correspond à une molécule qui contient le ^{35}Cl et un ^{13}C (ou un 2H).

Le pic à M+3 correspond à une molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{13}C (ou un 2H).

Le pic à M+4 correspond à une molécule qui contient le ^{37}Cl et un ^{18}O (ou deux ^{13}C ou un ^{13}C et un 2H).

✓ Cas d'une molécule contenant un atome de brome



Le pic à M correspond à une molécule contenant du ^{79}Br , celui à M+2 à une molécule contenant du ^{81}Br .

Le pic à M+1 correspond à une molécule contenant un ^{79}Br et un ^{13}C (ou un 2H).

Le pic à M+3 correspond à une molécule contenant un ^{81}Br et un ^{13}C (ou un 2H).

Le pic à M+4 correspond à une molécule contenant un ^{81}Br et un ^{18}O (ou deux ^{13}C ou un ^{13}C et un 2H).

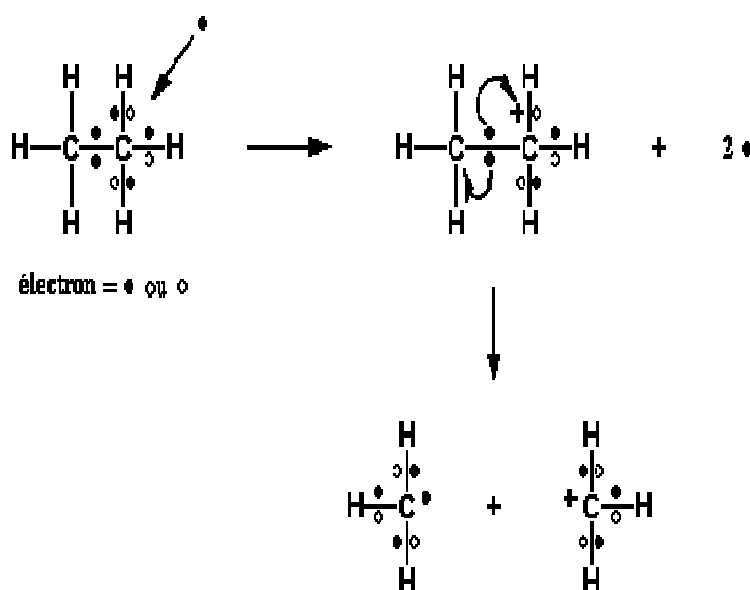
III.5. Spectres de masse de quelques classes chimiques

✓ Les hydrocarbures aliphatiques

• Les hydrocarbures saturés

Le pic moléculaire est toujours présent, de faible intensité pour les chaînes longues, ainsi que plusieurs pics fragments séparés par 14 unités de masse (CH_2). La présence du pic $\text{M}-\text{CH}_3$ indique une ramification méthyle, ce pic est inexistant pour les chaînes linéaires. Pour les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait aux points de ramification. La fragmentation des hydrocarbures à lieu par clivage homolytique

Cas du C_2H_6



Pour tous les hydrocarbonés 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^+	$\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$
m/z	15	29	43	57

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

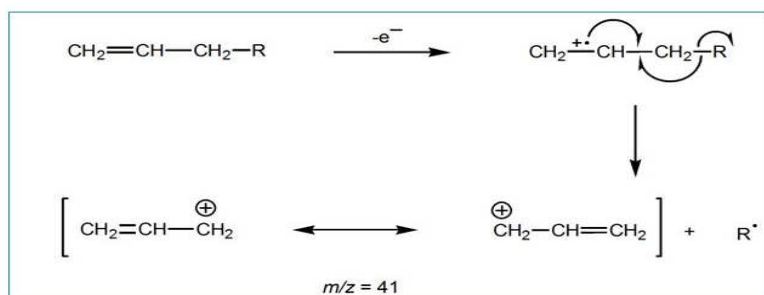
L'ordre de stabilité $\text{CH}_3^+ < \text{RCH}_2^+ < \text{R}_2\text{CH}^+ < \text{R}_3\text{C}^+$.

- **Les alcènes**

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

Le pic de l'ion moléculaire est visible. La localisation des liaisons C=C est difficile à cause de la conjugaison. Les pics sont séparés de 14 unités de masse.

