

1. Introduction

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant d'identifier des molécules par mesure de leur masse.

Elle permet, par exemple, la détermination de la masse molaire (détermination de masses molaires supérieures à 100000 (à 1 unité près) pour des macromolécules comme les protéines) et des analyses structurales.

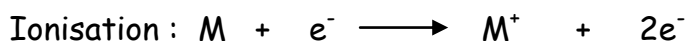
2. Principe de la méthode

Il s'agit de réaliser une analyse de fragments moléculaires obtenus par ionisation.

L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectrographe de masse. Elle se déroule en quatre étapes. (Ionisation et fragmentation, accélération des particules chargées, déviation des particules chargées et analyse)

2.1 Ionisation et fragmentation

La première étape consiste à ioniser une molécule M par impact électronique ou ionisation chimique. La méthode d'ionisation par impact électronique est la plus répandue. Les molécules M subissent un bombardement d'électrons provoquant leur ionisation. On obtient l'ion moléculaire M^+ qui a perdu un électron.



Cet ion moléculaire va ensuite se fragmenter en plusieurs groupements chargés positivement ou non chargés.

Exemple d'une fragmentation : la molécule d'éthane



2.2 Accélération des particules chargées

Lors de la deuxième étape, on accélère alors ces groupements chargés positivement par un champ électrique. (Région accélératrice)

