

SPECTROMETRIE DE MASSE

But du TP : Utiliser le spectromètre de masse ainsi que le logiciel de traitement, identifier les fragments des différents composés étudiés.

1. Principe et matériel utilisé

La spectrométrie de masse est une méthode destructrice. Elle consiste en l'analyse des fragments ionisés produits par le bombardement des composés à analyser.

Notre source d'ion utilisée est l'impact électronique.

Le spectromètre employé est le suivant :

- Transpector Gas analys system de chez LEYBOLD
- Analyseur de masse : Quadripôle

Le spectromètre de masse est constitué de trois parties :

- la source d'ionisation assurant la formation des ions par impact électronique. L'analyte est volatilisé sous vide dans la chambre d'ionisation. Il est bombardé par des électrons rapides. Le flux d'électrons est accéléré par une différence de potentiel de 70 eV.

Le bombardement électronique des molécules M d'analyte provoque la formation d'ions radicaux ou ions moléculaires associés.



- l'analyseur séparant les ions selon le rapport m/z (où m est la masse de la particule chargée et z sa charge) est un quadripôle. Celui-ci est un ensemble de quatre barres soumises deux à deux à des potentiels égaux en valeur absolue mais de signes différents.

- le détecteur donne l'intensité du faisceau ionique correspondant à chaque espèce.

Nous disposons d'un dispositif de pompe principal et secondaire, nous permettant de descendre à des pressions très basses de l'ordre de quelques mBar.

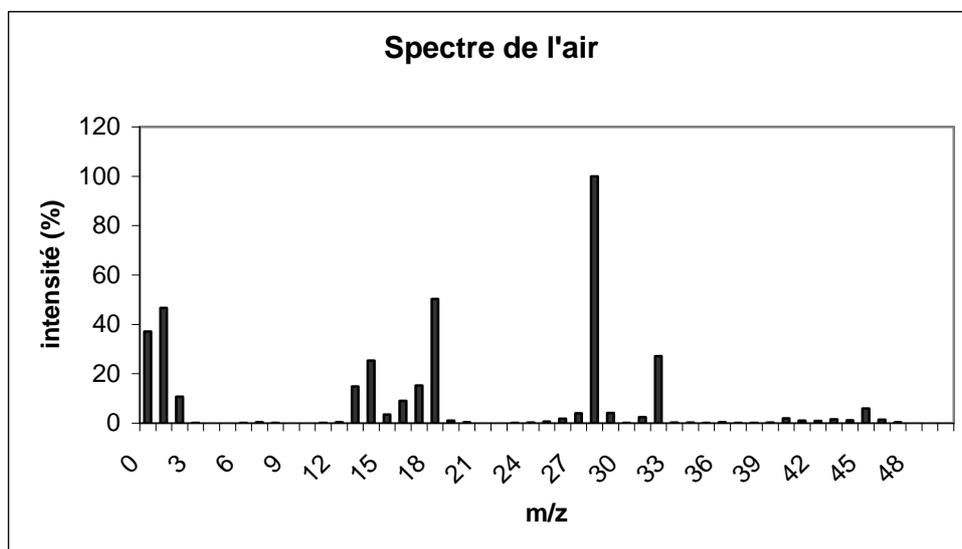
Toutes les analyses nécessiteront la même procédure. Dans un premier temps, nous versons quelques millilitres de notre composé à analyser dans notre système d'introduction. Nous effectuons tout d'abord le vide dans toute l'installation. La pression dans le système à ce moment est de 3mbar.

Nous ouvrons alors la vanne afin de faire pénétrer notre échantillon dans la chambre d'analyse. Notre pression atteint un seuil de 10^{-5} mBar. Nous faisons alors une série de dix spectres. Les données recueillies seront ensuite exploitées sous Excel.

