

Etude de la Formation des Ions Négatifs dans  
une Source à Bombardement d'Atomes Métastables

par Nancy Leymarie

Thèse de doctorat effectuée en cotutelle au département de Chimie  
Faculté des Arts et des Sciences  
Université de Montréal  
et Université Pierre et Marie Curie

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
de l'université de Montréal  
En vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctoc (Ph.D.)  
En Chimie  
Et en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'université de Paris VI

Octobre 2000

© Nancy Leymarie, 2000



DQ

3

u 54

2001

v. 013

Cette thèse intitulée :

Etude de la Formation des Ions Négatifs dans  
une Source à Bombardement d'Atomes Métastables

présentée par :  
Nancy Leymarie

A été évaluée par le jury composé des personnes suivantes :

Thomas Ellis	président-rapporteur
Michel Bertrand	directeur de recherche (Québec)
Jean-Claude Tabet	directeur de recherche (France)
Michel Tronc	membre du jury
Christian Rolando	examineur externe
Viktor Zacek	représentant du doyen

Thèse acceptée le :

## SOMMAIRE

En spectrométrie de masse, la source d'ionisation est une composante primordiale de l'analyse. Elle détermine le type de renseignements que l'utilisateur sera en mesure d'obtenir.

Une nouvelle source a été mise au point dans nos laboratoires, la source MAB, source par Bombardement d'Atomes Métastables, dont le principe d'ionisation repose sur le procédé Penning. La source MAB a su démontrer toute son efficacité et sa spécificité en mode positif. Nous avons voulu étendre son domaine d'applications et avons orienté notre travail de recherche sur l'étude du mode négatif. Par cette étude nous avons obtenu une source universelle dont la caractéristique principale est de contrôler l'énergie interne de l'ion formé.

Le travail que nous allons présenter, a donc consisté à caractériser la capacité de la source MAB à produire des ions négatifs. Nous présentons ici les tous premiers résultats concernant l'utilisation d'une source MAB en mode négatif.

L'approche utilisée en ce qui concerne la formation des ions négatifs avec la source MAB est basée sur le principe des réactions de capture d'électrons. Deux origines hypothétiques d'électrons ont été alternativement envisagées. Dans le premier cas, les électrons seraient issus de l'ionisation Penning d'un gaz tampon introduit dans le volume d'ionisation, alors que dans le deuxième, ils proviendraient directement de la décharge en couronne.

La première partie a nécessité l'optimisation du montage de la source MAB afin de pouvoir observer un signal en mode négatif. Un des résultats majeurs de ce travail a été l'obtention d'un faisceau d'ions négatifs avec cette source. Dans une deuxième partie, nous avons vérifié les deux approches présentées précédemment afin de caractériser l'origine des ions négatifs obtenus. Les électrons responsables de la formation des ions négatifs sont thermalisés quelle que soit leur origine. Le gaz tampon présent dans le volume d'ionisation est impliqué dans ce phénomène et il est

de plus à l'origine de réactions parasites que nous décrivons en détails. Dépendamment du mode de l'origine des électrons responsables de la formation des ions négatifs, la sensibilité obtenue diffère d'un facteur d'au moins 10.

Nous avons finalement utilisé cette source MAB en mode négatif pour l'analyse de composés explosifs. Ces composés sont difficiles à analyser et représentent un enjeu économique.

Au cours de ce travail, nous avons donc validé le potentiel de la source MAB à être utilisé et en mode positif et en mode négatif. Ce dernier point ouvre la porte à de nouveaux champs d'applications visant l'analyse de composés volatils réfractaires.

# TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES FIGURES	XI
ABREVIATIONS ET UNITES	XV
REMERCIEMENTS	XVII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I LA SOURCE MAB, SOURCE PAR BOMBARDEMENT D'ATOMES METASTABLES	9
I.1. L'ionisation Penning	9
I.1.1. Les atomes ou molécules métastables	9
I.1.2. L'ionisation Penning d'un point de vue théorique	13
I.1.2.1. Processus d'ionisation	13
I.1.2.2. Energie mise en jeu au cours de l'ionisation Penning	17
I.2. Présentation de La source MAB	20
I.3. Potentiel de la source MAB en mode positif	22
I.3.1. Contrôle de la fragmentation	22
I.3.2. Sélectivité d'ionisation	23
CHAPITRE II LA FORMATION DES IONS NÉGATIFS EN PHASE GAZEUSE	27
II.1. L'ionisation chimique négative	28
II.1.1. Les différentes réactions responsables de la formation des ions négatifs en phase gazeuse	28
II.1.1.1. Réactions ion-molécule	29
II.1.1.2. Réactions électron- molécule	29
II.1.2. Les paramètres expérimentaux qui influencent les réactions de capture d'électrons	30
II.1.2.1. Influence de la nature et la pression du gaz tampon sur la capture électronique	30

II.1.2.2. La concentration de l'échantillon	34
II.1.2.3. La température de la source sur la production et la stabilité de l'ion moléculaire M <sup>-</sup>	35
II.1.2.4. L'instrumentation	36
II.1.3. Les réactions parasites concernant l'ECNI	36
II.1.4. Solutions apportées à la non reproductibilité des spectres de masse en ECNI	40
II.1.5. Le domaine d'études de l'ECNI	42
II.2. Approches de travail concernant la formation des ions négatifs avec la source MAB	44
II.2.1. Formation des ions négatifs par capture d'électrons issus de l'ionisation Penning du tampon : approche A	45
II.2.2. Formation des ions négatifs par capture d'électrons qui proviennent de la décharge	48
 CHAPITRE III  MATERIELS ET METHODES	 52
 III.1. Spectromètre de masse à secteurs	 52
III.1.1. Description du spectromètre de masse	52
III.1.2. Type de balayages utilisés au cours de l'enregistrement des données	54
III.1.3. La calibration de l'instrument	54
III.2. Source MAB	55
III.3. Produits utilisés	57
III.3.1. Les différents types de produits	57
III.3.2. Système d'introduction	57
 CHAPITRE IV  L'OPTIMISATION DE LA SOURCE	 60
IV.1. Etude de la source MAB par simulations SIMION	61
IV.1.1. Problèmes liés au montage initial	62
IV.1.1.1. Mode positif	62
IV.1.1.2. Mode négatif	66
IV.1.2. Solutions apportées aux problèmes de pénétration des lignes de champs du défecteur	74
IV.1.2.1. Introduction d'un élément physique : une grille, une plaque intermédiaire	75

IV.1.2.2. Suppression de la différence de potentiel qui existe entre le déflecteur et le bloc source	78
IV.2. Vérifications des approches instrumentales introduites avec les simulations	
SIMION	83
IV.2.1. Principe des expériences réalisées	83
IV.2.2. Choix du domaine d'étude du potentiel imposé sur le déflecteur	84
IV.2.3. Montage initial	87
IV.2.3.1. Mode Positif	87
IV.2.3.2. Mode Négatif	91
IV.2.4. Montage avec une grille soudée sur le repousseur d'ions ou montage faisant intervenir la présence d'une plaque supplémentaire	93
IV.2.5. Montage A et B	94
IV.2.5.1. Mode positif	94
IV.2.5.2. Mode Négatif	97
CHAPITRE V LA SOURCE MAB EN MODE NÉGATIF	102
V.1. Approche A : Formation des ions négatifs par capture d'électrons issus de l'ionisation Penning d'un gaz tampon	103
V.1.1. Rappels concernant l'approche A	104
V.1.2. Obtention d'ions négatifs	105
V.1.2.1. Le composé à analyser joue également le rôle de tampon	105
V.1.2.1.1. Choix du système	106
V.1.2.1.2. Résultats-Discussion	111
V.1.2.2. Utilisation de plusieurs systèmes tampon – métastables	116
V.1.3. Agents ionisant responsables de la formation des ions négatifs	123
V.1.3.1. Les entités issues de la décharge	123
V.1.3.1.1. Les électrons de la décharge	123
V.1.3.1.2. Atomes de Rydberg	124
V.1.3.1.3. Les photons issus la décharge	130
V.1.3.2. Electrons qui proviennent de réactions réalisées en source	131
V.1.3.2.1. Etude du courant ionique total en fonction de la pression du gaz tampon pour un gaz de décharge donné	131
V.1.3.2.2. Vérification de l'approche A	135
V.1.3.2.2.1 Choix d'un système où le gaz de décharge ne peut ioniser	