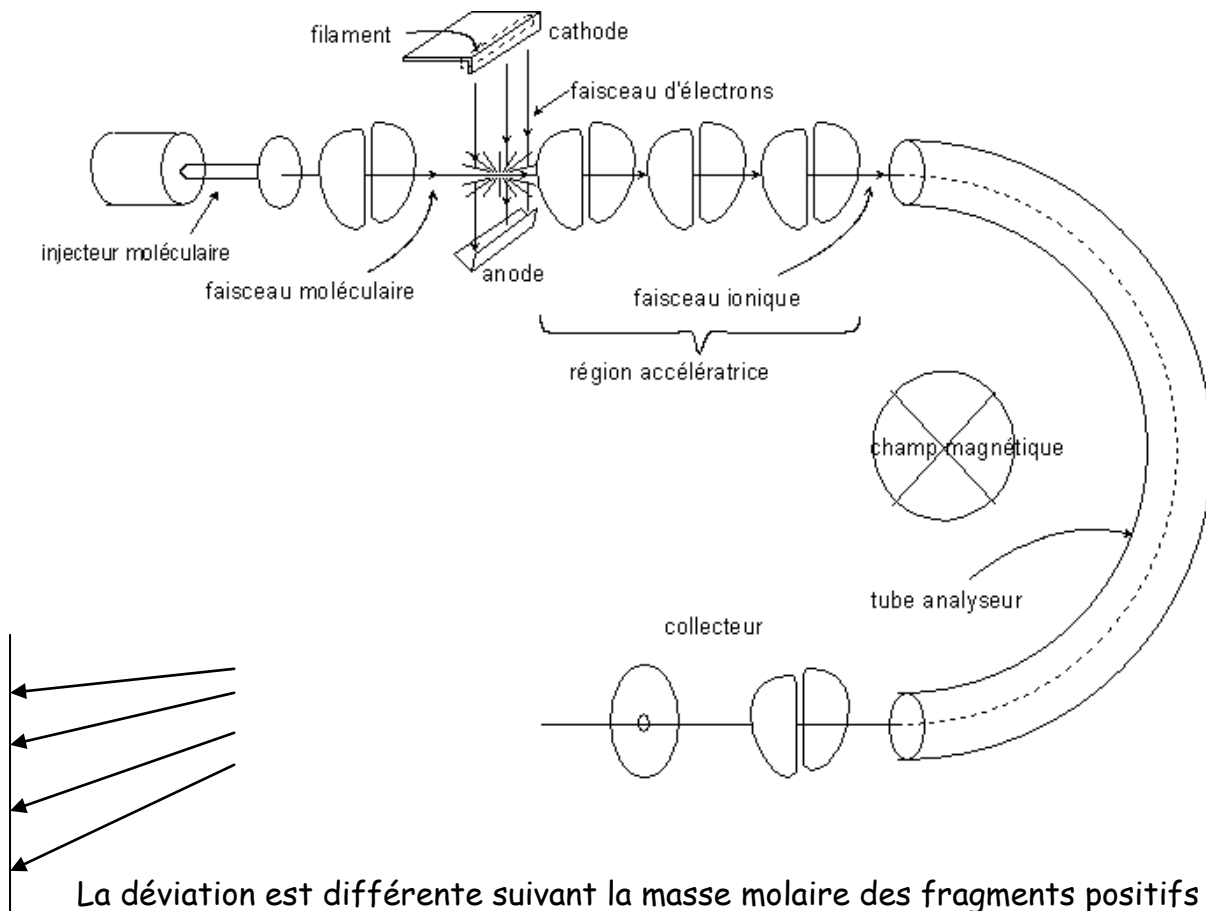
2.3 Déviation des particules chargées

Les particules chargées sont déviées par un champ magnétique. La déviation est proportionnelle au quotient de la masse sur la charge : m/z . En général $z = 1$, donc la déviation est proportionnelle à la masse.

2.4 Analyse

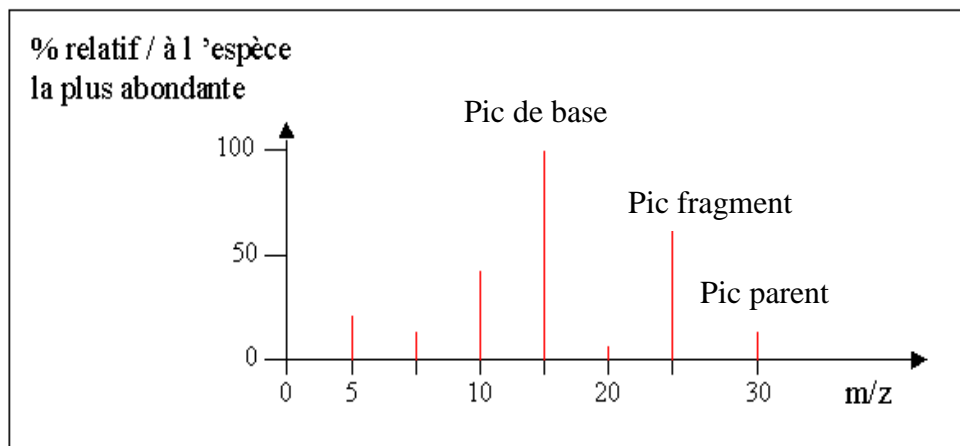
L'analyse est réalisée par un récepteur détectant l'impact des ions et fournit un signal électrique enregistré sous forme de pic. On obtient un diagramme dit spectre de masse sous forme de pics d'abscisse m/z et de hauteur proportionnelle à l'abondance relative.

Schéma simplifié d'un spectrographe de masse :



3. Allure d'un spectre de masse

On obtient un diagramme avec des pics pour abscisse m/z et pour ordonnée le pourcentage relatif par rapport à l'espèce la plus abondante. Le rapport m/z représente la masse molaire des différents pics car, en général, $z = 1$ lors d'une ionisation par impact électronique.



3.1 Pic de base

C'est le pic le plus intense du spectre. Il est associé à l'ion le plus abondant. Il correspond à la fragmentation la plus probable. L'intensité de ce pic est fixée arbitrairement à 100 %.

3.2 Le pic parent ou pic moléculaire

Le pic parent est plus petit que le pic de base. Il correspond à l'ion moléculaire. L'abscisse de ce pic donne la valeur de la masse molaire M de la molécule de départ. On peut également trouver des pics de masse molaire $M+1$ et $M+2$ provenant des isotopes du carbone, de l'azote, de l'oxygène,.... et dont la hauteur est très faible.

