

SPECTROMETRIE DE MASSE

La spectrométrie de masse est une **méthode d'identification** de la matière qui repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires des espèces individuelles présentes dans un échantillon. Les appareils qui mettent en œuvre cette technique sont des spectromètres de masse. Ils se répartissent en 5 catégories distinctes suivant leur conception. Certains utilisent, après ionisation, des champs électriques et magnétiques, d'autres uniquement des champs électriques. Les appareils sont utilisés seuls ou, le plus souvent, en aval de techniques séparatives (e.g. chromatographie en phase gazeuse) ou d'analyse thermique (identification des espèces libérées après une décomposition). La technique est très répandue en raison de son couplage possible avec d'autres techniques (polyvalence) et de son extrême sensibilité.

Chimie organique et inorganique

Biochimie

Chimie clinique et environnementale

Industrie pharmaceutique

Géochimie ...

Détection des pesticides et des fongicides

Chimie du vin

Détection des substances dopantes et des drogues

Détection des explosifs sur les vêtements

Séquençage de l'ADN

Caractérisation des protéines

Mesure de l'abondance isotopique ...

1- Principe de base

La technique est basée sur la détermination de la masse des molécules ou atomes d'un échantillon. Une petite partie de l'échantillon est transformée en ions. Ces derniers sont ensuite soumis à des champs électriques et éventuellement magnétiques et leur trajectoire dépendra du rapport m/z .

m = masse de l'atome ou de la molécule

z = nombre de charges portées par l'atome ou la molécule

Tous les spectromètres, quelle que soit leur conception, font apparaître les étapes suivantes :

Ionisation

L'échantillon est porté à l'état gazeux ou liquide et ionisé dans la source de l'appareil (nombreux procédés). Un composé formé de molécules organiques conduit à un mélange statistique d'ions de fragmentation.

Molécule \Rightarrow Radical-cation \Rightarrow Ions fragments

1

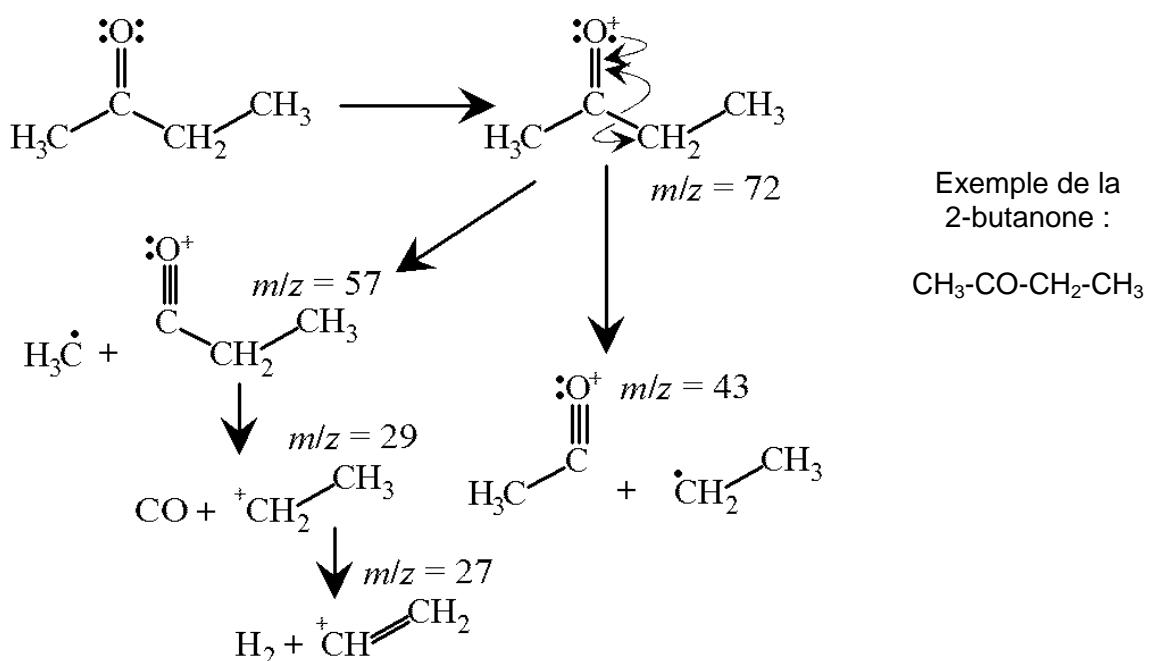
Radical-cation

→

Ions fragments

1

Fragmentation (règles de fragmentation)



Il existe également des fragmentations au cours desquelles les ions se réarrangent.

Accélération

Les ions sont extraits de la source puis accélérés et focalisés par des lentilles électriques (champ électriques). Le but est d'accroître leur énergie cinétique.

Séparation

Les ions sont ensuite discriminés (« filtrés ») suivant leur rapport m/z par l'analyseur. Certains analyseurs utilisent un champ magnétique, d'autres un champ électrique. Certains appareils combinent plusieurs types d'analyseurs en série.

Détection

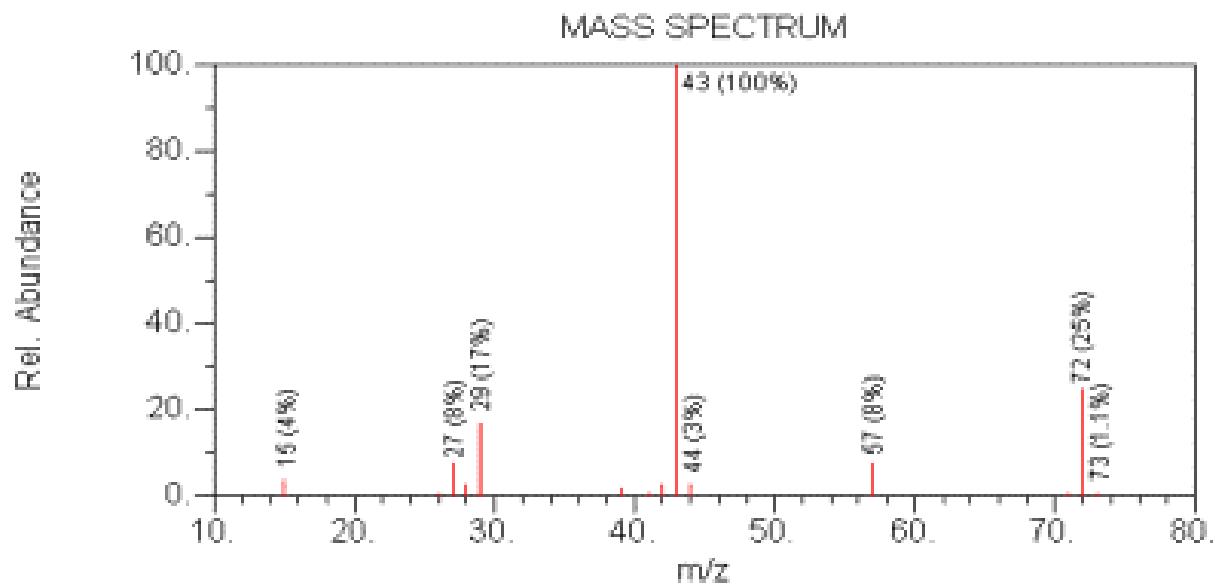
Après séparation, les ions terminent leur course dans le capteur d'un détecteur.