2. Résultats

2.1. Spectre de l'air

Nous commençons par tracer le spectre de l'air afin de déterminer les espèces résiduelles présentes dans le milieu à analyser. Nous utilisons la procédure décrite ci-dessus. Les résultats obtenus sont les suivants :



Nous remarquons la forte présence d'eau (H_2O^+) dans le milieu $M_{H_2O}=18g.mol^{-1}$, celle de l'azote N_2^+ $M_{N_2}= 28 g.mol^{-1}$ et enfin celle d' O_2^+ $M_{O_2}=32 g.mol^{-1}$. Malgré le vide, ces espèces seront toujours présentes à l'état de traces pendant les analyses.

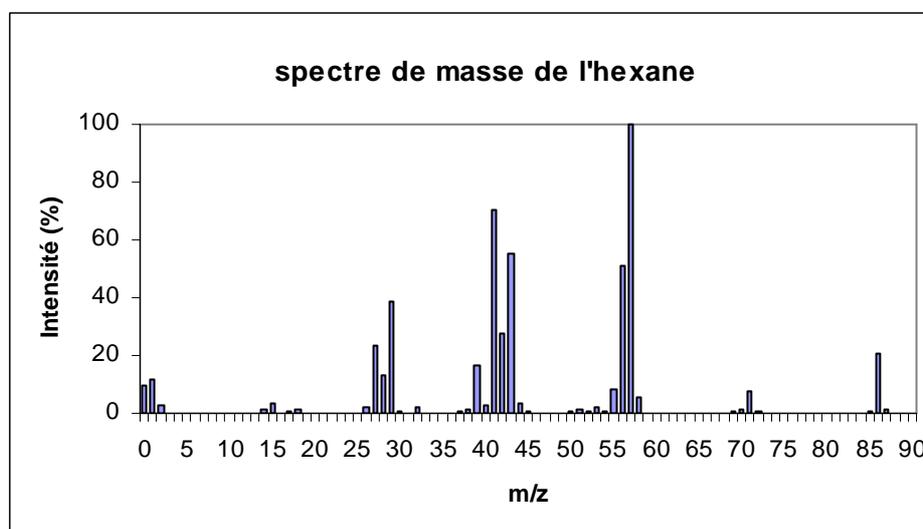
On distingue la présence de Krypton $M_{Kr}=36 \text{ g.mol}^{-1}$ malgré sa faible teneur dans l'air ambiant. On remarque l'absence du néon. On explique celle-ci par le fait que la concentration en néon est trop faible dans l'atmosphère pour être détectée par notre analyseur.

2.2. Hydrocarbures saturés à chaînes droites

2.2.1. L'hexane

Nous analysons les différents hydrocarbures suivants afin d'interpréter chacun des spectres et leurs modes de fragmentation.

Toutes les analyses se feront sous vide.