Exemple :



- ✓ **Les hydrocarbures aromatiques**

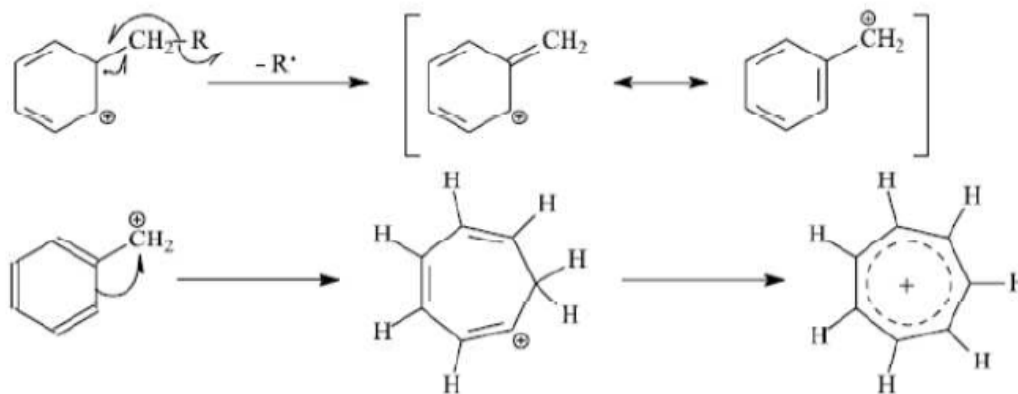
Les composés benzéniques donnent des spectres de masse facilement interprétables. Le pic moléculaire est toujours intense car l'ion moléculaire est fortement stabilisé.

- **Le benzène**

La fragmentation du benzène produit des ions caractéristiques ($m/z = 77$, $m/z = 51$ et $m/z = 39$).

- **Le benzène monosubstitué**

Si le substituant n'est pas un alkyl, les benzènes monosubstitués perdent fréquemment leur substituant pour former le cation phényle. La rupture en du cycle aromatique appelée « rupture benzylique », il perd un H ou un groupe alkyle de façon à former le cation aromatique tropylium. Cet ion est fortement stabilisé et constitue souvent le pic de base du spectre. Dans le cas des composés aromatiques substitués par une chaîne alkyle, la fragmentation se fait de sorte à obtenir un ion stabilisé par résonance.



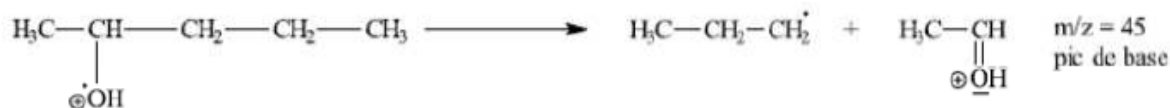
✓ Les composés oxygénés

• Les alcools

La propriété la plus remarquable de cette fonction est la faiblesse, voire même l'absence, du pic parent lors de l'utilisation d'une ionisation à 70eV. Le pic moléculaire est en général faible, même indétectable pour un alcool tertiaire. Le pic P - 17 (correspondant à la perte de OH) est plus fréquent. En général, pour les alcools primaires et secondaires, on trouve un pic important à P - 18, c'est à dire correspondant à la perte d'une molécule d'eau. Quand cette perte a lieu, on retrouve souvent les mêmes fragments que dans le spectre de l'alcène résultant de cette perte d'eau. Il y a clivage de la liaison C-C voisine du groupement OH, les alcools primaires montrent un pic à m/z 31 du à +CH₂-OH. Ce pic est un indicateur d'un alcool primaire.

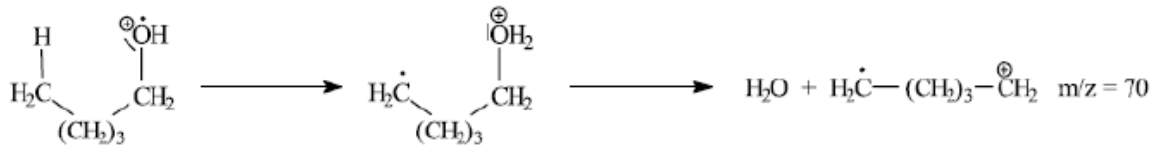


De la même manière, les alcools secondaires et tertiaires donnent respectivement des pics du à +CHR-OH (m/z 45, 59, 73 ...) et à +CRR'-OH (m/z 59, 73...).



Plus rarement la liaison C-H en α est rompue, ça donne un pic à M-1.

Un pic à M-18 est en général observé, il résulte de la perte d'une molécule de H₂O.



Les alcools cycliques donnent en général un pic à M-1 dû à la perte du H en α .

- **Les phénols**

Le pic moléculaire est très visible, ce qui facilite l'identification des phénols.