l'analyte	135
V.1.3.2.2.2 Choix d'un système où le gaz tampon ne peut être ionisé par les atomes métastables de la décharge	136
V.1.4. Caractéristiques du milieu réactionnel où sont formés les ions négatifs	139
V.1.4.1. Contrôle de l'énergie des électrons formés par ionisation Penning	139
V.1.4.1.1. Distribution en énergie cinétique des électrons formés au cours de l'ionisation Penning de l'argon et du dioxyde de carbone par les atomes métastables du néon	140
V.1.4.1.2. Résultats discussion	142
V.1.4.2. Influence de la présence du gaz tampon sur les ions fragments formés	148
V.1.5. Sensibilité obtenue pour le composé 2,4 dinitrotoluène et 1,4 dinitrobenzène en mode négatif	154
V.2. Approche B : Les électrons responsables de la capture électronique proviennent de la décharge en couronne	157
V.2.1. Formation d'ions négatifs par réaction de capture d'électrons issus de la décharge	159
V.2.1.1. Expériences menées sans gaz tampon	159
V.2.1.1.1. Evolution du courant ionique total en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur	159
V.2.1.1.2. Evolution de l'allure du spectre de masse de composés en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur	161
V.2.1.2. Expériences menées avec un gaz tampon	166
V.2.1.2.1. Influence de la pression du gaz tampon sur le courant ionique total du nitrobenzène	166
V.2.1.2.2. Sensibilité obtenue	169
V.2.1.2.3. Influence de la pression du gaz tampon sur l'allure du spectre de masse du composé à analyser	170
V.2.2. Comparaison d'une source ECNI-MAB mode négatif	174
V.2.2.1. Nature du tampon sur la diminution de l'énergie cinétique des électrons issus de la décharge	174
V.2.2.2. Réactions parasites	178
V.2.2.2.1. Choix du système à étudier	180
V.2.2.2.2. Analyse des spectres de masse du p-chloranile et du p-fluoranile	181
V.2.3. Application : les explosifs	187
V.2.3.1. Les composés nitroaromatiques	188

V.2.3.2. Les esters nitriques	193
V.2.3.3. Les nitramines	196
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	201
REFERENCES	207
ANNEXE A : LES REACTIONS EN PHASE GAZEUSE CONDUISANT A LA FORMATION D'IONS NÉGATIFS	228
ANNEXE B : MESURE DU VIDE DANS LE VOLUME D'IONISATION DE LA SOURCE MAB EN MODE POSITIF ET NÉGATIF	245

## LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1 Classification des différents types de source existante en spectrométrie de masse	3
Tableau 2 Avantages et inconvénients des principales sources utilisées pour l'analyse de composés organiques volatils	5
Tableau I-1 Caractéristiques des états excités métastables des gaz rares	11
Tableau I-2 Caractéristiques des états excités métastables de l'azote	11
Tableau III-1 Ions présents dans le fichier de calibration	56
Tableau III-2 Proportion de formation des espèces excitées des gaz nobles dans une décharge en couronne	58
Tableau IV-1 Spectre de masse du nitrobenzène enregistré en mode positif pour un gaz de décharge utilisé de kryptona	85
Tableau IV-2 Sensibilité des BPC choisis pour les montages A et B	97
Tableau V-1 Caractéristiques des différents systèmes tampon-métastable étudiés	118
Tableau V-2 Champ électrique nécessaire pour entraîner l'ionisation des atomes de Rydberg suivant leur nombre quantique principal, et énergie de l'électron de Rydberg	125
Tableau V-3 Systèmes d'études utilisés pour appréhender la distribution en énergie cinétique des électrons dans la source MAB en mode négatif	141
Tableau V-4 Spectres de masse du 1-4 bromonitrobenzène obtenus avec le néon et l'argon comme gaz de décharge et gaz tampon	145
Tableau V-5 Variation d'enthalpie standard de formation des anions fragments du 1-4 bromonitrobenzène	146
Tableau V-6 Variation de l'intensité relative des ions du nitrobenzène en fonction de la pression du tampon introduit dans le volume d'ionisation	149
Tableau V-7 Différentes réactions ayant lieu en source sensibles à la pression qui règne en source.	150
Tableau V-8 Spectres de masse du nitrobenzène, 1-2 dinitrobenzène, obtenus avec une décharge de néon pour un potentiel appliqué sur le déflecteur de -500V et de -60V, aucun gaz tampon n'est introduit dans le volume d'ionisation	163

Tableau V-9 Influence de la sensibilité en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de néon et un gaz tampon d'argon	170
Tableau V-10 Caractéristiques des gaz tampon concernant la thermalisation des électrons	175
Tableau V-11 Ions et structures présents dans le spectre de masse du 2,4,6-TNT144,166,166,167,259.	190
Tableau I-1 Ions et structures présents dans le spectre de masse du 1,3,5 trinitro-1,3,5 triazocyclohexane (RDX)	208
Tableau A-1 Conditions expérimentales dans lesquelles sont obtenus les ions réactifs en HPIN	229
Tableau A-2 Acidité en phase gazeuse de gaz réactifs	231
Tableau A-3 Acidité de composés organiques	242
Tableau A-4 Temps de vie et affinité électronique d'anions moléculaires	

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 Courbes de potentiel concernant l'ionisation Penning de l'azote par l'hélium He( $2^3S$ )	14
Figure I-2 Transfert d'électron réalisé au cours de l'ionisation Penning de BC par A*17	
Figure I-3 Bilan énergétique de l'ionisation Penning	18
Figure I-4 Principe du schéma de la source MAB	21
Figure II-1 Différentes voies envisagées concernant la formation d'ions inattendus	37
Figure III-1 Schéma du spectromètre de masse	53
Figure III-2 La source MAB	55
Figure III-3 Montage qui permet l'introduction des molécules tampon dans le volume d'ionisation	58
Figure IV-1 Schéma initial de la source MAB	63
Figure IV-2 Lignes de champs relatives aux potentiels imposés sur les différentes lentilles du montage initial, (a) VDéfecteur = 7500V (b) VDéfecteur = 8000V	64
Figure IV-3 Extraction des ions positifs suivant le montage initial de la source MAB, (a) VDéfecteur = 8000V, (b) VDéfecteur = 7500V	67
Figure IV-4 Extraction des ions négatif pour le montage initial de la source MAB, VRepouseur = -8000V (b) VRepouseur = -7990V	69
Figure IV-5 Extraction des ions négatif pour le montage initial de la source MAB, VRepouseur = -8000V (b) VRepouseur = -7990V	71
Figure IV-6 Trajet et temps de résidence de l'électron pour différentes valeurs de potentiels imposés sur le déflecteur (a) VDéfecteur = -8000V (b) VDéfecteur = -8500V et VRepouseur = -8000V (c) VDéfecteur = -8500V et VRepouseur = -7990V	73
Figure IV-7 Lignes de champs relatives aux potentiels imposés sur les différentes lentilles du montage de la source MAB avec une grille soudée sur le repousseur d'ions	76
Figure IV-8 Lignes de champs relatives aux potentiels imposés sur les différentes lentilles du montage de la source MAB avec une supplémentaire ajoutée entre le repousseur d'ions et le déflecteur.	77

