

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans l'échantillon étudié.

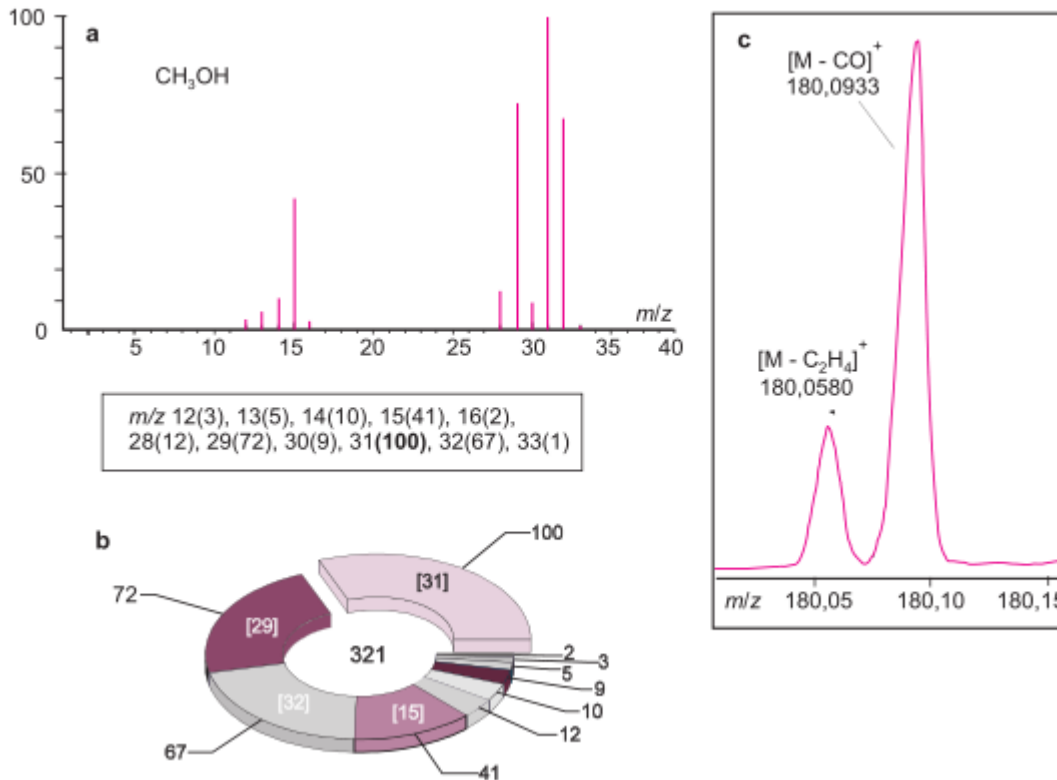
## Sommaire

- [1 Principe](#)
  - [1.1 Étapes](#)
- [2 SPECTROMÈTRES DE MASSE EN TANDEM \(MS/MS\)](#)
- [3 DÉTECTEURS À IONS](#)

## Principe

Une très petite quantité du composé à analyser est transformée en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...). Ces ions sont alors soumis, sous un très bon vide, à l'action d'un champ électrique et /ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse /charge, donc éventuellement leur nature.

Les résultats sont présentés au moyen d'un graphe appelé spectre de masse sur lequel figurent les abondances des ions formés classés par ordre croissant de leur rapport masse/charge.



Spectre de fragmentation et spectre de masse présentés sous forme graphique ou tabulaire.

## Étapes

Le concept de la méthode apparaît dans la succession d'étapes auxquelles l'échantillon est soumis :

**Ionisation** : l'échantillon porté sous forme de gaz ou de vapeur est ionisé dans la source de l'appareil. De nombreux procédés sont utilisables pour cette première étape. À ce stade, tout composé formé de molécules conduit à un mélange statistique d'ions de fragmentation.

**Accélération** : aussitôt formés, les ions sont extraits de cette partie de l'appareil, focalisés et accélérés par des lentilles électroniques, pour accroître leur énergie cinétique.