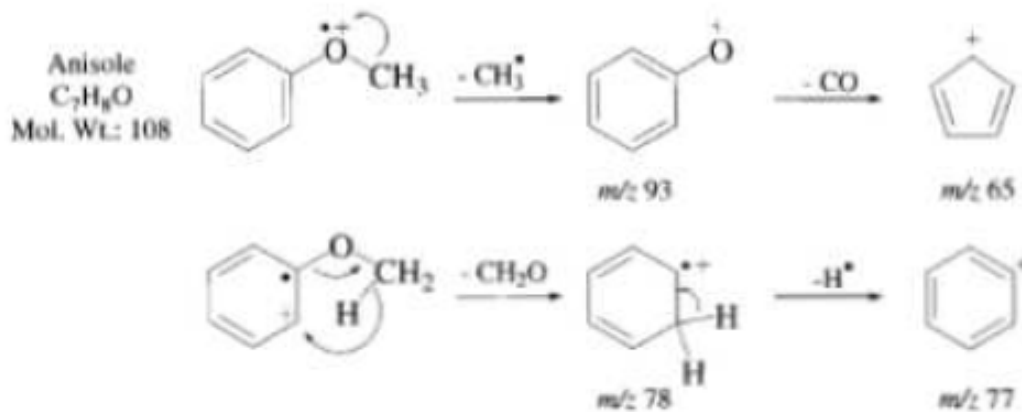
- ✓ **Les éthers**

- **Les éthers aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est visible mais petit. Les éthers présentent en général un pic parent d'intensité faible; les fragments principaux sont les fragments oxygénés : 31, 45, 59, 73... dû aux fragments RO^+ , ROCH_2^+ . On peut avoir rupture de la liaison C-C voisine de l'oxygène ou bien celle de la liaison C-O.

- **Les éthers aromatiques**

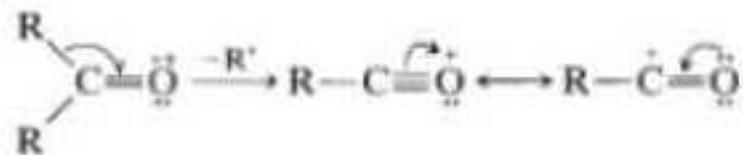
Le pic de l'ion moléculaire prédomine. Un clivage a lieu au niveau de la liaison C-O en β par rapport au cycle, et l'ion formé peut se décomposer :



✓ **Les cétones**

• **Les cétones aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est présent et assez important. Le clivage principal a lieu sur la liaison C-C adjacente à la fonction C=O, car l'ion formé est stabilisé par résonance :



Les clivages donnent naissance à des pics à m/z 43, 57, 71....

• **Les cétones cycliques**

Le pic de l'ion moléculaire est assez prononcé. Le clivage a également lieu sur la liaison C-C adjacente à la fonction C=O, mais l'ion formé subit d'autres clivages pour produire un fragment.

• **Les cétones aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est présent. Le clivage se produit au niveau de la liaison en β par rapport au cycle produisant le fragment $\text{ArC}\equiv\text{O}^+$, qui correspond généralement au pic de base. Ce dernier peut perdre un CO et donner l'ion Ar^+ .

✓ **Les aldéhydes**

• **Les aldéhydes aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est en général présent. Le clivage a lieu sur les liaisons C-H et C-C adjacentes à l'atome d'oxygène, ce qui donne des pics à $M-1$ et à $M-R$. D'autres pics caractéristiques apparaissent à $M-18$, $M-43$ et $M-44$ résultant, respectivement de la perte de H_2O , $\text{CH}_2=\text{CH-O}\cdot$ et $\text{CH}_2=\text{CH-OH}$.

• **Les aldéhydes aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est très intense. Le pic à $M-1$ ($\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$) est intense, parfois même plus important que celui de l'ion moléculaire.

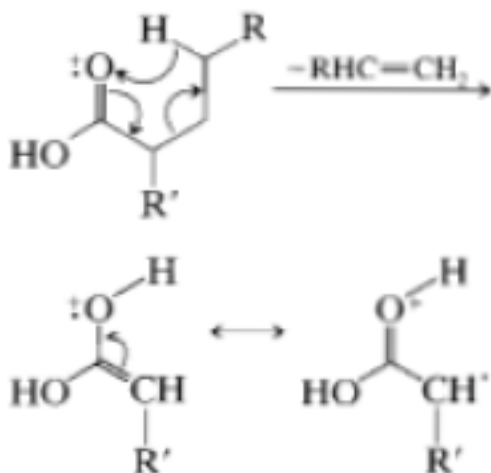
L'ion $\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$ perd un CO pour donner l'ion Ar^+ qui élimine un acétylène pour donner l'ion C_4H_3^+ .

✓ **Les acides carboxyliques**

• **Les acides aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est présent mais il est de faible intensité.

Le pic le plus important résulte d'un réarrangement de McLafferty :



D'autres clivages ont lieu sur les liaisons voisines du C=O pour donner des pics à M-OH et à M-CO₂H. Les acides à longue chaîne donnent aussi lieu à des ruptures sur les liaisons C-C de la chaîne carbonée donnant ainsi des pics séparés par 14 unités comme dans le cas des hydrocarbures.

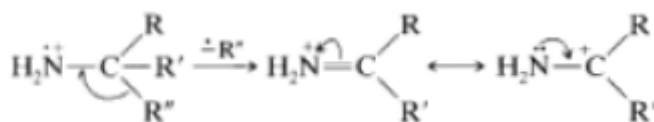
• **Les acides aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est prédominant. D'autres pics sont principalement présents à M-OH et à M-CO₂H.