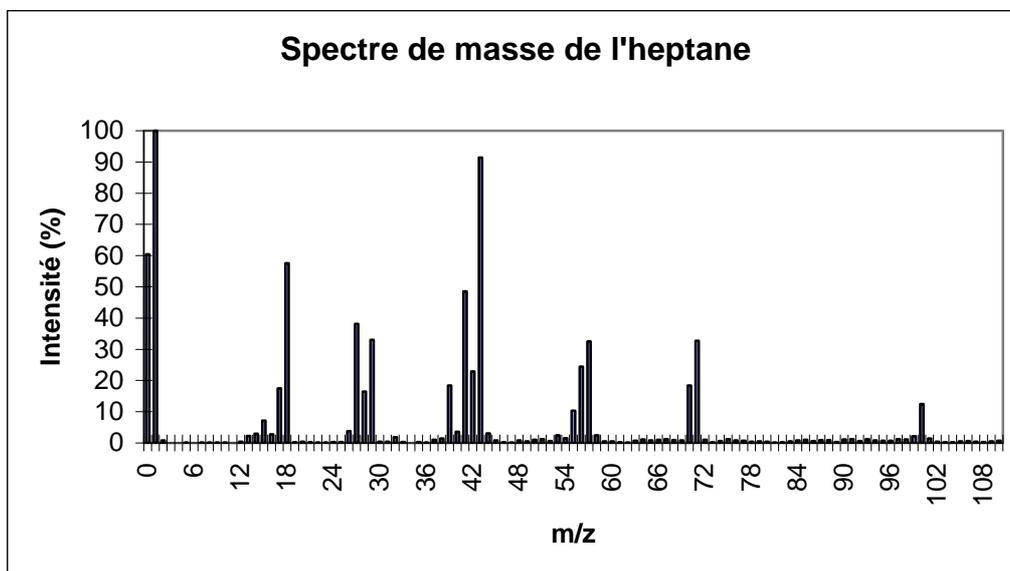


La masse molaire de l'hexane est de 86 g.mol^{-1} . On remarque la présence du pic moléculaire à 86 uma. Cependant ce n'est pas la forme la plus prépondérante. Le tableau suivant énumère les principaux pics.

Masse molaire	Fragment
57	C_4H_9^+
43	C_3H_7^+
29	C_2H_5^+

Nous disposons d'une bibliothèque de spectre, et nous remarquons que le spectre théorique est très proche de celui que nous avons obtenu. (cf. annexe 1)

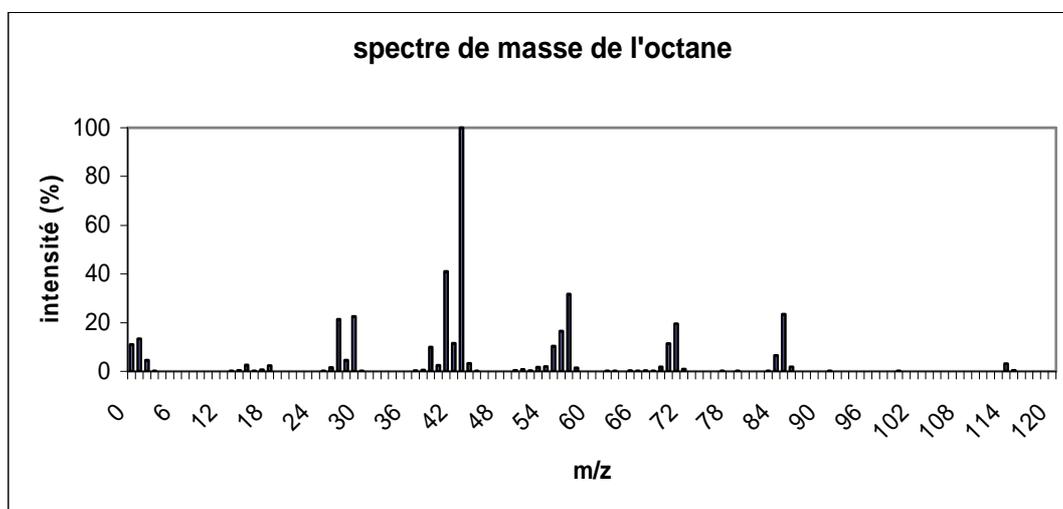
2.2.2. Heptane



La masse molaire de l'heptane est de $100\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nous remarquons la présence de plusieurs pics dont la composition des fragments est expliquée ci-dessous. Le pic moléculaire (100 uma) est moins intense que celui de l'hexane. Si nous comparons les intensités du pic provenant de la bibliothèque, nous remarquons que celles-ci sont identiques (cf. annexe 2)

Masse molaire	Fragment
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$
57	C_4H_9^+
43	C_3H_7^+
29	C_2H_5^+

2.2.3. Octane



L'intensité du pic moléculaire ($114\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), est la plus faible des trois hydrocarbures. Nous pouvons comparer notre spectre expérimental avec la bibliothèque et nous remarquons que ceux-ci sont identiques. (cf. annexe 3)