**Séparation** : les ions sont alors « filtrés » suivant leur rapport masse/charge par l'analyseur, certains appareils combinant plusieurs types d'analyseurs en série.

**Détection** : après séparation, les ions terminent leur course en venant frapper le capteur d'un détecteur dont le signal est proportionnel aux charges des ions reçus.

**Affichage du spectre de masse** issu du traitement du signal envoyé par le détecteur.

**Le spectre continu** (le profil) de l'intervalle de masses sélectionné. Le tracé correspond à un ensemble de signaux en forme de pics plus ou moins larges selon la qualité de l'instrument. Ces pics, répartis en fonction de leur masses, permettent de déterminer les masses des ions avec une précision qui atteint  $10^{-5}$  Da pour les meilleurs appareils. La limite supérieure en masse, en constante progression, dépasse  $10^6$  Da.

**Spectre de fragmentation** (« spectre-barres » ou diagramme en bâtonnets). Il correspond à la répartition de tous les ions formés, regroupés aux masses nominales les plus proches de leurs masses réelles et présentés sous forme de traits verticaux. Le type d'ion le plus abondant conduit au pic le plus intense, appelé pic de base, auquel on donne l'indice 100. Les intensités des autres pics s'expriment en % du pic de base. Cette représentation graphique des masses réparties en populations, dont les hauteurs sont proportionnelles à leurs abondances correspond à un histogramme. De tels diagrammes sont faciles à archiver et à comparer en vue de faire des identifications. Cette présentation normalisée, qui conduit au type de tracé le plus courant en analyse, a cependant pour inconvénient qu'à une même masse nominale il peut correspondre des ions de composition atomique différente.

L'identification des composés moléculaires par spectrométrie de masse peut se faire à partir de l'un ou de l'autre des deux types de tracés de spectres. La première méthode consiste à reconstituer la structure du composé à la manière d'un puzzle. C'est un exercice d'autant plus difficile que la masse est élevée. Les fragmentations successives des ions sont complexes. La tâche se simplifie si on dispose de plusieurs spectres enregistrés dans des conditions différentes et de logiciels d'aide à l'interprétation. La seconde méthode fait appel à une spectrothèque répertoriant un grand nombre de spectres de fragmentation, parmi lesquels, dans le cas favorable, on trouvera le spectre du composé étudié.

## SPECTROMÈTRES DE MASSE EN TANDEM (MS/MS)

Pour obtenir des informations plus précises sur la **structure des ions fragments** issus de la décomposition des composés moléculaires introduits, on fait appel à des spectromètres de masse comportant au minimum deux analyseurs en série. Il ne s'agit pas de la mise bout à bout d'appareils distincts, mais de l'association dans un appareil hybride soit d'un secteur magnétique suivi d'un quadripôle, soit de deux quadripôles, soit d'un TOF avec un second quadripôle (ou l'inverse). Entre les deux analyseurs est placée une chambre de collision. Il

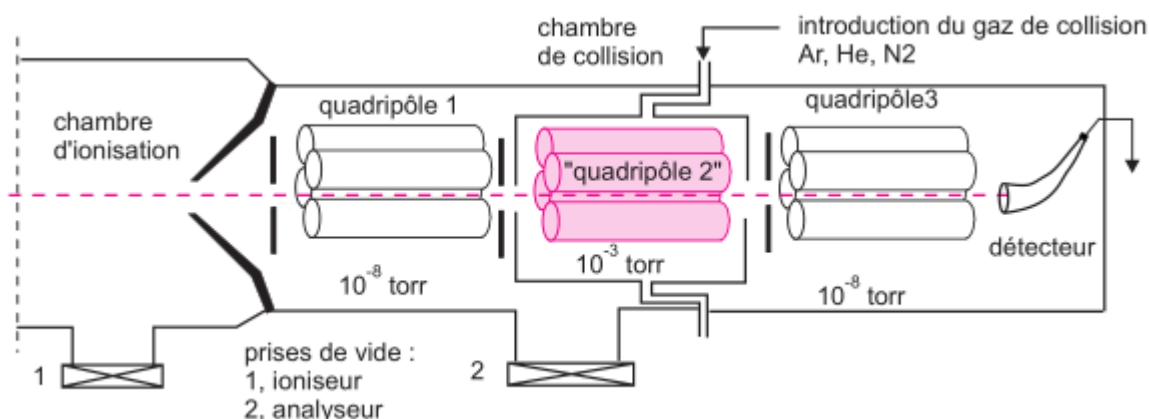
existe plusieurs façons d'utiliser de tels appareils.