Remarque :

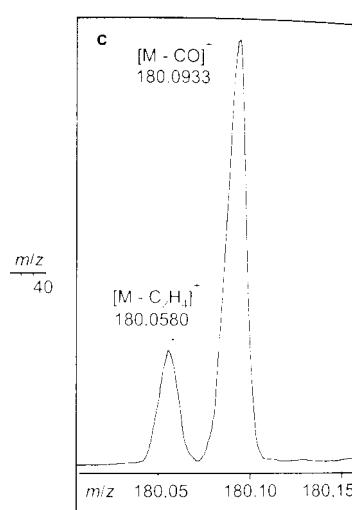
Les molécules de taille moyenne ou petite ($M < 1000 \text{ g/mol}$), génèrent en général des ions porteurs d'une charge unitaire ($z = 1$). L'ordre croissant des masses est dans ce cas le même que celui du rapport m/z .

Le document de travail donné par l'appareil s'appelle le spectre de masse. Il en existe deux sortes :

Le spectre de fragmentation



Le spectre continu

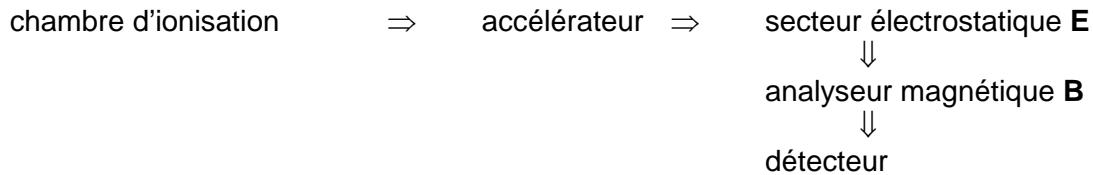


Partie d'un enregistrement haute résolution d'un composé M avec deux fragments de masse voisine (perte de CO ou C_2H_4). La précision sur m/z peut atteindre 10^{-5} et la limite supérieure 10^6 Da.

Element	Symbol	Exact Mass (u)	Rel. Abundance %
Hydrogen	1H	1.007825037	100.0
Deuterium	2H or D	2.014101787	0.015
Carbon 12	12C	12.00000	100.0
Carbon 13	13C	13.003354	1.11223
Nitrogen 14	14N	14.003074	100.0
Nitrogen 15	15N	15.00011	0.36734
Oxygen 16	16O	15.99491464	100.0
Oxygen 17	17O	16.9991306	0.03809
Oxygen 18	18O	17.99915939	0.20048
Fluorine	19F	18.998405	100.0
Sodium	23Na	22.9897697	100.0
Silicon 28	28Si	27.9769284	100.0
Silicon 29	29Si	28.9764964	5.0634
Silicon 30	30Si	29.9737717	3.3612
Phosphorus	31P	30.9737634	100.0
Sulfur 32	32S	31.972074	100.0
Sulfur 33	33S	32.9707	0.78931
Sulfur 34	34S	33.96938	4.43065
Sulfur 36	36S	35.96676	0.02105
Chlorine 35	35Cl	34.968854	100.0
Chlorine 37	37Cl	36.965896	31.97836

2- Les spectromètres de type EB

Ces appareils sont directement issus de l'appareil original de Bainbridge (1933) : ils donnent des rapports très précis pour m/z mais sont limités en masse.



L'accélérateur d'ions

Il est constitué de plusieurs plaques portées à des potentiels négatifs croissants, la tension totale U étant comprise entre 2 kV et 10 kV. Lorsque des ions « au repos » sont soumis à un potentiel U , leur énergie cinétique devient :

$$E_c = z e U = \frac{1}{2} m v^2$$

La vitesse peut donc s'écrire :

$$v = \sqrt{\frac{2 z e U}{m}}$$

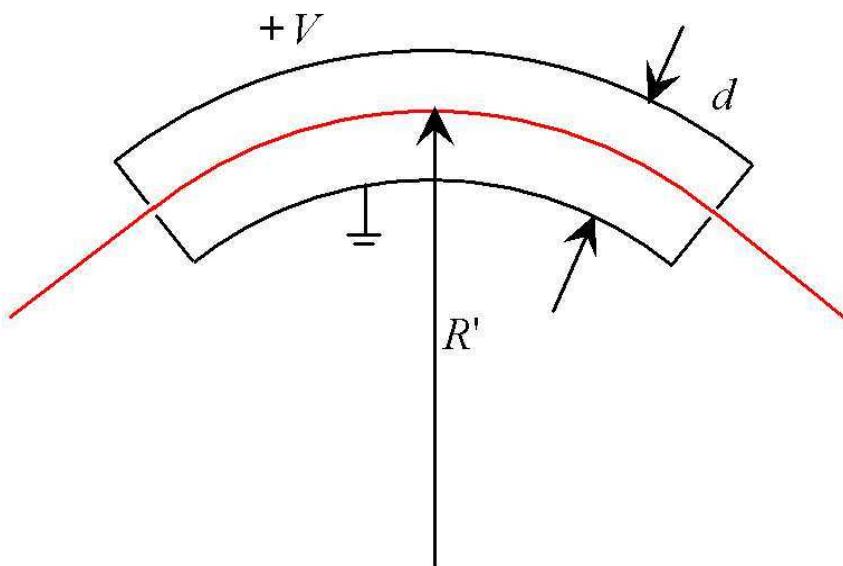
Les ions ont cependant une énergie cinétique initiale E_0 (ΔE_0) faible mais indéterminée. L'énergie cinétique totale après accélération devient donc :

$$E_c = z e U + E_0 = \frac{1}{2} m v^2$$

Ceci conduit à une incertitude sur la vitesse Δv . On montre facilement que cette dernière est d'autant plus faible que U est élevée.

Le secteur électrostatique E

Le secteur électrostatique a pour objet de réduire la dispersion en énergie cinétique et en vitesse ce qui aura pour effet d'améliorer la précision sur les masses *in fine*. Il est constitué de deux électrodes concentriques distantes de d entre lesquelles on applique une tension V .



La force qui s'exerce sur les ions est perpendiculaire à leur trajectoire imposée de rayon R' .

$$F = z e \frac{V}{d} = m \frac{v^2}{R'}$$

soit en remplaçant v par son expression en fonction de U :

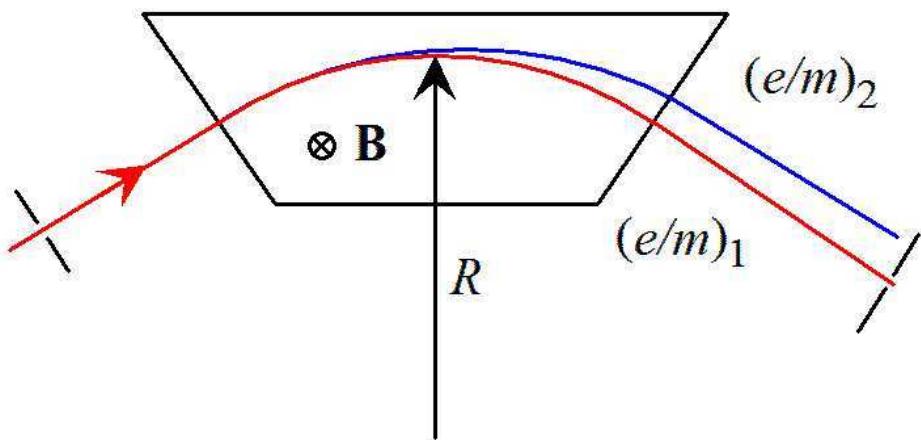
$$\frac{V}{d} = \frac{2U}{R'}$$

Cette expression donne la valeur de V qu'il faut appliquer pour que les ions ayant l'énergie U puissent sortir du secteur.