Figure IV-9 Simulations des lignes de champs et de la surface des ions extraits pour un montage où repousseur d'ions et défecteur sont au même potentiel (a) Mode positif (b) Mode négatif	80
Figure IV-10 Simulations des lignes de champ et de la surface des ions extraits lorsque le défecteur et le repousseur ne forment qu'une seule et même plaque (a) Mode Positif (b) Mode Négatif	81
Figure IV-11 Variation de l'intensité relative des ions du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le défecteur pour une décharge de krypton	86
Figure IV-12 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode ion positif en fonction du potentiel imposé sur le défecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon ( Potentiel imposé sur le repousseur d'ions en Volts)	88
Figure IV-13 Schéma de la pénétration des lignes de champs du défecteur dans le volume d'ionisation	89
Figure IV-14 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode positif en fonction du potentiel imposé sur le défecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon, montage A	95
Figure IV-15 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode positif en fonction du potentiel imposé sur le défecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon, montage B	96
Figure IV-16 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode négatif en fonction du potentiel imposé sur le défecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon, montage B	99
Figure V-1 Bilan énergétique de la formation des ions fragments du nitrobenzene en mode négatif	108
Figure V-2 Spectre du nitrobenzène en mode négatif pour une décharge de krypton	112
Figure V-3 Spectre du nitrobenzène en mode positif pour une décharge de krypton	112
Figure V-4 Spectre de masse du 1-4 dinitrobenzène en mode négatif	120
Figure V-5 Spectre de masse du 9 nitroanthracène en mode négatif	120
Figure V-6 Spectre de masse du 1-4 bromonitrobenzène en mode négatif	122
Figure V-7 Spectre de masse du 4-4' dibromo octofluoro biphényl en mode négatif	122
Figure V-8 Montage relatif à la détection des atomes métastables <sup>63</sup>	128

Figure V-9 Variation de courant total ionique du nitrobenzène pour une décharge de Néon en fonction de la pression du tampon (a) argon, (b) dioxyde de carbone (c) krypton	133
Figure V-10 Spectre de masse du 1-4 nitrobenzaldéhyde en mode négatif	137
Figure V-11 Spectre de masse du nitrobenzène, gaz de décharge néon, (a) gaz tampon, Ar (b) gaz tampon, CO <sub>2</sub>	143
Figure V-12 Variation en mode positif de l'abondance relative des ions du nitrobenzène pour une décharge de néon en fonction de la pression d'argon introduit dans le volume d'ionisation	152
Figure V-13 Courbe de sensibilité du 1-4 dinitrobenzène avec comme gaz de décharge le néon et comme gaz tampon l'argon, V Déflecteur = -500V	155
Figure V-14 Variation de l'intensité du courant ionique totale du nitrobenzène en mode négatif en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de néon	161
Figure V-15 Variation de l'abondance absolue des ions du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de Néon	165
Figure V-16 Variation de l'abondance relative des ions du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de Néon	165
Figure V-17 Variation du courant ionique total du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur et de la pression du tampon argon pour une décharge de néon	167
Figure V-18 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène pour une décharge de néon pour une valeur de déflecteur égale à -70V, en fonction de la pression du gaz tampon argon	171
Figure V-19 Variation de l'intensité relative des ions du nitrobenzène pour une décharge de néon pour une valeur de déflecteur égale à -70V, en fonction de la pression du gaz tampon argon	171
Figure V-20 Variation de l'intensité du courant ionique totale du nitrobenzène en fonction de la nature du gaz tampon utilisé dans le volume d'ionisation pour une décharge de néon	177
Figure V-21 Spectre de masse du p-chloranile en mode négatif pour une décharge de néon avec comme gaz tampon (a) l'argon et (b) le méthane	182
Figure V-22 Spectre de masse du p-fluoranile en mode négatif pour une décharge de néon avec comme gaz tampon (a) l'argon et (b) le méthane	183
Figure V-23 Spectre de masse du 2,4,6 trinitrotoluène en mode négatif	189