**Une première technique** consiste à sélectionner les ions correspondant à un rapport  $m/z$  choisi au moyen du premier analyseur qui joue ainsi le rôle d'un filtre. Ces ions traversent ensuite la chambre de collision (CID, Collision Ionic Dissociation) dans laquelle on fait arriver un gaz (hélium, argon ou diazote). Il s'ensuit de nouvelles décompositions.

Les ions fils de fragmentation poursuivent leur course vers le second analyseur, utilisé en mode normal, ce qui conduit à un spectre donnant des informations de structure de l'ion  $m/z$  sélectionné en amont, à l'exclusion des autres ions formés dans la source de l'appareil (recherche de filiations).

**Dans une autre technique** on règle le second analyseur pour qu'il ne laisse passer que les ions d'un même rapport  $m/z$  et on fait un balayage des masses avec le premier analyseur. On repère ainsi tous les ions donnant le même fragment (recherche des parents).

Enfin on peut faire un double balayage synchrone des deux analyseurs avec un décalage correspondant à une masse donnée (ex. un fragment neutre tel  $\text{CO}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). On repérera alors les ions de la source qui se décomposent en éliminant le fragment en question (recherche des neutres).



Principe d'un appareil SM/SM à 3 quadripôles en série. Dans ce montage appelé QQQ, le quadripôle central a un simple rôle focalisateur. Situé dans la chambre de collision, il est alimenté par une tension alternative uniquement (absence de tension continue). La pression à cet endroit de l'appareil est plus élevée. Avec ces instruments on peut étudier des mélanges comme on le ferait avec la technique CPG/SM. Les applications sont devenues très nombreuses sachant que les coûts de ces appareils ont beaucoup diminué.

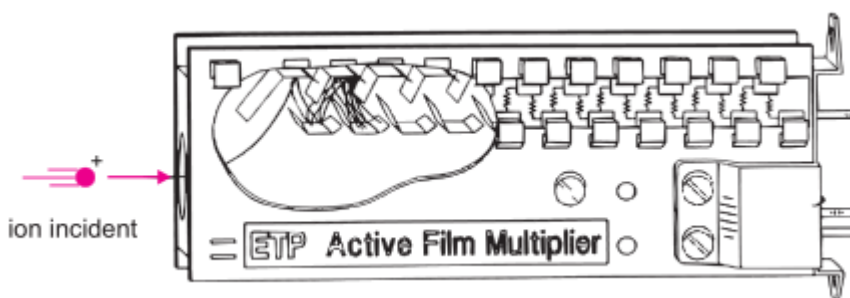
## DÉTECTEURS À IONS

**La détection en spectrométrie de masse** est basée sur la mesure des charges transportées par les ions. Ordinairement le nombre d'ions individuels d'une même espèce est très grand, de sorte que le signal est de type analogique, mais certains modèles ont un tel pouvoir d'amplification qu'ils peuvent repérer l'impact d'un seul ion.

Pour l'exploitation quantitative des spectres, il faut s'assurer que le nombre d'ions détectés reflète le nombre d'ions produits, quel que soit l'endroit du spectre considéré. Si l'enregistrement est obtenu par un balayage en champ magnétique, la vitesse d'incrémentation du champ ne doit pas être constante. La formule de déflexion montre que le champ intervient au carré.