✓ **Les amines**

• **Les amines aliphatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est faible et parfois indétectable. Le clivage a souvent lieu sur la liaison C-C en α ou en β de l'atome d'azote :



Les amines primaires à chaîne linéaire donnent plusieurs pics résultant de la rupture des liaisons C-C, ces pics apparaissent à m/z 30, 44, 58.....ils sont séparés de 14 unités.

- **Les amines cycliques**

Le pic de l'ion moléculaire est en général intense. Le clivage a lieu sur les liaisons voisines de l'atome d'azote, ce qui conduit à des pics à M-1 ou même à l'ouverture du cycle.

- **Les amines aromatiques**

Le pic de l'ion moléculaire est important. Des pics apparaissent à M-1 résultants de la perte d'un H sur l'azote. D'autres pics sont également observés à m/z 66 et 65, ils correspondent à la perte d'une molécule de HCN suivi de la perte d'un H.

III .6. Structure d'un spectromètre de masse

Il existe actuellement de très nombreux modèles de spectromètres de masse, et l'instrumentation ne cesse de se développer. En général, chaque instrument comporte une technique d'ionisation et une technique de séparation (figure 27).



Figure 27 : Schéma d'un spectromètre de masse type.

Il existe des instruments à haute résolution et d'autres à basse résolution. Le spectromètre de masse se compose de quatre parties :

1. Système d'introduction de l'échantillon
2. La source ionisation
3. L'analyseur
4. Le détecteur et système de traitement

1. Système d'introduction de l'échantillon

L'échantillon peut être introduit directement dans la source, sous forme liquide (infusion directe, dépôt sur plaque MALDI) ou encore par l'association à une méthode séparative (chromatographie en phase gazeuse, électrophorèse capillaire, chromatographie liquide....).

2. La source d'ionisation

Elle consiste à vaporiser les méthodes et à les ioniser. Une source d'ionisation peut être utilisée :

- ✓ Soit en mode positif pour étudier les ions (+).
- ✓ Soit en mode négatif pour étudier les ions (-).

3. L'analyseur

L'analyseur est une partie très importante d'un spectromètre de masse. il permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse / charge (m/z). Il existe des analyseurs basse résolution : le quadripôle (Q), le piège à ions 3D (IT) ou linéaire (LIT), et des analyseurs haute résolution, permettant de mesurer la masse exacte des analytes, le secteur magnétique couplé à un secteur électrique, le temps de vol (TOF), la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) et l'Orbitrap.

- **Spectromètre de masse quadripôle**

Le quadripôle (figure 28) est composé de quatre barreaux cylindriques parallèles entre eux, placés aux sommets d'un carré. Une tension continue est appliquée aux barreaux, celle-ci peut être réglée en fonction de m/z . Les ions sont introduits à une extrémité du tunnel formé par les barreaux, seuls les ions d'un m/z donné pourront traverser le tunnel pour atteindre le détecteur, on peut considérer le quadripôle comme un filtre de masse réglable.

En pratique, le réglage est très rapide, on peut balayer l'intégralité de la gamme de masse en moins d'une seconde.

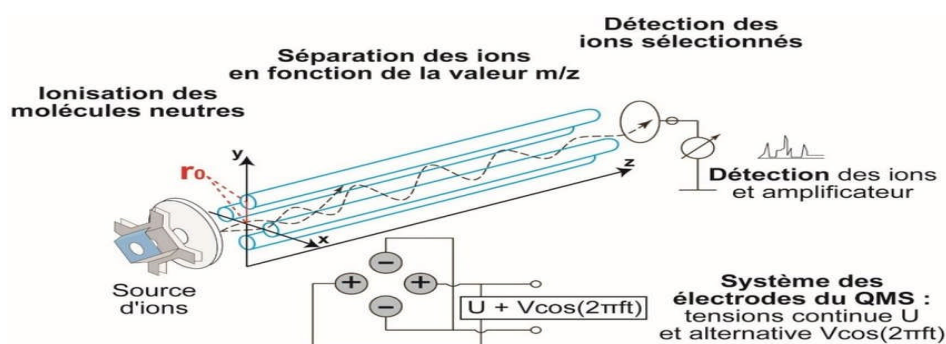


Figure 28 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre quadripolaire.

- **Spectromètre de masse à trappe ionique**

La trappe ionique peut être considérée comme une variante du quadripôle. En plus de filtrer les ions par masse, ces derniers sont piégés ensuite éjectés successivement vers un détecteur pour produire un spectre de masse conventionnel.

- **Spectromètre de masse à secteur magnétique SM-SM**

Dans ce spectromètre (figure 29), un champ magnétique dévie circulairement la trajectoire des ions. La séparation des ions est basée sur le rapport m/z , les ions les plus légers sont les plus déviés. Le champ magnétique est balayé pour focaliser successivement les différents ions.