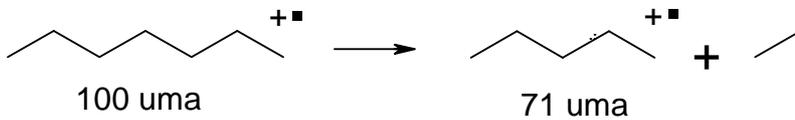
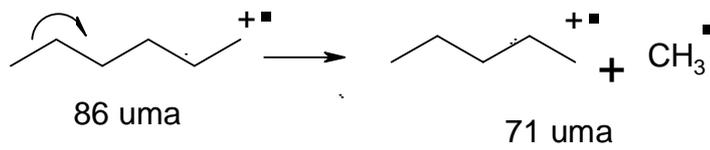
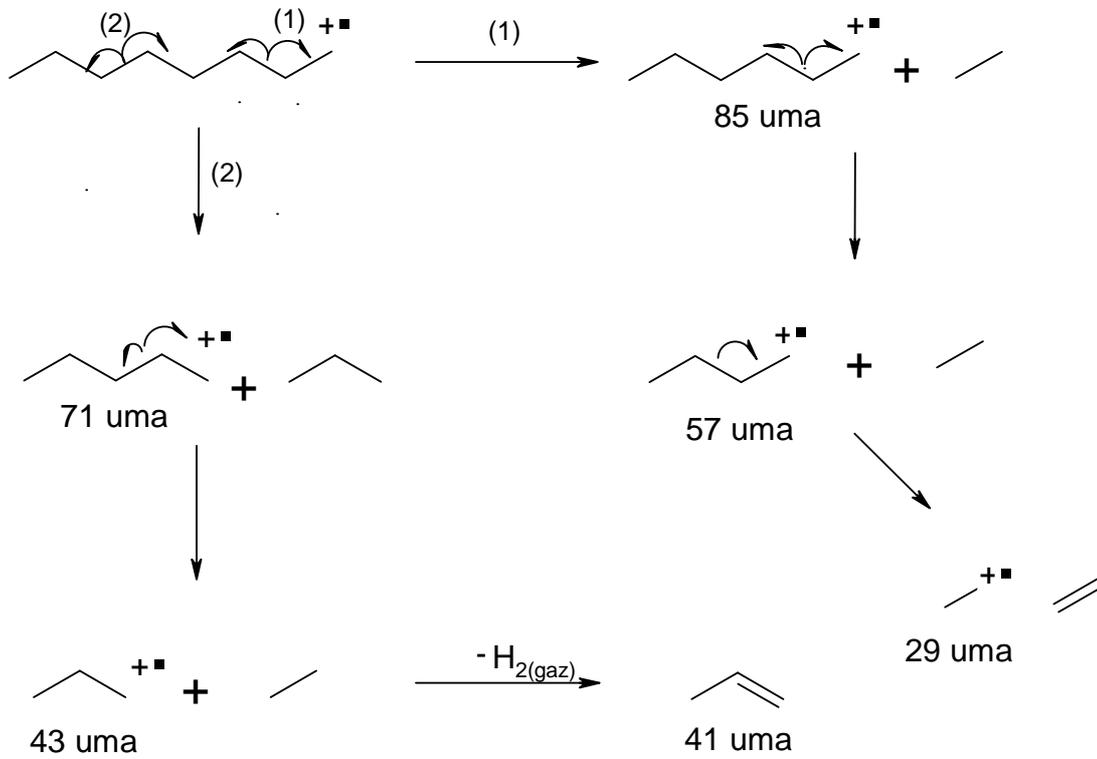
Masse molaire	Fragment
85	$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$
57	C_4H_9^+
43	C_3H_7^+
29	C_2H_5^+

Nous pouvons en conclure que, plus la molécule étudiée a une masse molaire importante, plus la stabilité de ces différentes formes ionisées diminue.

Ceci se traduit en spectrométrie de masse par la baisse de l'intensité des pics ayant un m/z élevé, notamment remarquable sur le pic moléculaire.

Nous pouvons remarquer que les différents spectres se ressemblent. En effet les masses molaires 29, 43 et 57 et 71 sont présentes sur chaque spectre. Nous pouvons en conclure que les alcanes ont un mode de fragmentation identique quelque soit leur longueur de chaînes. Ainsi nous pouvons en déduire que les alcanes se fragmentent selon une suite arithmétique de type $n+14$.