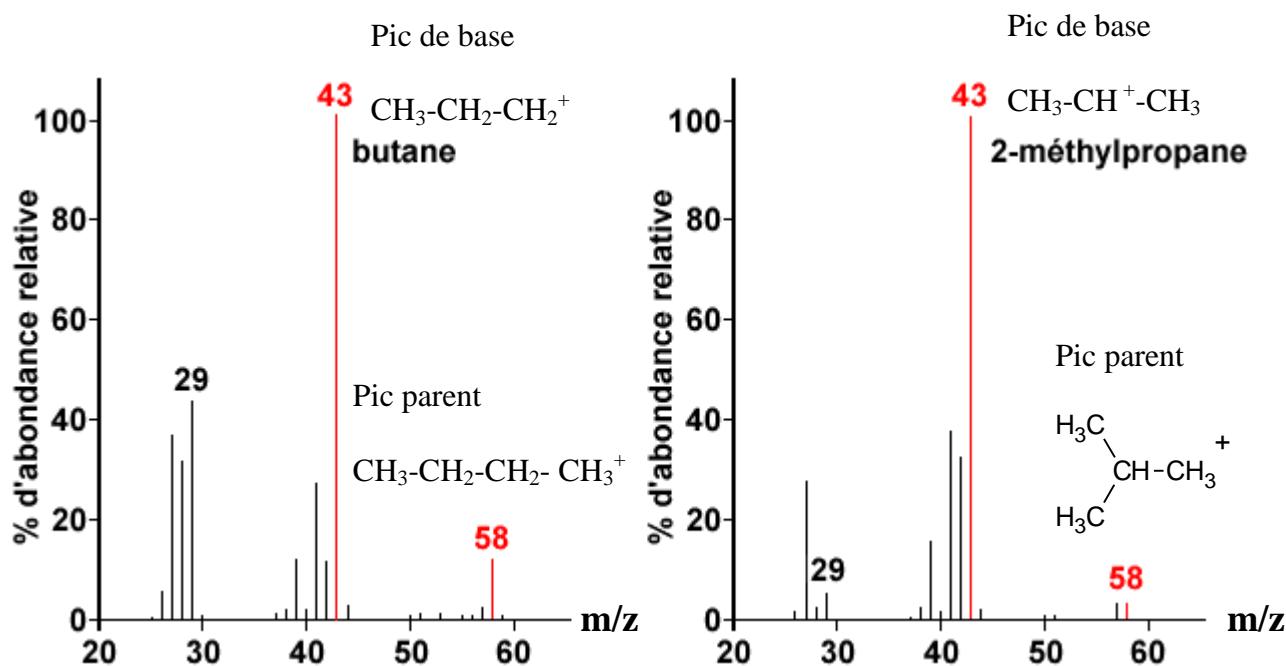
3.3 Les pics fragments

Il s'agit des pics correspondants aux ions obtenus par fragmentation de l'ion moléculaire. Leur hauteur est obtenue par rapport au pic de base. Ces ions sont donc moins abondants que l'ion correspondant au pic de base. L'exploitation de ces fragments permet de déterminer la structure de la molécule.

4. Fragmentation de quelques molécules

4.1 Alcanes.

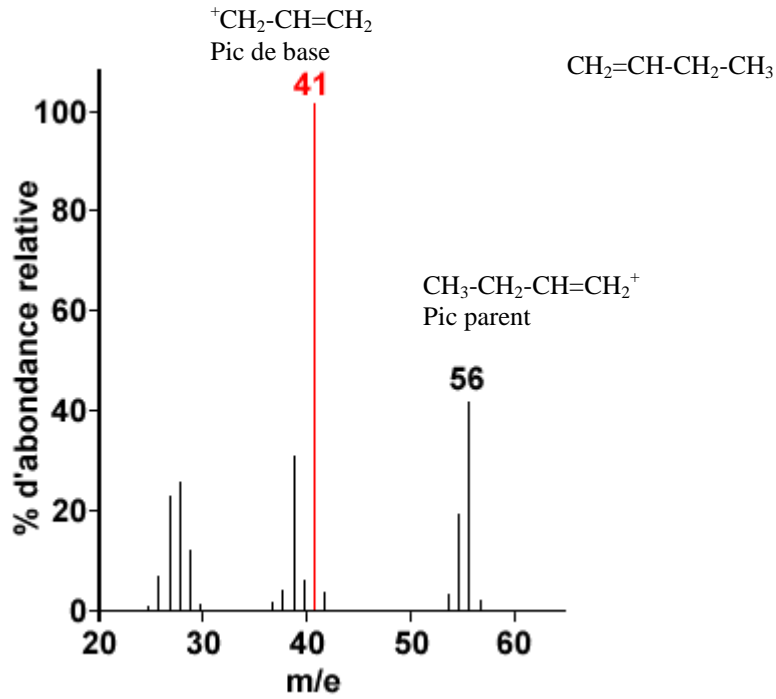
On obtient des spectres assez faciles à interpréter avec des cations éthyl, propyl, butyl et pentyl, quel que soit l'alcane étudié.