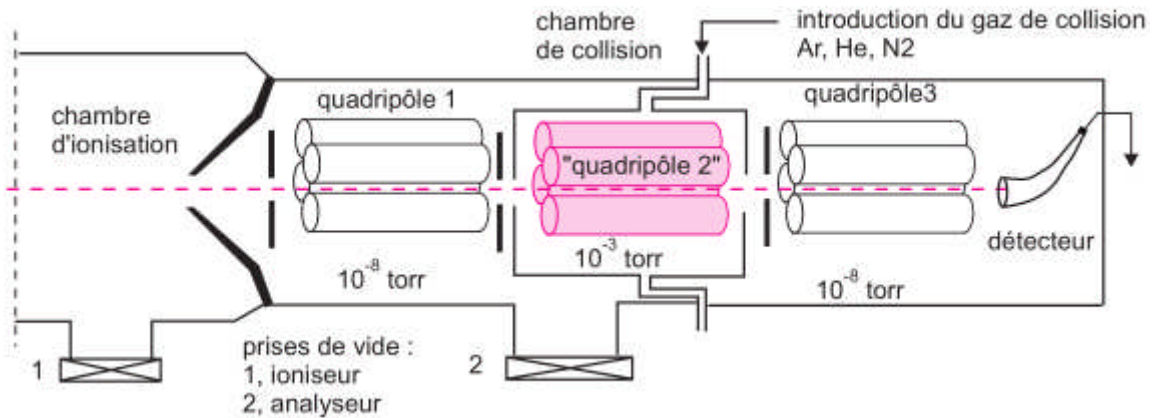


Figure 29 : Schéma d'un spectromètre SM-SM.

- **Spectromètre de masse à temps de vol (TOF)**

La spectrométrie à temps de vol (TOF-MS) (figure 30) est une méthode de spectrométrie de masse dans laquelle les ions sont accélérés par un champ électrique de valeur connue. Il résulte de cette accélération que les ions de même charge électrique acquièrent la même quantité de mouvement. La vitesse des ions, par contre, dépend du rapport masse sur charge. On mesure le temps mis par une particule chargée pour atteindre un détecteur situé à une distance connue. Cette technique est adaptée aux grosses biomolécules.

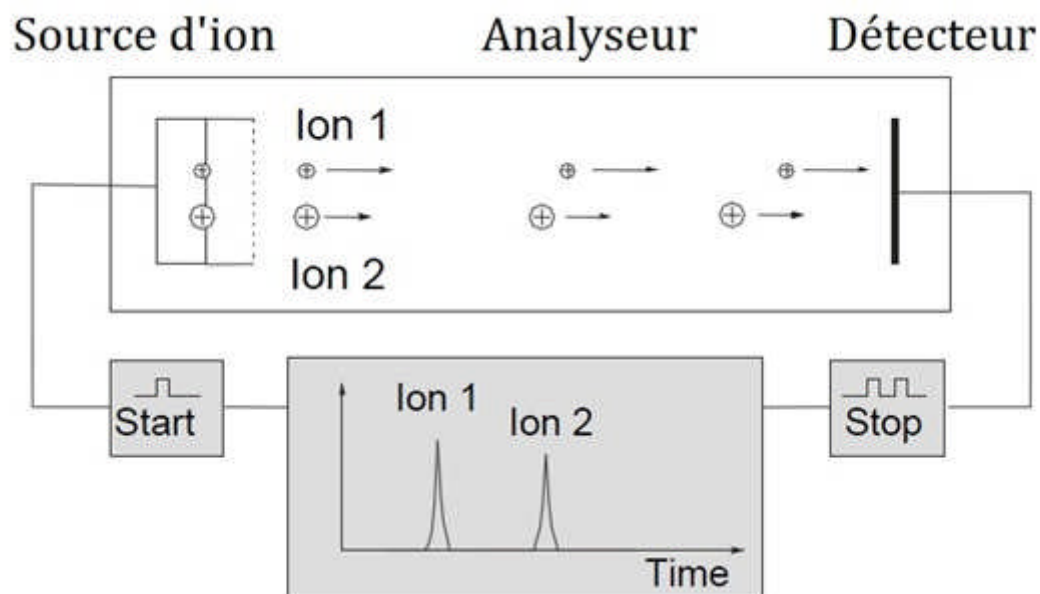


Figure 30 : Schéma de spectrométrie à temps de vol.

III.7. Utilité de la spectrométrie de masse

✓ Identification

Suivant le type d'ionisation utilisé, un spectre de masse peut être caractéristique d'une molécule ainsi on le comparant avec des banques de spectres, il est possible d'identifier la molécule. Lors de l'utilisation d'un analyseur haute résolution (TOF, Secteur magnétique,.....). La spectrométrie de masse permet de mesurer avec précision la masse monoisotopique d'un ion et de déduire sa formule brute.

