

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.

II- Principe

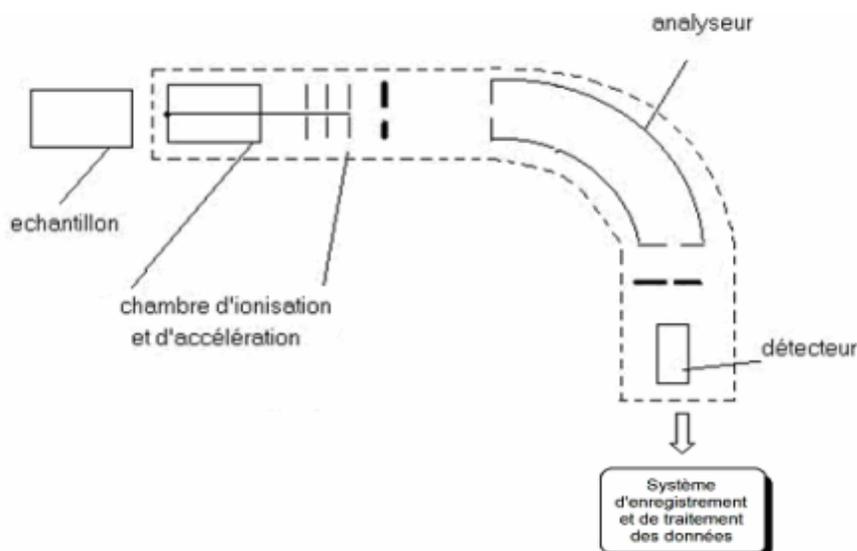
Dans le spectromètre, un faisceau d'électrons très énergétiques frappe l'échantillon. Il se produit alors une ionisation des molécules:



$M^{\cdot+}$ 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.

III) - 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**.

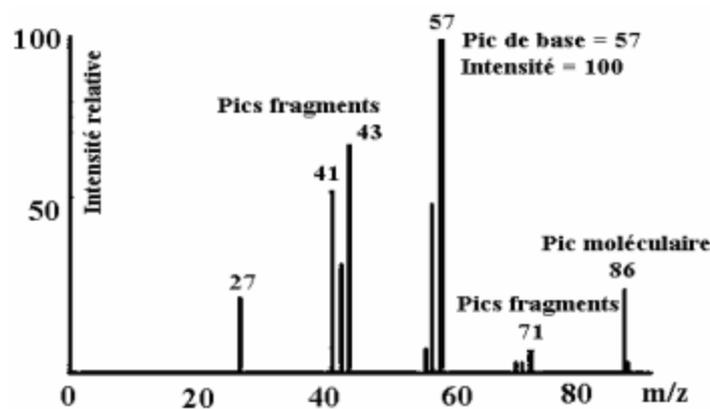
IV) - SPECTRE DE MASSE

Le spectre de masse est un diagramme qui représente :

- selon l'axe des abscisses : les rapports m/z des ions détectés (en impact électronique)
- 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 C₆H₁₄ (M=86)

V) - INTERPRETATION D'UN SPECTRE DE MASSE

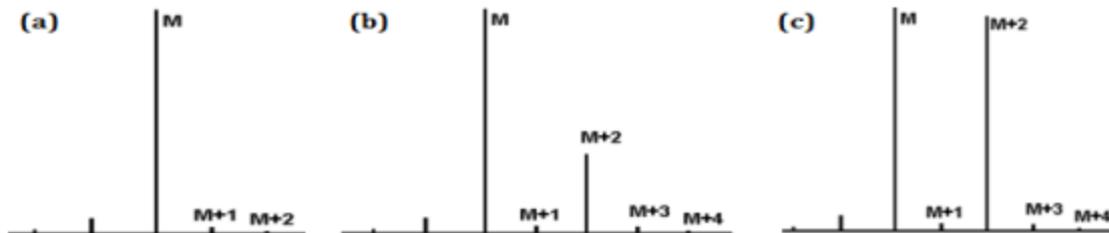
L'interprétation d'un spectre de masse d'une molécule (M) ionisée par impact électronique, se partage en une :

- analyse de l'ion moléculaire, telle que la masse moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...),
- analyse des ions fragments par étude systématique des fragmentations et détermination

de la structure de la molécule.