Ce dispositif permet de réduire la dispersion en énergie des ions et de les focaliser. Ceux-ci ont la même énergie mais des vitesses différentes puisqu'ils ont des masses différentes.

L'analyseur magnétique

C'est dans ce secteur magnétique que l'on va séparer les ions suivant leur rapport m/v . Ils sont soumis à un champ magnétique \mathbf{B} , perpendiculaire à leur trajectoire.



Ce dernier exerce sur eux la force de Lorentz :

$$\vec{F} = z e (\vec{v} \wedge \vec{B})$$

Les ions vont décrire une trajectoire circulaire uniforme de rayon R , donnée par la relation fondamentale de la dynamique :

$$m \gamma = z e (\vec{v} \wedge \vec{B})$$

soit, en remplaçant l'accélération par son expression pour un tel mouvement :

$$m \frac{v^2}{R} = z e v B$$

On en déduit :

$$v = \frac{e R B}{m/z}$$

et en remplaçant la vitesse v par son expression en fonction de U :

$$\frac{m}{z} = \frac{R^2 B^2 e}{2 U}$$

Seuls les ions ayant suivi la trajectoire de rayon R , correspondant à la courbure du guide dans le secteur magnétique, pourront être détectés : pour une valeur de B , seuls les ions avec le rapport m/z donné par la relation précédente.

Pour obtenir le spectre de masse il suffit de faire un balayage en B . Ainsi les ions suivent tour à tour l'unique trajet qui aboutit au détecteur. Ceci prend une fraction de seconde.

3- Les analyseurs à temps de vol

En anglais, Time of Flight (TOF).

Le principe de ces appareils qui permettent d'atteindre des masses très élevées ($m/z \rightarrow 300$ g.mol⁻¹) est le suivant. Les atomes ou molécules sont tout d'abord ionisés comme dans tous les spectromètres de masse. Les ions résultants sont ensuite accélérés par une série de plaques portées à des potentiels négatifs croissants. Ils ont alors la même énergie à la dispersion déjà évoquée près mais des vitesses différentes. La séparation se fait dans un tube de vol (où il n'y a aucun champ) et on mesure simplement le temps que mettent les ions pour atteindre un détecteur distant de L. Pour un ion de vitesse v :

$$L = v t$$

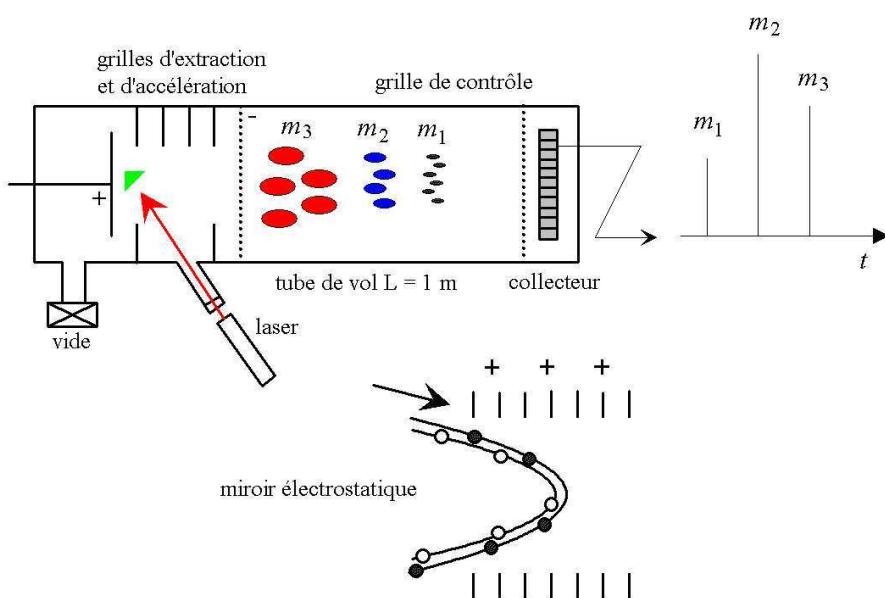
et puisque la vitesse acquise en sortie de l'accélérateur est donnée par :

$$v^2 = \frac{2 e U}{m/z}$$

on en déduit :

$$\frac{m}{z} = \left(\frac{2 e U}{L^2} \right) t^2$$

Pour que ce dispositif fonctionne, il faut que tous les ions « démarrent » en même temps. On provoque une ionisation instantanée (de quelques nanosecondes avec un laser par exemple), répétée un grand nombre de fois pour améliorer la qualité du signal. La qualité de la mesure (résolution ...) est d'autant meilleure que les ions de même masse arrivent en même temps sur le détecteur. On utilise souvent un réflecteur ou miroir électrostatique pour les refocaliser.



Les ions de même masse mais légèrement plus rapides pénètrent plus profondément dans le réflecteur. Leur trajectoire est ainsi allongée et ils sont « rattrapés » par les plus lents.

4- Les analyseurs à filtre quadripolaire par transmission

Les appareils précédents sont très performants en terme de résolution mais aussi assez coûteux. Les appareils à analyseurs à filtre quadripolaire sont moins encombrants, moins performants, moins coûteux et aussi plus répandus. On les utilise souvent après un appareil de séparation ou d'analyse thermique mais aussi dans les détecteurs de fuite pour le vide (on détecte ici l'hélium) ou pour les analyses de gaz.