✓ Analyse structurale

La parité de masse mesurée est fonction de la parité du nombre d'atome d'azote que possède une molécule (règle d'azote). Chaque atome possède un ou plusieurs isotopes qui sont de masses différentes par définition. Ainsi la proportion de chaque isotope observé sur un spectre de masse est caractéristique de la présence de certains atomes et de leur nombre dans l'ion mesuré (en particulier Cl, Br, qui présentent des isotopes M et M+2 en quantité notable). Les ions peuvent se fragmenter dans un spectromètre de masse : dans la source d'ionisation, l'analyseur ou dans une cellule de collision.

✓ Quantification

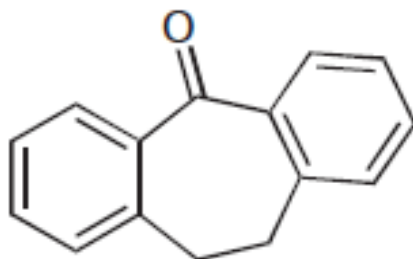
Un spectromètre de masse est un détecteur universel est très sensible. Sa gamme linéaire va de trois à sept ordres de grandeurs, d'où la possibilité d'obtenir une quantification fiable sur un domaine large.

III.8. Série d'exercices N°03

Exercice 01

Le composé 1 est une cétone dont la formule développée est donnée ci-après.

1. Calculer la masse précise du pic moléculaire le plus abondant et écrire les compositions isotopiques des différentes espèces constituant le pic $M+1$.
2. Dans le spectre de masse de ce composé on remarque entre autres deux fragments de même masse nominale dont l'un résulte de la perte de CO et l'autre de C_2H_4 .
3. Expliquer uniquement la perte de CO à partir de l'ion parent, et indiquer si par perte de C_2H_4 on doit obtenir un ion positif, un radical ou un cation-radical.
4. Indiquer pour les deux fragments les formules brutes qui leur correspondent.
5. Sachant que le facteur de résolution du spectromètre de masse est de 15 000, est-il possible de distinguer les différentes espèces constituant le pic $M+1$?



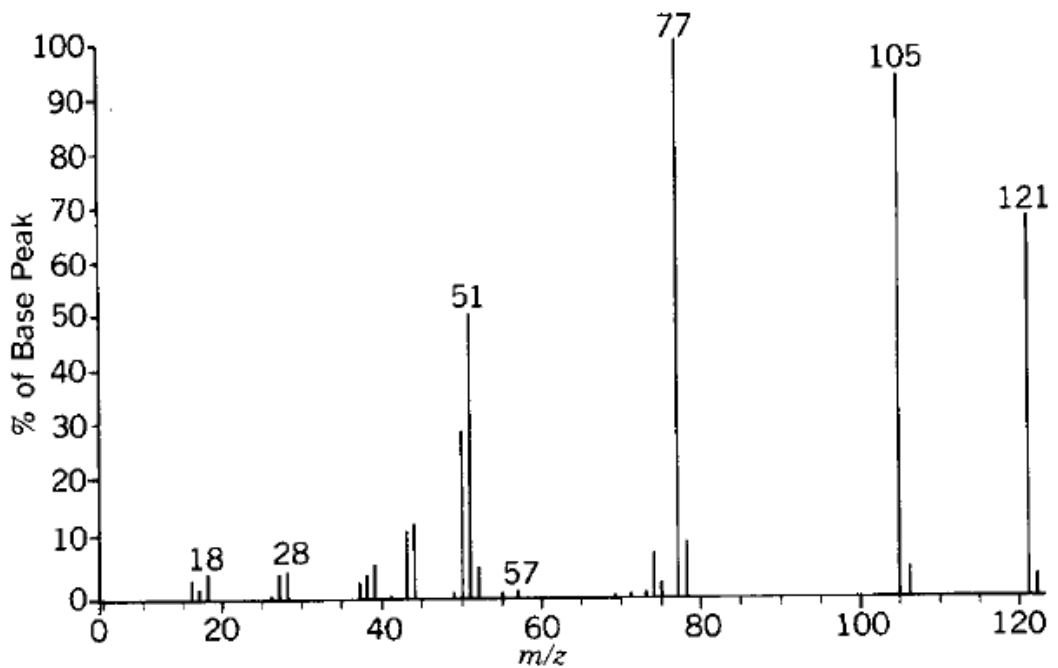
Exercice 02

1. Dans le spectre de masse d'un bromoalcane, il y a deux signaux d'intensité égale pour l'ion parent à $m/z = 136$ et 138 . Déduisez sa formule moléculaire.
2. Un composé contenant uniquement des atomes de C, H et Cl donne des signaux de l'ion parent à $m/z = 74$ et 76 dans un rapport de 3:1. Proposez les structures possibles pour ce composé.