VI) - PIC DE L'ION MOLECULAIRE

L'identification du pic moléculaire ou du pic parent concerne le cation ($M^{+•}$, il apparaît à droite du spectre), son intensité dépend de sa stabilité. Par ailleurs, le pic parent ne correspond pas toujours à la plus forte valeur du rapport (m/z) en raison de l'existence d'un ou plusieurs pics moléculaires liés à la distribution moléculaire (Figure.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.

➤ 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 $m/z = 17$.

VII) - Abondances isotopiques naturelles: amas isotopiques.

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.

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

Tableau.1 : Abondances isotopiques de quelques éléments

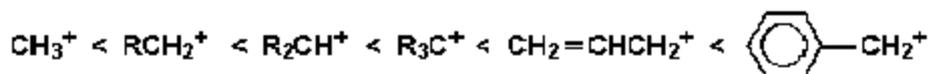
élément	Isotope le plus abondant	Abondances naturelles des autres isotopes
C	^{12}C	^{13}C : 1.08 (1.1)
H	^1H	^2H : 0.016
N	^{14}N	^{15}N : 0.38
O	^{16}O	^{17}O : 0.04, ^{18}O : 0.20
F	^9F	
S	^{32}S	^{33}S 0.78 ; ^{34}S 4.4
Cl	^{35}Cl	^{37}Cl : 32.5
Br	^{79}Br	^{81}Br : 49.5

➤ Fragmentation de quelques molécules organiques

La fragmentation par impact électronique est le procédé le mieux adapté à l'étude des molécules organiques. L'ion moléculaire (M^+ , radical-cation) formé est instable, il se fragmente suivant plusieurs processus.

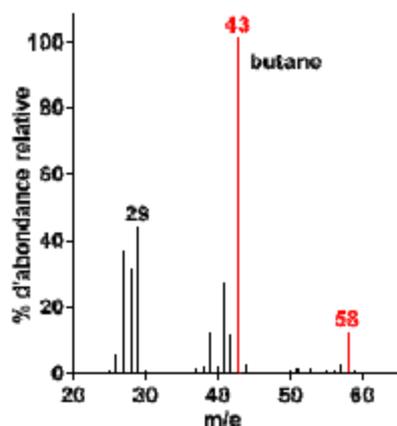
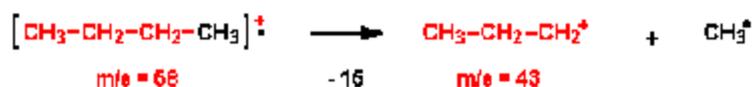
En règle générale :

- ✓ Les fragments les plus stables (ioniques ou neutres) se forment préférentiellement :

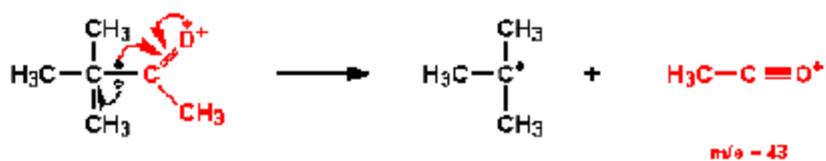


Ordre de stabilité croissante de quelques carbocations.

Coupure simple : perte d'un méthyle (formation du C^+ le plus stable favorisée)



Cétones : la rupture en α du CO est fréquente : formation de l'ion acylium $\text{RC}\equiv\text{O}^+$



✓ Réarrangement de type Mc Lafferty

(fragment de $m/z = 44$ indique bien la fonction aldéhyde).