On distingue :

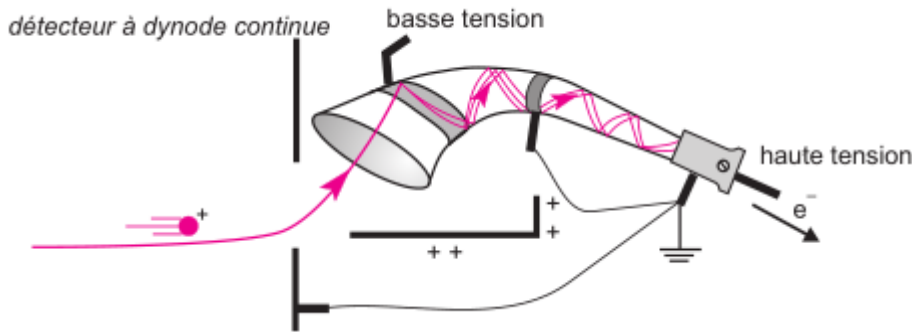
**Les multiplicateurs d'électrons à dynodes séparées.** Les ions positifs frappent une cathode de conversion qui libère des électrons qui sont ensuite « multipliés » par une vingtaine de dynodes placées en cascade. Ces détecteurs sont très sensibles. Le gain atteint  $10^8$ . De nouveaux revêtements à base d'alumine sur les dynodes ont amélioré les performances des matériaux traditionnels (Cu/Be) qui vieillissaient assez mal dans l'atmosphère résiduelle des spectromètres, ou lors des périodes d'arrêt (retours à la pression atmosphérique).



détecteur à dynodes séparées

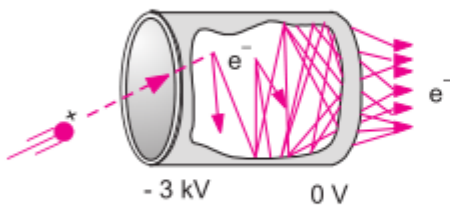
**Les multiplicateurs d'électrons à dynode continue** (channeltron<sup>®</sup>). Les ions sont déviés vers un collecteur dont l'entrée, en forme de cornet, est constituée d'un verre dopé au plomb qui fait office de cathode de conversion. Les électrons libérés sont attirés vers une électrode positive. Les chocs successifs des électrons sur les parois provoquent leur multiplication, comme sur des dynodes séparées. Le montage est désaxé par rapport à la trajectoire incidente des ions pour préserver la partie sensible du détecteur de l'impact des

espèces neutres ainsi que des photons émis par le filament, susceptibles également d'arracher des électrons.

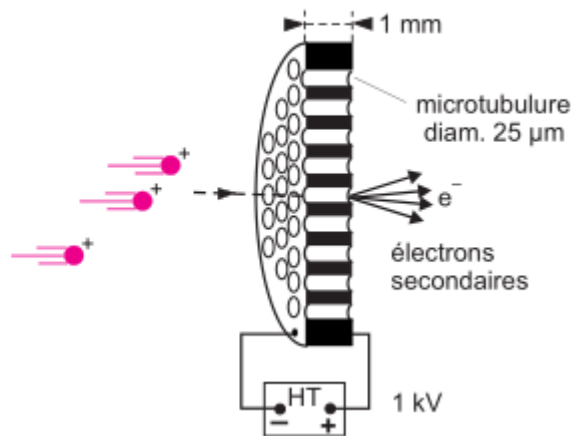


détecteur à dynode continue

**c** un canal multiplicateur d'électrons



**d** multiplicateur à galette (diam. 20-100mm)



**Les détecteurs à microcanaux.** Constitués par la réunion d'un très grand nombre de microchanneltrons disposés en nid-d'abeilles, ils correspondent à une sorte de plaque photographique électronique. Chaque détecteur est formé d'une portion de microtube (25 µm de diamètre) enduit intérieurement d'un matériau semi-conducteur fonctionnant à la manière d'une dynode continue. L'avalanche des électrons secondaires émis est récupérée par une anode. Ce système permet d'enregistrer simultanément des ions de masses différentes.