Exercice 03

Un composé organique contenant un cycle aromatique de formule brute (C_7H_7ON) donne le spectre de masse ci-dessous.

1. Repérez le pic de base et le pic moléculaire.
2. Attribuez les principales fragmentations de ce spectre.



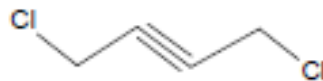
Exercice 04

Quel est le pourcentage de l'intensité du pic $M+1$ ($M = 721$ u) par rapport au pic $M = 720$ u dans l'amas isotopique moléculaire du footballène (formule : C_{60}) ?

Donnée : l'élément carbone est formé de deux isotopes ^{12}C : 12u (98,9%) et ^{13}C : 13 u (1,1%).

Exercice 05

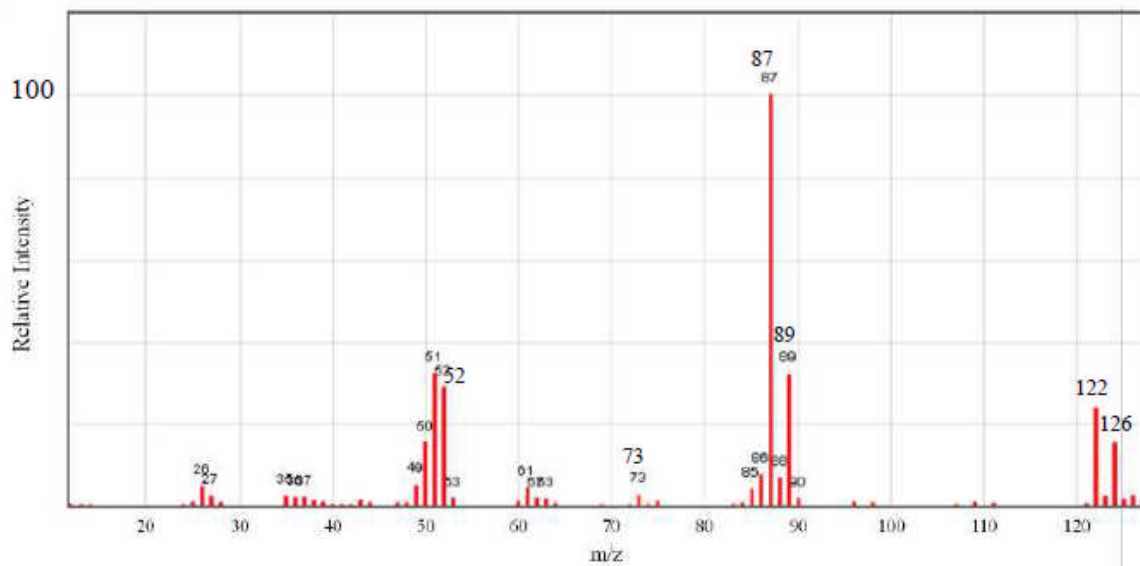
Soient les deux spectres de masse ci-dessous, ils correspondent aux spectres du bromopropane