La fragmentation des alcanes peut s'expliquer de cette manière :



Identification du pic parent P et des pics P+1, P+2

Afin de faciliter l'identification des pics P+1 et P+2, nous avons posé les valeurs suivantes. La lettre "a" correspond à l'isotope C¹² et "b" à l'isotope C¹³.

L'abondance du carbone 12 dans la nature est de 98,392%, celui du carbone 13 est 1,108%. Pour l'identification des pics P+1 et P+2, nous ne tiendrons pas compte de l'isotope C¹⁴, qui est présent en très faible quantité.

Pour calculer les intensités relatives, nous avons besoin du rapport a/b :

$$\frac{a}{b} = \frac{98,392}{1,108} = 88,80$$

Les chaînes carbonées de type C_nH_{n+2} sont étroitement liées à la relation suivante (a+b)ⁿ. En effet son développement nous donne la répartition des différents isotopes dans la chaîne, où n est le nombre de carbone.

M(P)	termes	valeur de M	notation	type d'ions	Intensités relatives	
114	a ⁸	114	M	8*C12+18H	3,87E+15	100
	8*a ⁷ *b	115	M+1	7*C12+C13+18H	3,27E+14	8,48
	28*a ⁶ *b ²	116	M+2	6*C12+2*C13+18H	1,37E+13	0,03
100	a ⁷	100	M	7*C12+16H	4,35E+13	100
	7a ⁶ *b	101	M+1	6*C12+C13+16H	3,43E+12	7,88
	21a ⁵ *b ²	102	M+2	5*C12+2*C13+16H	1,16E+11	0,26
86	a ⁶	86	M	6*C12+14H	4,90E+11	100
	6a ⁵ *b	87	M+1	5*C12+C13+14H	3,31E+10	6,76
	15a ⁴ *b ²	88	M+2	4*C12+2*C13+14H	9,33E+08	0,19
71	a ⁵	71	M	5*C12+11H	5,52E+09	100
	5a ⁴ *b	72	M+1	4*C12+C13+11H	3,11E+08	5,6
	10a ³ *b ²	73	M+2	3*C12+2*C13+11H	7,00E+06	0,13
57	a ⁴	57	M	4*C12+9H	6,22E+07	100
	4a ³ *b	58	M+1	3*C12+C13+9H	2,80E+06	4,53
	6a ² *b ²	59	M+2	2*C12+2*C13+9H	4,73E+04	0,07
43	a ³	43	M	3*C12+7H	7,00E+05	100
	3a ² *b	44	M+1	2*C12+C13+7H	2,37E+04	3,42
	3a*b ²	45	M+2	C12+2*C13+7H	2,66E+02	0,04
29	a ²	29	M	2*C12+5H	7,89E+03	100
	a*b	30	M+1	C12*C13+5H	8,88E+01	1,13

Grâce à ce tableau, nous pouvons désormais identifier les pics qui n'avaient pas pu être attribués par les différentes fragmentations. Nous distinguons parfaitement sur nos spectres les pics parents et les pics P+1. Cependant, la probabilité d'obtenir deux C^{13} sur la même molécule est proche est de zéro. C'est pourquoi, nous n'observons pas les pics P+2