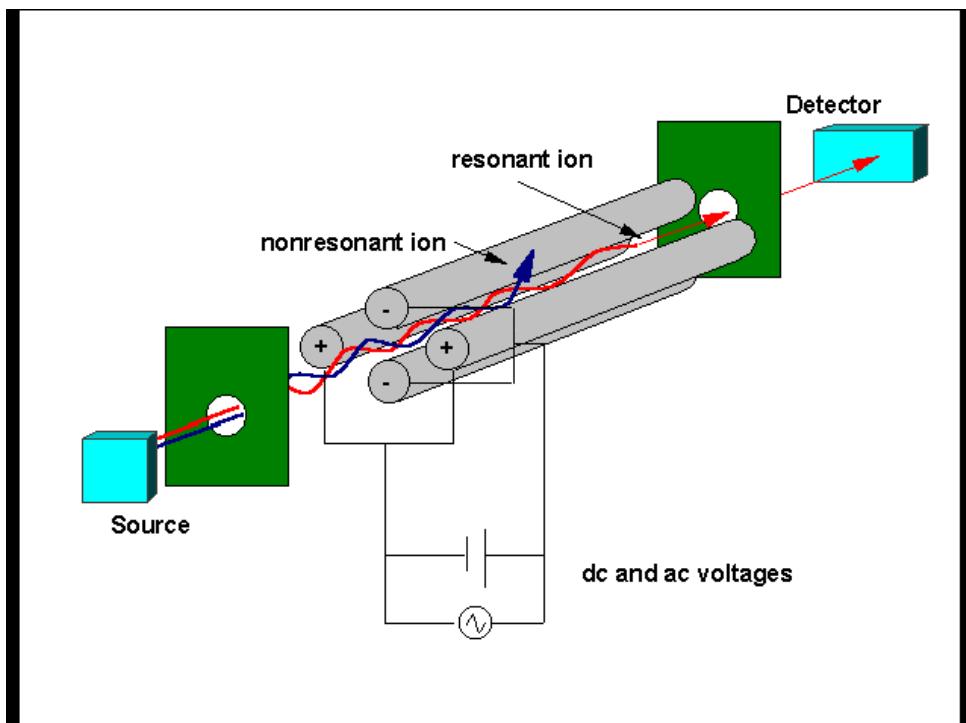
Les ions ne sont ici que très légèrement accélérés ; ils entrent dans le filtre avec une énergie de l'ordre de quelques dizaines d'eV. La tension dans l'accélérateur V_z vaut quelques dizaines de volts. Le quadripôle est constitué de quatre barres métalliques de section hyperbolique. Elles sont soumises à une tension continue U (ou $-U$) à laquelle on superpose une tension alternative V_{RF} .

$$U + V_m \cos (2 \pi \nu t)$$

Le potentiel dans le quadripôle est indépendant de la position dans le sens longitudinal (z) et a pour valeur :

$$\phi = [U + V_m \cos (2 \pi \nu t)] \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}$$

où x et y désignent les coordonnées horizontale et verticale perpendiculairement à l'axe du quadripôle et r_0 la demi-distance entre deux barres opposées. ν est de l'ordre de 2 à 6 MHz et le rapport V_M/U de l'ordre de 6.



Pour comprendre comment un tel dispositif peut trier les ions, nous allons considérer deux cas particuliers.

- soit un ion sans composante de vitesse suivant Oy . Il est soumis à une force variable qui n'a pas de composante suivant Oy . Sa trajectoire reste dans le plan xOz .
 - s'il est lourd, il ne pourra pas suivre les variations d'orientation du champ provenant de V_{RF} et ne sera sensible qu'à U . Sa trajectoire est peu perturbée et il arrive au détecteur.
 - s'il est léger, il oscillera avec une amplitude croissante et finira par heurter une des deux barres du plan xOz .

On a ainsi un filtre passe-haut pour les ions.

- soit un ion sans composante de vitesse suivant Ox . Il est soumis à une force variable qui n'a pas de composante suivant Ox . Sa trajectoire reste dans le plan yOz .
 - s'il est lourd, il sera inexorablement attiré par les barres négatives et finira par les heurter.
 - s'il est léger, il pourra éventuellement être récupérer grâce à ses oscillations.

On a ainsi un filtre passe-bas pour les ions.

Pour des valeurs de U , V_M et v données, on définit ainsi une fenêtre de largeur environ $1u$. On obtient le spectre en m/z soit en faisant varier la fréquence soit en faisant varier les tensions U et V_M .

La résolution d'un tel dispositif est approchée par la relation :

$$R = \text{cste} \frac{L^2 V_m}{r_0 e U}$$

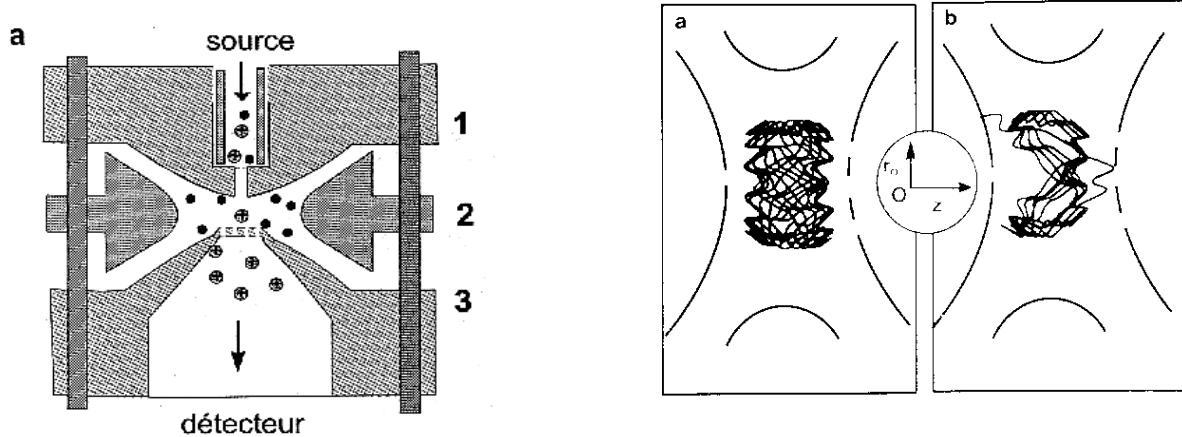
5- Les analyseurs à piégeage d'ions par quadripôle

Ces analyseurs qui fonctionnent avec un champ électrique variable (avec ou sans champ fixe) sont constitués de deux électrodes de forme torique et d'une électrode annulaire. Ces dernières définissent un espace intérieur dans lequel des ions décrivent des trajectoires complexes (faible pression d'hélium, 0,01 Pa) sous l'effet d'un champ radiofréquence produit par l'électrode annulaire.

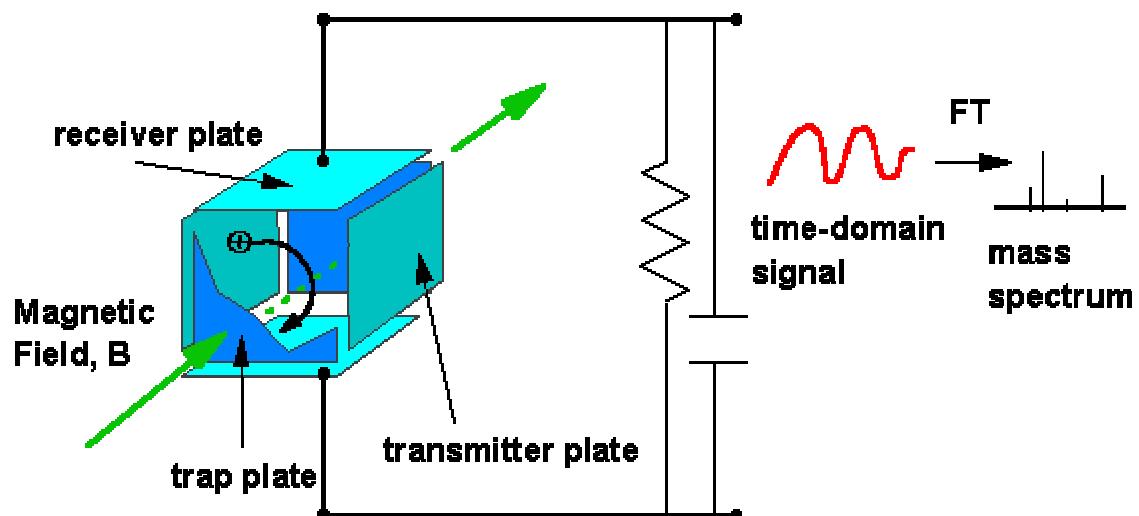
Pour une valeur donnée de la tension, les ions d'un rapport m/z particulier ont des oscillations axiales croissantes et vont jusqu'à être expulsés par les trous de l'électrode inférieure. Pour obtenir le spectre de masse, on augmente progressivement la tension et les ions sont expulsés tour à tour dans l'ordre croissant de m/z .