4.2 Les alcènes

Les alcènes donnent très souvent par ionisation un fragment qui correspond au carbocation allylique : $^+\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$

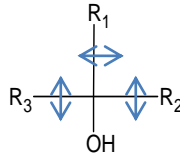
spectre du butène (M=56g/mol)



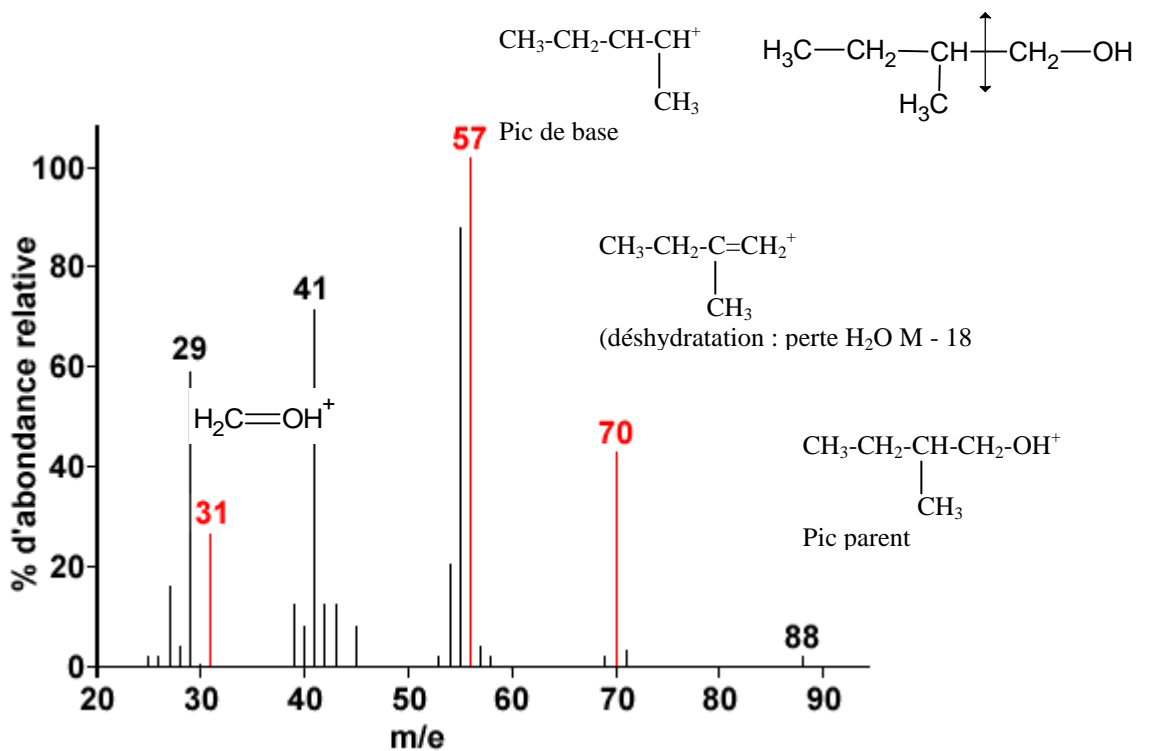
4.3 Les alcools

Le pic de l'ion moléculaire des alcools est presque inexistant car ils perdent une molécule d'eau très facilement. On trouvera un pic pour l'alcène correspondant (à $M-18$).