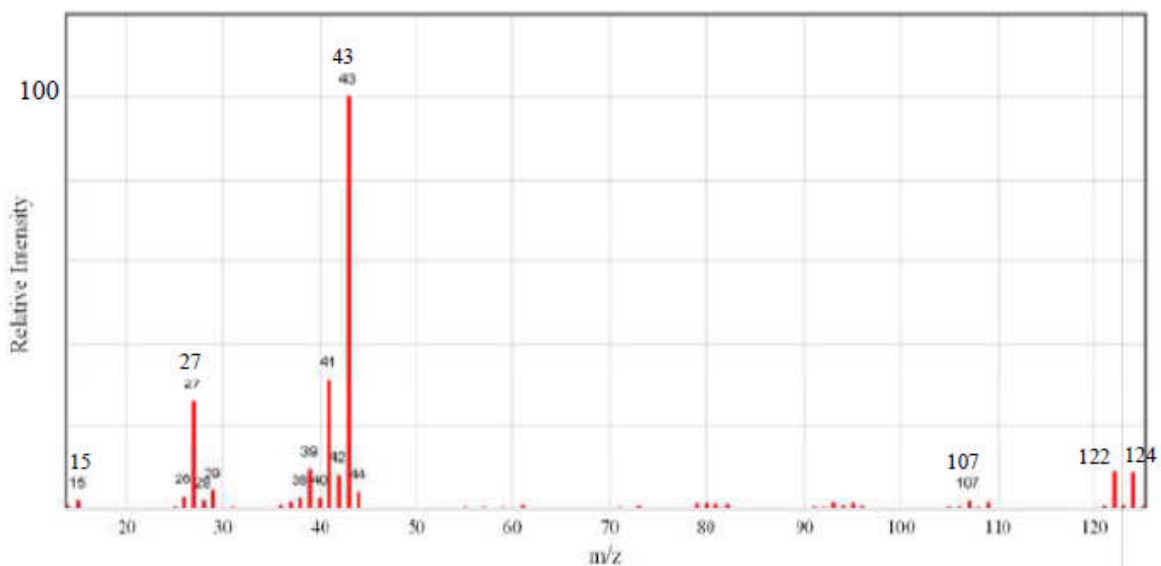
(C_3H_7Br) et du 1,4-dichlorobut-2-yne

1. Attribuer à chacune de ces deux molécules le spectre de masse correspondant en justifiant votre réponse.

2. Interpréter ces deux spectres en attribuant tous les pics indexés.



Spectre 01



Spectre 02

Exercice 06

Le vanadium est constitué de 2 isotopes dont les abondances sont $^{51}\text{V} = 99,75$ et $^{50}\text{V} = 0,25$ %. Afin de doser cet élément dans un acier, on prélève 2 g de l'acier que l'on dissout en milieu acide. A la solution ainsi obtenue on ajoute 1 mg de ^{50}V .

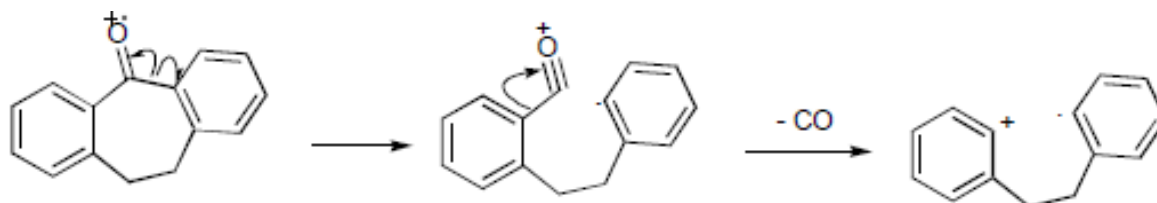
Après mélange, on effectue l'analyse par la méthode ICP/SM qui permet d'obtenir sur le spectre de masse deux pics centrés sur les masses 50 et 51 de même surface.

1. Quel est le pourcentage de vanadium dans l'acier étudié en admettant que les rapports des aires des deux pics est le même que celui des masses de ces deux isotopes ?
2. Donner une solution plus rigoureuse sachant que :
 $^{50}\text{V} = 49,947 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $^{51}\text{V} = 50,944 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
3. Expliquer pourquoi ce problème deviendrait plus compliqué si l'acier contenait du titane ou du chrome.

III.9. Corrigé de la série d'exercices N°03

Exercice 01

1. 208,088815 u.
2. Les deux modes de décomposition correspondent à une perte de masse paire (28 u). Les ions formés ($m/z = 180$) sont donc d'après la règle générale pour les composés CHO, des cations radicalaux.



3. Par perte de CO : $m/z = 180,0939$. Par perte de C_2H_4 , $m = 180,05732$. Sur un enregistrement en haute résolution, on peut déduire que le pic le plus à droite correspond aux ions formés à partir de l'ion parent par perte de CO.
4. La formule brute de cet ion est donc $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$. Le second pic a pour formule $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$.
5. On calcule les masses exactes des 3 isotopomères composant le pic $M+1$ (formules brutes données dans a), $a = 209,09217$; $b = 209,095054$ et $c = 209,09321$ u. Les écarts entre ces valeurs sont très inférieurs à la valeur de DM calculée d'après la valeur de R (0,012 u). Dans les conditions de cette expérience, ces trois types de molécules apparaîtraient donc confondus.

Exercice 02

1. La formule est C_4H_9Br
2. Le composé est C_3H_3Cl

Exercice 03

1. Le pic de base est à m/z 77 et le pic moléculaire est à m/z 121.
2. Il s'agit d'un composé contenant la fonction amide, la fragmentation a lieu autour de la fonction $C=O$, revoir le cours pour pouvoir attribuer facilement tous les fragments.

Exercice 04

Pic 720 : $I = 0,98960 = 0,515$; pic 721 : $I = 0,98959 \times 0,011 \times 60 = 0,344$; $(M+1)/M = 66,7\%$.

Exercice 05

Il s'agit de différencier trois alcools : primaire, secondaire et tertiaire en examinant leur spectre de masse.

Spectre 1 : un pic intense à m/z 31 indique un alcool primaire.

Spectre 2 : un pic intense à m/z 45 indique un alcool secondaire.

Spectre 3 : l'absence de pic moléculaire montre qu'il s'agit d'un alcool tertiaire.

Exercice 06

1. Solution approchée : 0,5 ppm ;
2. Solution plus rigoureuse : 0,513 ppm ;
3. Si Ti ou Cr étaient présents dans cet acier, il y aurait déjà un pic à la masse nominale 51 dû au Cr et l'intensité du pic de masse 50 serait perturbée par la présence du Ti.