Ces analyseurs sont :

- peu coûteux ;
- peu encombrants ;
- très sensibles (il faut peu de matière pour obtenir un bon spectre) ;
- peu étendus en gamme ;
- moyennement répétables ;
- toujours utilisés en aval d'un appareil de séparation.



Il existe un dernier type d'analyseurs moins répandu qui permet d'obtenir les masses avec une grande précision : les analyseurs à résonance cyclotronique. Dans ce cas, la fréquence de rotation des ions dans une « boîte » métallique dont les parois sont portées à des potentiels positifs sous l'effet d'un champ magnétique varie avec m/z .



6- Les grandeurs importantes

La limite en masse

Tout appareil a une limite supérieure pour le rapport m/z qui dépend de la technologie choisie.

La sensibilité

Il s'agit de la quantité d'échantillon utilisée par seconde (10^{-12} g/s ou 10^{-15} mol/s) pour obtenir un signal d'intensité normalisée.

Le pouvoir de résolution

Pour les spectres de fragmentation, cette notion n'a pas de sens. Tout au plus peut-on dire que la résolution est de une unité en m/z : on distingue le pic à 27 du pic à 28 ou 29 mais c'est tout.

Pour les spectres continus, le pouvoir de résolution est donné par le rapport entre m/z et $\Delta(m/z)$.

$\Delta(m/z)$ = largeur du pic à mi-hauteur pour un pic isolé ;

$\Delta(m/z)$ = largeur du pic à 5% de la hauteur quand on considère deux pics voisins.

R varie de quelques 10^2 à quelques 10^6 (analyseurs à résonance cyclotronique).

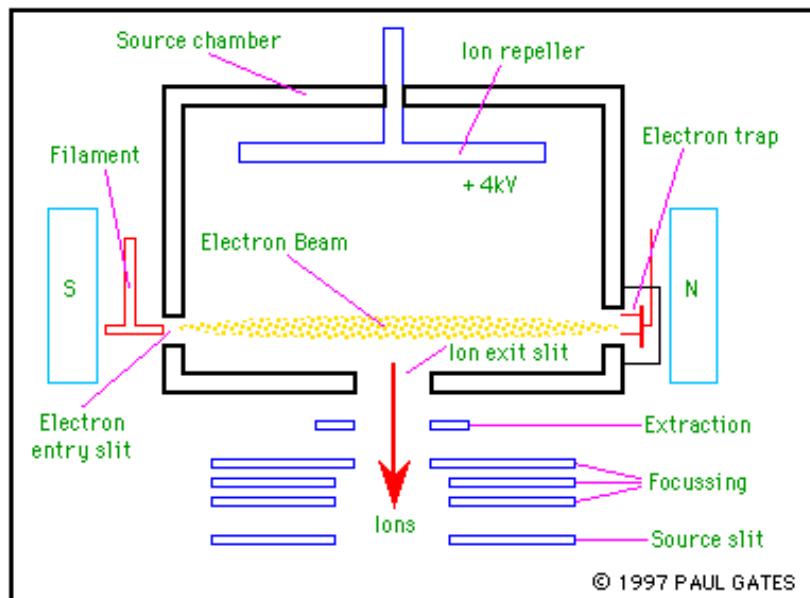
7. Les procédés d'ionisation

Ionization method	Typical Analytes	Sample Introduction	Mass Range	Method Highlights
Electron Impact (EI)	Relatively small volatile	GC or liquid/solid probe	to 1,000 Daltons	Hard method versatile provides structure info
Chemical Ionization (CI)	Relatively small volatile	GC or liquid/solid probe	to 1,000 Daltons	Soft method molecular ion peak $[M+H]^+$
Electrospray (ESI)	Peptides Proteins nonvolatile	Liquid Chromatography or syringe	to 200,000 Daltons	Soft method ions often multiply charged
Fast Atom Bombardment (FAB)	Carbohydrates Organometallics Peptides nonvolatile	Sample mixed in viscous matrix	to 6,000 Daltons	Soft method but harder than ESI or MALDI
Matrix Assisted Laser Desorption (MALDI)	Peptides Proteins Nucleotides	Sample mixed in solid matrix	to 500,000 Daltons	Soft method very high mass

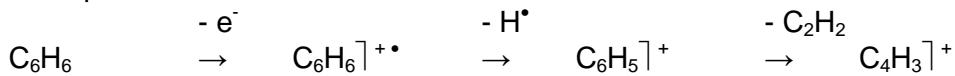
Ionisation par impact électronique (EI)

La méthode consiste à provoquer des collisions entre la substance à analyser passée à l'état gazeux et un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 50 et 100 eV.

Le rendement est de l'ordre de 10^{-4} et la méthode très « cassante ». Elle entraîne une fragmentation importante des ions. Pour accroître l'intensité du pic moléculaire M, il faut réduire l'énergie des électrons vers 20 eV



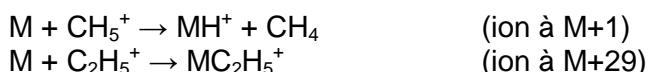
Exemple :



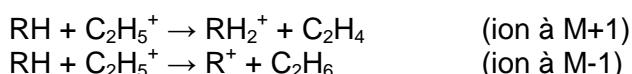
Ionisation chimique positive (CI)

La méthode implique une réaction entre les molécules du composé M et des ions obtenus par bombardement électronique d'un gaz comme le méthane (CH_4), l'ammoniac (NH_3) ou le butane (C_4H_{10}) introduit en même temps dans la source de l'appareil.