Les fragmentations les plus probables sont :

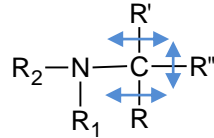


Spectre de masse 2-méthyl butan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (M = 88 g/mol)

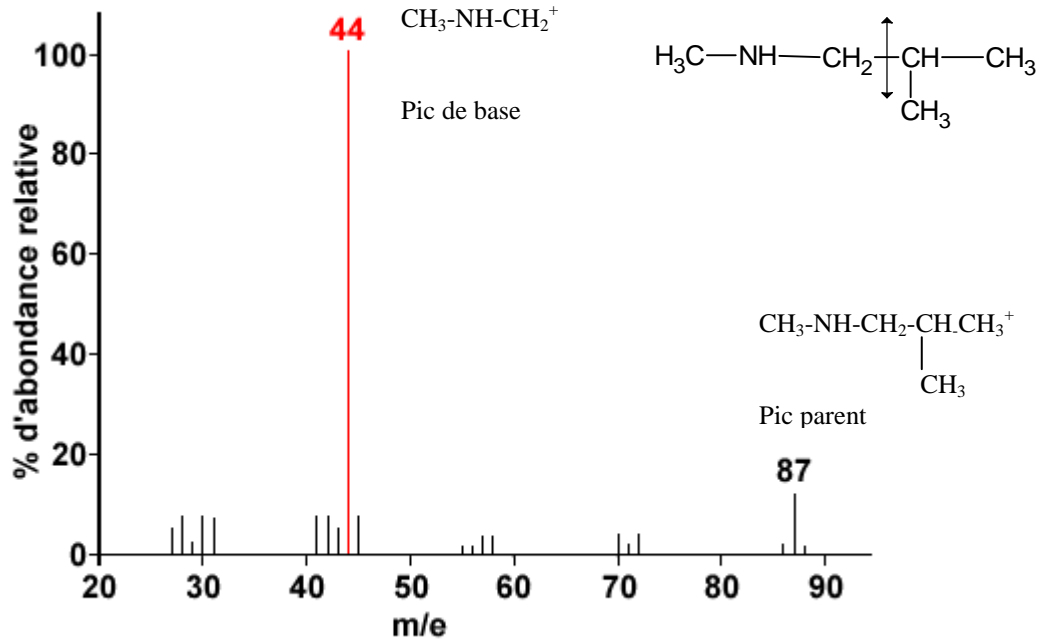


4.4 Les amines

Les fragmentations les plus probables sont :



Spectre de masse de la *N*-méthyl-2-méthylpropanamine $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ $M = 87$ g/mol.

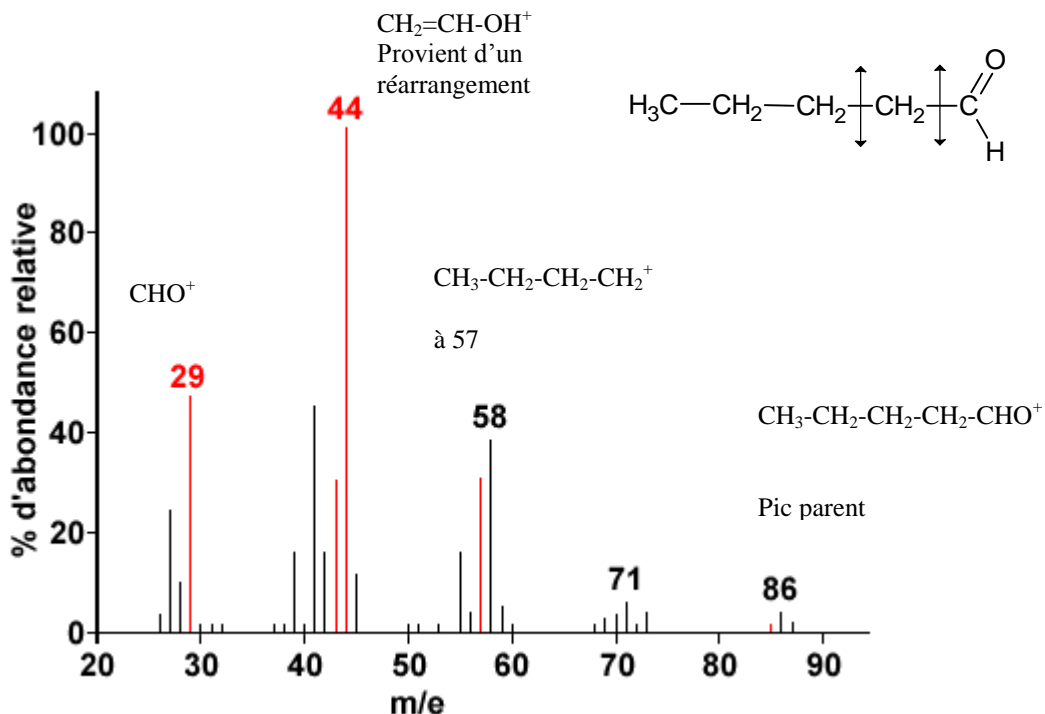


4.5 Les aldéhydes

Les fragmentations les plus probables sont :