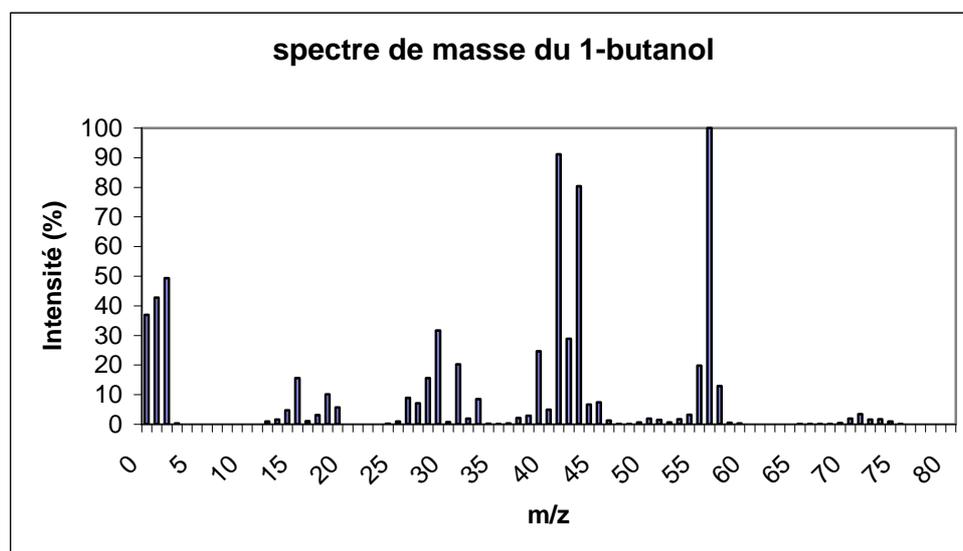
3. Alcools

On analyse dans les mêmes conditions que précédemment les trois composés suivants :

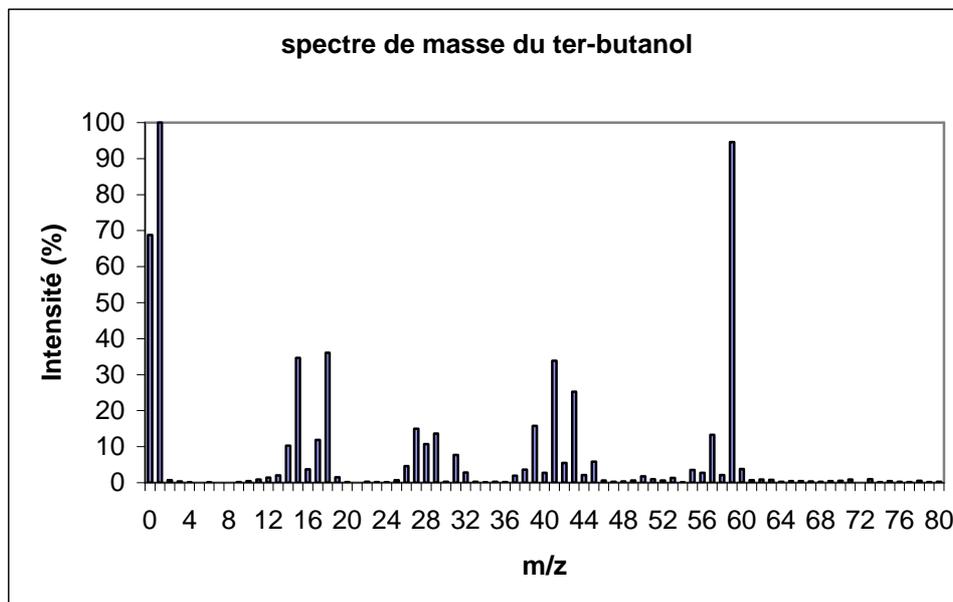
- Butan-1-ol
- Butan-2-ol
- Terbutanol.

Nous comparerons les différents spectres en identifiant à chaque fois les pics ayant les intensités les plus fortes. Chaque spectre a été obtenu dix fois. En faisant la moyenne de ceux-ci et en les normalisant nous obtenons les spectrogrammes ci-dessous.