Avec le méthane, on obtient des ions CH_5^+ et C_2H_5^+ :

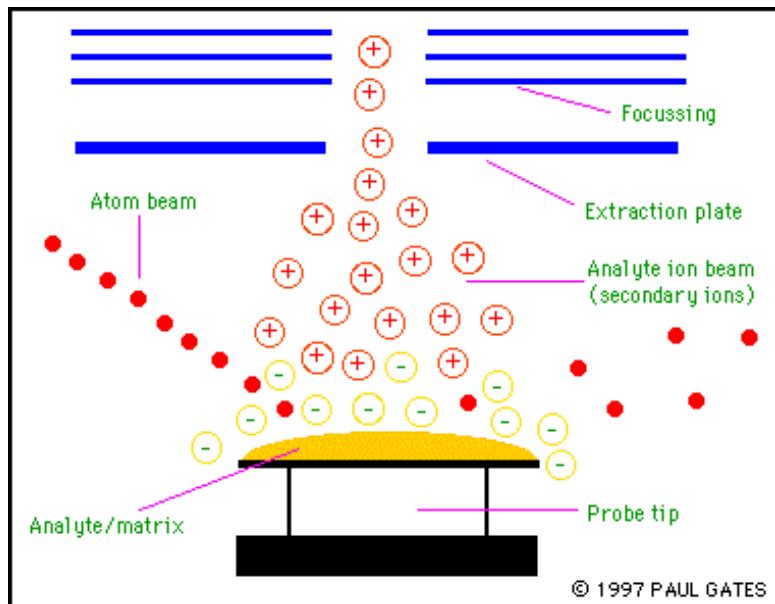


Si $\text{M} = \text{RH}$



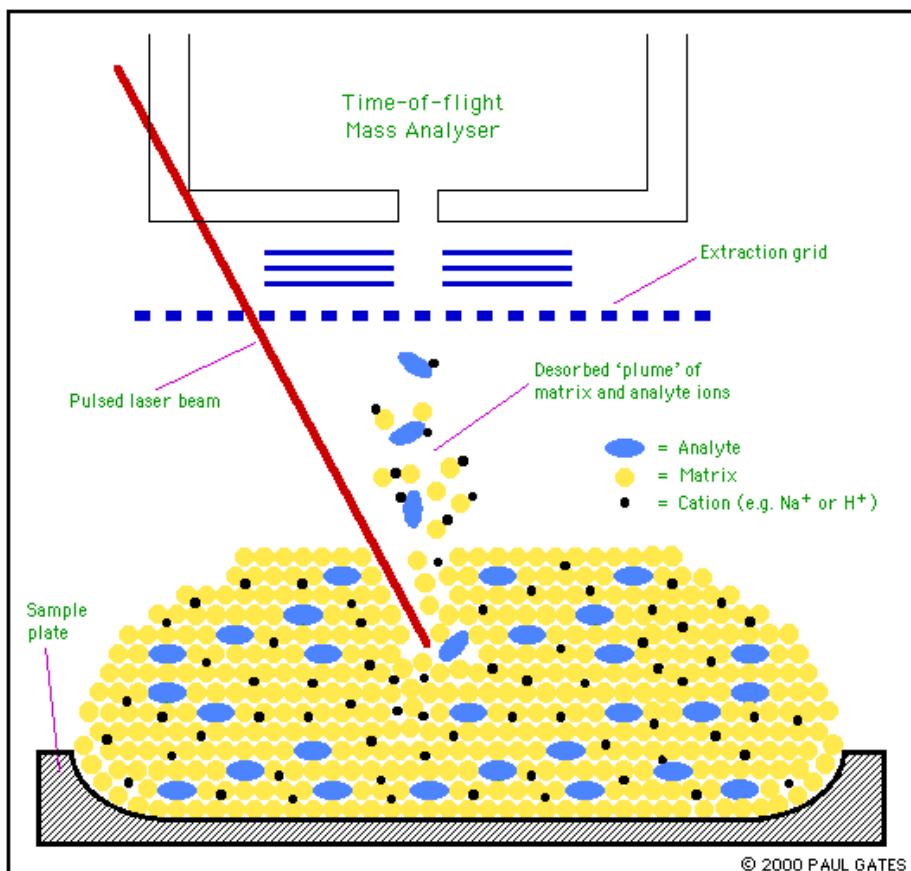
Méthode douce : moins de fragments → on repère mieux M

Bombardement par atomes rapides (FAB)



Ionisation par impact d'atomes lourds non ionisés (Ar, Xe) sur l'échantillon dispersé dans une matrice liquide peu volatile. Pour les composés polaires et peu volatils.

Ionisation laser assistée par matrice (MALDI)



Le composé à étudier est incorporé dans une matrice organique. L'énergie thermique déposée par un laser pulsé UV est transférée par la matrice au composé. Celui-ci est désorbé et ionisé. La technique est douce si bien qu'une partie importante des ions produits ne sont pas fragmentés.

Ionisation par plasma d'argon

L'échantillon en solution est nébulisé dans un plasma d'argon formé à proximité d'un petit orifice situé à l'entrée de l'analyseur. Les ions sont alors aspirés dans l'analyseur par le vide.

Ionisation par l'intermédiaire d'un spray

Après des appareils d'électrophorèse ou de chromatographie.

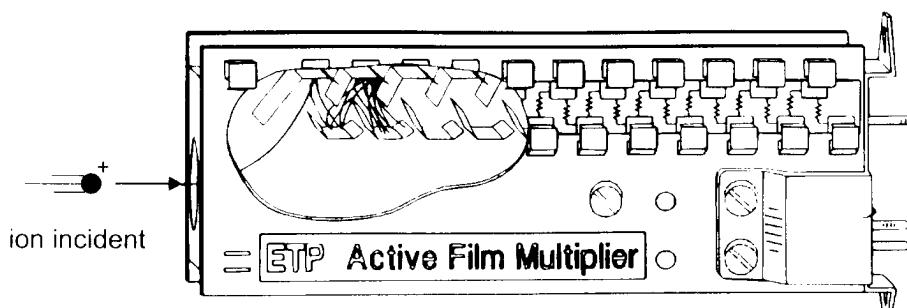
La phase liquide est transformée en un fin brouillard. Les molécules du brouillard sont ensuite ionisées par un champ électrique (capillaire métallisé porté à un potentiel élevé), par des photons (10 eV) ou par ionisation chimique (par des molécules ionisées par décharges corona avec une pointe portée à haute tension).

Ces méthodes douces permettent d'obtenir des ions multichargés (z peut dépasser 30). On peut ainsi avoir accès à des ions de grande masse puisque c'est le rapport m/z qui est important. On obtient un spectre constitué d'enveloppes ioniques. Dans une enveloppe (pour une valeur m/z moyenne donnée), il y a une différence d'une unité de charge entre deux pics consécutifs.

8- Les détecteurs d'ions

Les détecteurs sont des multiplicateurs d'électrons à dynodes séparées ou continues.

Dans le premier cas, les ions entrent dans le détecteur et sont déviés par un champ électrique vers une cathode de conversion qui libère des électrons après que les ions l'ont frappée. Les électrons ainsi libérés sont accélérés vers une première dynode. Ils frappent cette dernière qui libère à son tour un nombre d'électrons bien supérieur. Avec une vingtaine de dynodes placées en cascade, on peut atteindre des gains de l'ordre de 10^8 . Ces détecteurs sont donc très sensibles.



Pour les multiplicateurs d'électrons à dynode continue le principe est le même. Les ions sont déviés vers la cathode de conversion en forme de cornet et les chocs successifs sur les parois provoquent la multiplication des électrons.

9- Quelques applications

Identification au moyen d'une spectrothèque

L'identification des composés se fait par comparaison avec des spectres de produits parfaitement connus contenus dans une bibliothèque de spectres. Les plus importantes contiennent environ 280 000 spectres différents.