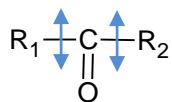


Spectre du pentanal ($M=86\text{g/mol}$)

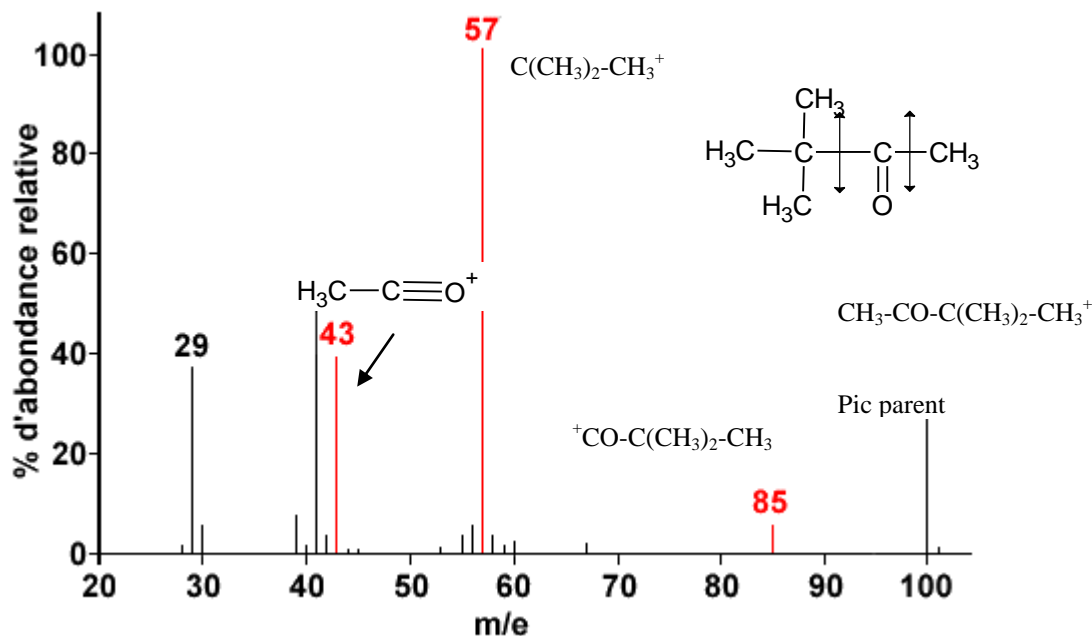


4.6 Les cétones

Les fragmentations les plus probables sont :

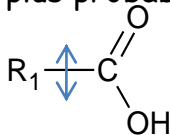


Spectre de 3,3-diméthylbutan-2-one ($M=100 \text{ g/mol}$)