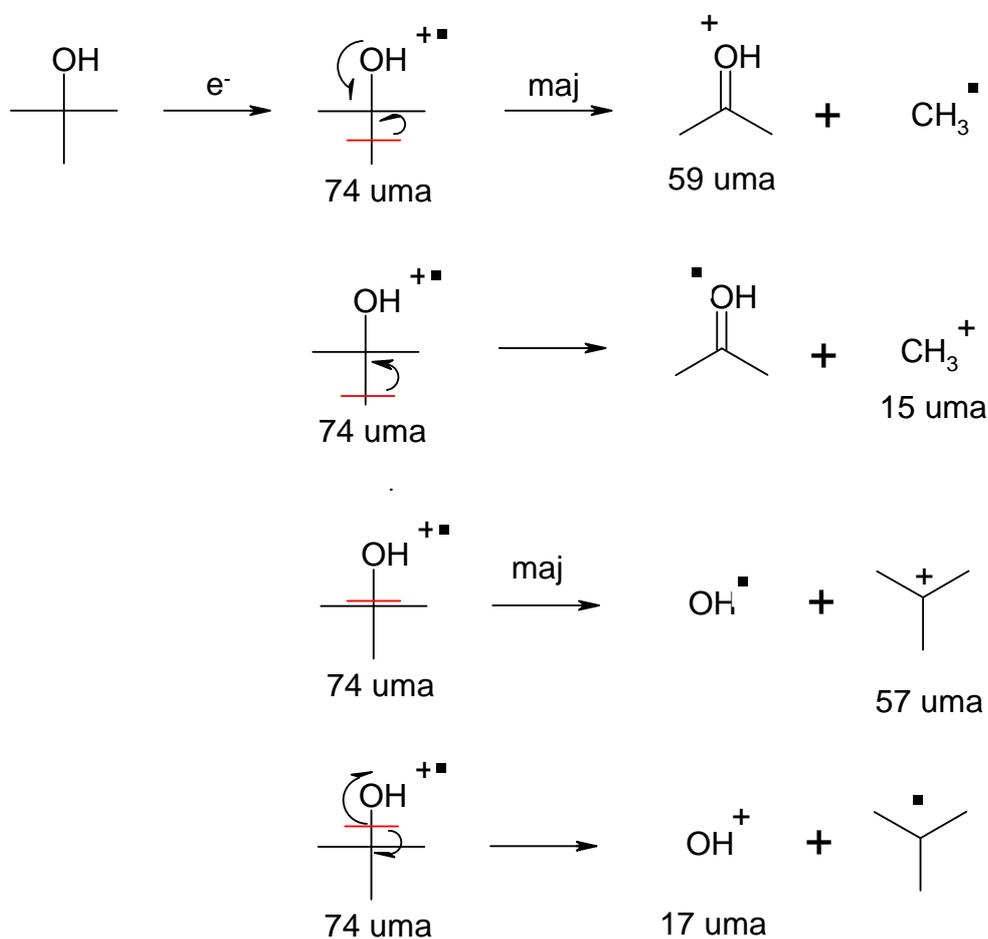
3.1. 1-butanol



3.3.ter-butanol



Mécanisme de fragmentation du ter-butanol



On remarque que pour tous les alcools analysés, le pic moléculaire a une intensité très faible. Ceci peut s'expliquer par la très faible stabilité des alcools lorsqu'ils sont ionisés. La molécule se fragmente aussitôt pour passer sous une forme plus stable.

Contrairement aux alcanes, les différents alcools ne possèdent pas le même mode de fragmentation. En effet, chaque spectre est différent, il est caractéristique de la molécule que nous analysons.

Cependant, nous pouvons remarquer une certaine spécificité dans leur mécanisme de fragmentation. En effet, sur chaque alcool, nous avons pu observer qu'un certain type de fragment apparaît dans tous les mécanismes. Notamment, on observe souvent la perte d'une molécule d'eau, d'un fragment OH et enfin d'un fragment CH_3OH .

CONCLUSION

Ce TP nous a permis de manipuler un spectromètre de masse. Nous avons pu apprendre à nous servir de cet appareil et comprendre son principe de fonctionnement.

L'analyse des différents spectres permet une bonne identification des composés présents dans le milieu à analyser.

Chaque pic ayant une forte intensité a pu être identifié. Nous avons pu ainsi comprendre les différents mécanismes de fragmentations.

Cependant, nous avons remarqué qu'un spectrogramme peut être très vite surchargé si plusieurs molécules ionisables sont présentes dans la « chambre d'analyse ».

Nous comprenons désormais mieux l'intérêt d'un couplage CPG/SM afin d'optimiser au mieux l'identification et la séparations des composés étudiés.