On sélectionne d'abord une dizaine de pics principaux dans le spectre inconnu ce qui permet, par comparaison avec les spectres stockés, de réduire considérablement le nombre de possibilités.

On effectue ensuite une comparaison sur la totalité du spectre. A partir des critères de masse, de rareté des pics et d'intensité, les spectres possibles sont classés par ordre décroissant de similarité (indice de 0 à 1000 (identité)).

Analyse de la composition élémentaire des ions (recherche de la masse)

Avec les spectres haute résolution ($R > 10\ 000$) :

On calcule, à partir des masses isotopiques exactes des éléments supposés être présents, toutes les formules empiriques qui peuvent correspondre aux masses expérimentales.

Là encore chaque solution possible est accompagnée d'un indice de correspondance. On associe d'autres critères tels que la règle de l'azote : si un composé contient un atome d'azote, sa masse est impaire.

Avec les abondances isotopiques :

Le principe repose sur la composition isotopique des éléments qui sont presque tous constitués de plusieurs isotopes.

Un ion moléculaire donnera donc plusieurs pics à M , $M+1$, $M+2\dots$ dont les intensités relatives sont caractéristiques.

Exemple :

On considère la molécule de benzène C_6H_6 ($M = 78$) :

Le petit pic à 79 sera dû aux ions moléculaires qui contiennent 1 ^{13}C (probabilité 1/100) ou 1 D (probabilité 1/10 000). Son intensité par rapport au pic à 78 découle de ces probabilités et vaut environ 6%.

Le petit pic à 80 sera dû aux ions moléculaires qui contiennent 2 ^{13}C ou 2 D ou 1 ^{13}C et 1 D.

Pour les composés ne contenant que C, H, N, O, F et P, les intensités relatives des pics à $M+1$ et $M+2$ s'écrivent :

$$(M+1)\% = 1,11 n(C) + 0,36 n(N)$$

$$(M+2)\% = n(C)[n(C)-1] * 1,23/200 + 0,2 n(O) + n(C)*n(N)*0,40/100$$

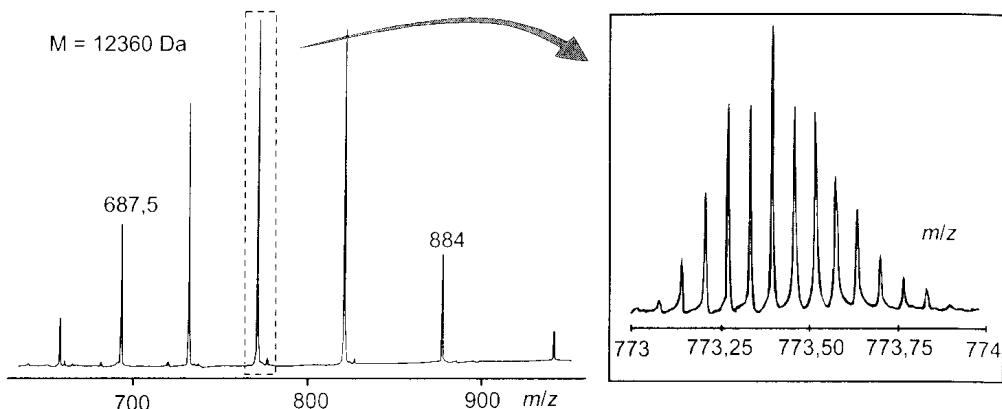
Dans ces formules, les abondances isotopiques faibles ont été négligées.

Avec les ions polychargés :

On repère sur le spectre du composé dont la masse est M , 2 pics consécutifs dans une enveloppe ionique. Leurs charges diffèrent d'une unité : $z_2 = z_1 - 1$.

Alors $M_1 = M/z_1$ et $M_2 = M/z_2$.

On en déduit : $z_1 = M_2/(M_2 - M_1)$ et donc M .



Mesure des rapports isotopiques d'un élément

L'analyse de la composition isotopique renseigne sur la provenance géographique de certains composés organiques d'origine végétale ou de certains minéraux. Elle permet aussi d'améliorer la performance sur la datation par les méthodes radioactives.

Dans le domaine du vivant, le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ peut varier par les voies de synthèse suivies (vitesse de diffusion à travers les parois cellulaires différentes ...). Il est par exemple plus faible dans la vanilline naturelle que dans la vanilline de synthèse.

Applications :

- détection de la falsification des huiles de tables, des arômes, des jus de fruit ...
- étude du métabolisme des plantes,
- applications médicales.

Le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est comparé à un étalon universel, le carbonate de calcium (CaCO_3) de Pee Dee aux USA, dont l'abondance en ^{13}C est très élevée ($1,12372 \times 10^{-2}$).

On définit un écart relatif en 1/1000 :

$$\delta_{0/00} = 1000 [A_{\text{éch.}}/A_{\text{réf.}} - 1]$$

$$\text{avec } A = ^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$$

$$M(^{13}\text{CO}_2) = 45 \text{ et } M(^{12}\text{CO}_2) = 44$$

Le CO_2 est obtenu par combustion.

Si on a un mélange de deux produits avec des écarts relatifs différents, alors :

$$\delta_M = (1-x) \delta_A + x \delta_B \text{ où } x \text{ est la proportion de B.}$$

10- Fragmentation des molécules organiques

La fragmentation (favorisée par exemple par l'ionisation électronique) résulte de l'instabilité de l'ion moléculaire organique initialement formé.

La molécule dont la masse M est paire (sauf s'il y a un nombre impair d'atomes d'azote) devient un radical-cation au nombre impair d'électrons :



Le radical-cation ainsi obtenu va se fragmenter. Compte tenu du grand nombre de molécules dans l'appareil, le spectre traduira toutes les possibilités de fragmentation avec des intensités proportionnelles aux différentes probabilités.

Comment s'opère la fragmentation ? Il y a deux situations :



ou



Les fragments stables, ioniques ou neutres, ont plus tendance à se former.

Exemples :

Fragmentation d'une liaison σ ionisée (alcanes)



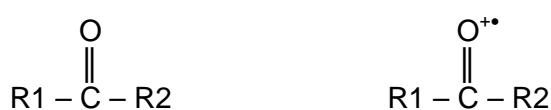
L'ionisation du propane se fait par perte d'un e^- d'une liaison σ C-C.

Il y a ensuite fragmentation majoritaire en un radical méthyle et un cation isopropyle (plus stable qu'un cation méthyle).

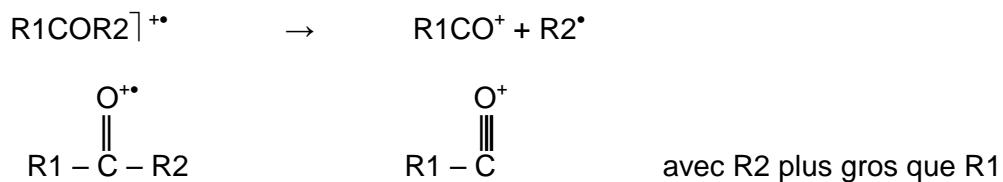


Fragmentation d'une cétone

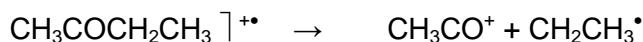
L'ionisation d'une cétone se fait par arrachement d'un électron d'un des doublets libres de l'oxygène.