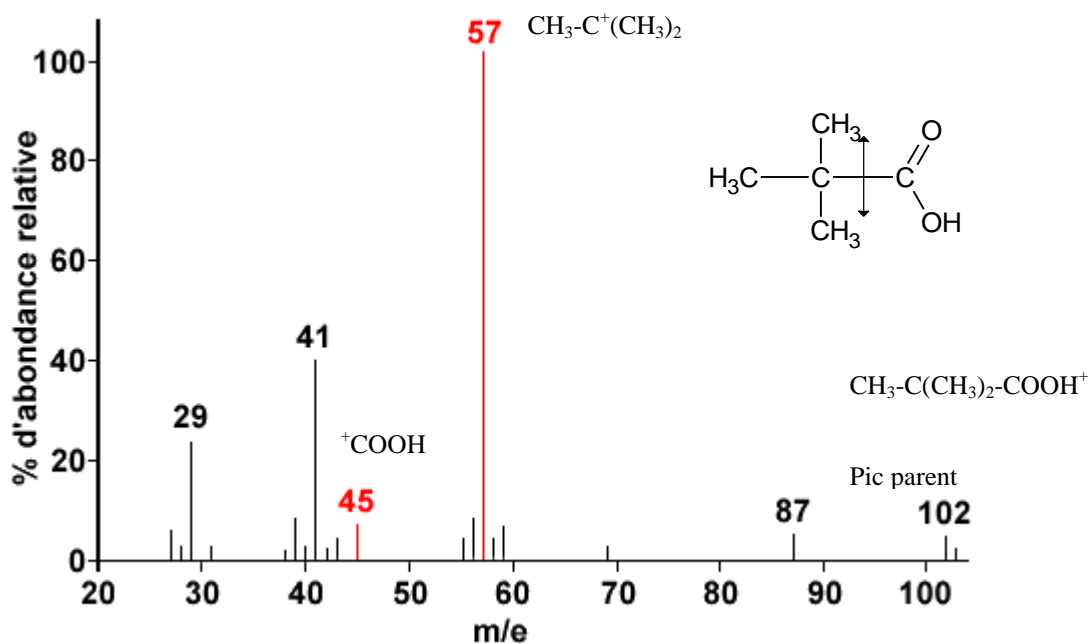


4.7 Les acides carboxyliques

Les fragmentations les plus probables sont :

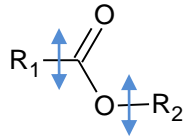


Spectre de masse de l'acide 2,2-diméthylpropanoïque de masse molaire = 102 g/mol

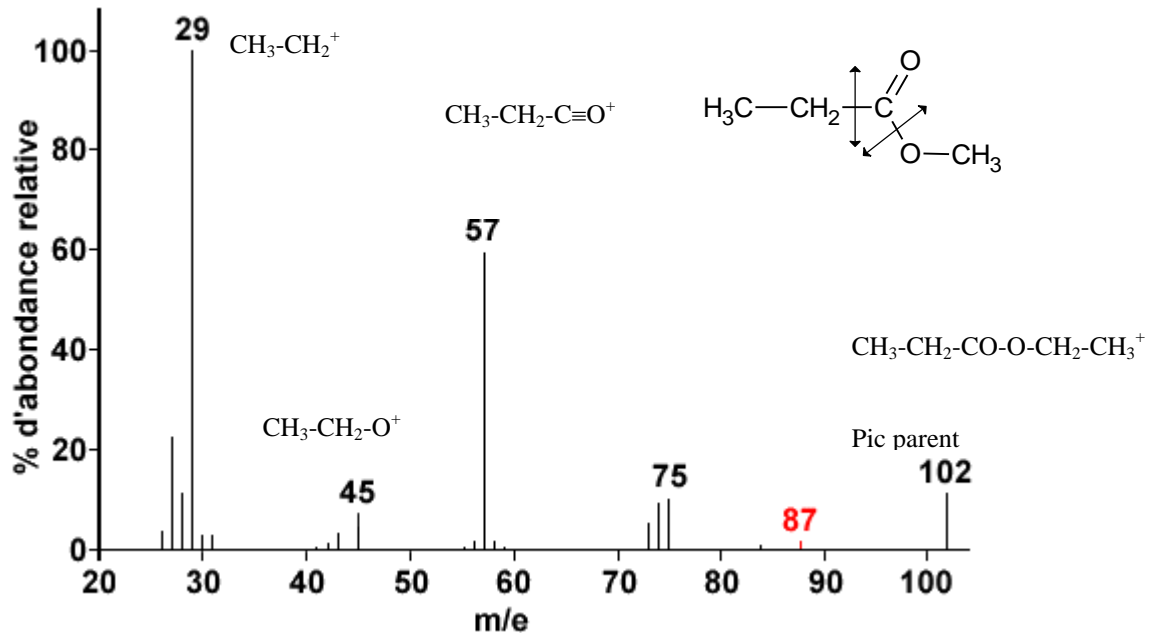


4.8 Les esters

Les fragmentations les plus probables sont :



Spectre de masse propanoate d'éthyle ($M = 102$ g/mol)



4.9 Cas des composés monobromés et monochlorés

On trouve des pics à M et $M+2$ provenant des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl (65% et 35%) du chlore ainsi que ^{79}Br et ^{81}Br (50% et 50%) du brome.

Spectre du bromure de benzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ de masse molaire = 170 g/mol