Lors de la fragmentation, l'élimination de la plus grosse chaîne alkyle sous forme de radical est favorisée :



Exemple :



On observera également les autres ions fragments R_2CO^+ , R_1^+ et R_2^+ avec une abondance moindre :



Les modes de fragmentation les plus fréquents pour les principaux groupes fonctionnels sont décrits ci-après.

Références

Ouvrages :

Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème} édition
F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Dunod, Paris (2004)

Chimie Analytique, 7^{ème} édition
D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler; De Boek & Larcier, Paris & Bruxelles (1997)

Analyse chimique quantitative de Vogel, 6^{ème} édition
J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, De Boeck Université (2005)

Analytical Chemistry,
Séamus P J Higson, Oxford University Press (2003)

Sites Internet universitaires et recherche :

University of Arizona (www.chem.arizona.edu/massspec/)

University of Illinois at Chicago (www.chem.uic.edu/web1/ocol/spec/MS.htm)

The University of Leeds (www.astbury.leeds.ac.uk/facil/MStut/mstutorial.htm)

SpectroscopyNow.com (www.spectroscopynow.com/coi/cda/home.cda?chId=4)

Couvre les principales spectroscopies

Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging IVV in Freising
(www.ivv.fraunhofer.de/ms/ms-introduction.html)

Sites des sociétés savants (e.g. Société Française de Spectrométrie de Masse)

« Spectral Database for Organic Compounds, SDBS » du National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, Japan)

www.rocler.qc.ca/pdubreui/masse/Ms1/spectro_masse1.html

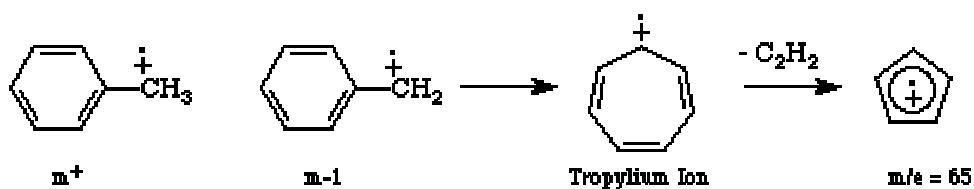
CNRS, cours en ligne, www.icsn.cnrs-gif.fr/article.php3?id_article=93

Sites Internet de fabricants de spectromètres ou d'accessoires

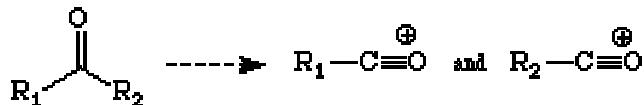
Waters, Agilent, Finnigan, Shimadzu, Varian, Bruker Daltonics

ANNEXE MODES DE FRAGMENTATION

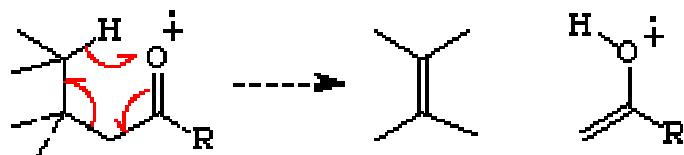
Aromatic Hydrocarbons: The fragmentation of the aromatic nucleus is somewhat complex, generating a series of peaks having $m/e = 77, 65, 63$, etc. While these peaks are difficult to describe in simple terms, they do form a pattern (the "aromatic cluster") that becomes recognizable with experience. If the molecule contains a benzyl unit, the major cleavage will be to generate the benzyl carbocation, which rearranges to form the tropylium ion. Expulsion of acetylene (ethyne) from this generates a characteristic $m/e = 65$ peak.



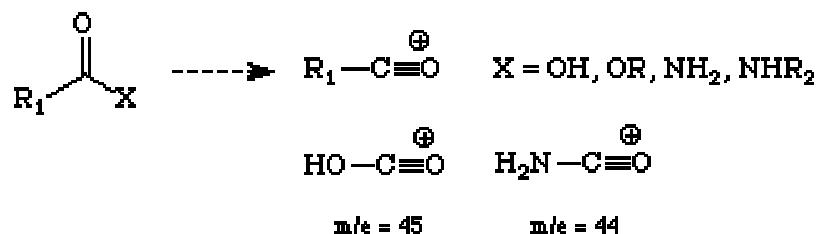
Aldehydes and Ketones: The predominate cleavage in aldehydes and ketones is loss of one of the side-chains to generate the substituted oxonium ion. This is an extremely favorable cleavage and this ion often represents the base peak in the spectrum. The methyl derivative ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$) is commonly referred to as the "acylium ion".



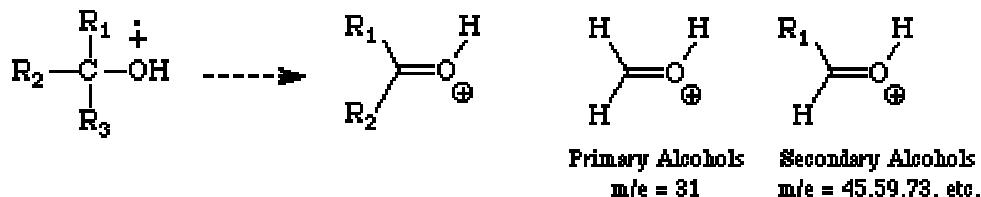
Another common fragmentation observed in carbonyl compounds (and in nitriles, etc.) involves the expulsion of neutral ethene *via* a process known as the *McLafferty rearrangement*, following the general mechanism shown below.



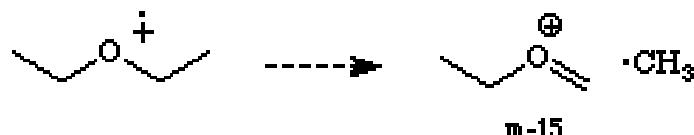
Esters, Acids and Amides: As with aldehydes and ketones, the major cleavage observed for these compounds involves expulsion of the "X" group, as shown below, to form the substituted oxonium ion. For carboxylic acids and unsubstituted amides, characteristic peaks at $m/e = 45$ and 44 are also often observed.



Alcohols: In addition to losing a proton and hydroxy radical, alcohols tend to lose one of the α -alkyl groups (or hydrogens) to form the oxonium ions shown below. For primary alcohols, this generates a peak at $m/e = 31$; secondary alcohols generate peaks with $m/e = 45, 59, 73$, etc., according to substitution.



Ethers: Following the trend of alcohols, ethers will fragment, often by loss of an alkyl radical, to form a substituted oxonium ion, as shown below for diethyl ether.



Halides: Organic halides fragment with simple expulsion of the halogen, as shown below. The molecular ions of chlorine and bromine-containing compounds will show multiple peaks due to the fact that each of these exists as two isotopes in relatively high abundance. Thus for chlorine, the $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ratio is roughly 3.08:1 and for bromine, the $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ ratio is 1.02:1. The molecular ion of a chlorine-containing compound will have two peaks, separated by two mass units, in the ratio $\approx 3:1$, and a bromine-containing compound will have two peaks, again separated by two mass units, having approximately equal intensities.