Figure V-24	Spectre de masse du 2,4 dinitrotoluène en mode négatif	189
Figure V-25	Spectre de masse du PETN en mode négatif	194
Figure V-26	Spectre de masse du NG en mode négatif	194
Figure V-27	Spectre de masse du RDX en mode négatif	198
Figure A-1	Chemin réactionnel de la réaction de transfert de proton	230
Figure A-2	La capture électronique résonante (a). $EA < 0$ , (b). $EA > 0$	239
Figure A-3	Courbes de potentiel de la capture d'électron dissociative	241
Figure A-5	Formation de paire d'ion	243
Figure B-1	Représentation de l'enceinte d'ionisation	246
Figure B-2	Montage qui permet de mesurer la pression dans le volume d'ionisation	247

## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET UNITES

Å	Angström
A*	Atome ou Molécule Métastable
AE	Energie d'apparition ( Appariation Energy)
AP	Affinité Protonique
API	Ionisation à Pression Atmosphérique (Atmospheric Pressure Ionization)
BC	Analyte
CI	Ionisation Chimique (Chemical Ionization)
DHr	Enthalpie de Réaction
e	Electron
EA	Affinité Electronique ( Electron Affinity)
ECMS	Capture d'Electron en Spectrométrie de Masse
ECNI	Capture d'Electrons qui aboutit à la formation d'Ions Négatifs (Electron Capture Negative Ion)
EI	Impact Electronique (Electron Ionization)
ER	Energie de Recombinaison
ESI	Ionisation par Electronébulisation (Electrospray Ionisation)
eV	Electron Volt
FAB	Bombardement d'Atomes Rapides (Fast Atom Bombardement)
FD	Désorption par Champs (Field Desorption)
FI	Ionisation par Champs (Field Ionization)
HPNI	Haute Pression Ionisation Négative
IE	Energie d'Ionisation (Ionisation Energy)
LD	Désorption Laser (Laser Desorption)
LSIMS	Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires avec Matrice liquide (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry)
m/z	Rapport masse sur charge,
MAB	Bombardement d'Atomes Métastables (Metastable Atom Bombardement)
MALDI	Désorption/Ionisation Assistée par Matrice (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation)
mbar	millibar
mm <sup>2</sup>	Millimètre carré
ms	Micro seconde
NRMS	Neutralisation - Réionisation par Spectrométrie de masse

PAHs	Composés PolyAromatiques Hydrogénés
PCBs	Composés Polychlorés Biphényles
PIES	Spectroscopie électronique (Penning Ionization Electron Spectrum)
ps	Pico seconde
$\sigma$	Section efficace
s	Seconde
SIMS	Spectrométrie de Masse d'Ion Secondaire (Secondary Ion Mass Spectrometry)
T	Gaz Tampon
TIC	Courant Ionique Total
V	Volt
V.cm <sup>-1</sup>	Volt par centimètre

Nous avons utilisé tout au long de notre texte le terme d'analyte comme synonyme de molécule à analyser.

## REMERCIEMENTS

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Rolando, Directeur de Recherche à l'Université de Lille, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Je tiens à remercier le professeur Tronc de l'Université Pierre et Marie Curie, et le professeur Tom Ellis de l'Université de Montréal de bien avoir voulu accepter de corriger ce travail.

Ce travail a été effectué conjointement dans le Laboratoire du Centre Régional de Spectrométrie de masse de l'Université de Montréal et le Laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique de l'Université Pierre et Marie Curie, sous la direction du Professeur Michel Bertrand de l'Université de Montréal et du Professeur Jean-Claude Tabet de l'Université Pierre et Marie Curie. Je tiens à remercier profondément mes deux directeurs de recherche de m'avoir accueillie respectivement dans leur laboratoire, de m'avoir apporté toutes leurs compétences scientifiques et leurs qualités humaines ainsi que de m'avoir soutenu financièrement tout au long de mon doctorat. Je les remercie particulièrement d'avoir rendu cette cotutelle réalisable et de m'avoir donné la chance de travailler dans deux unités de recherche différentes.

Il m'est impossible de ne pas remercier Martin Lambert, Jean-François Myre de l'atelier de mécanique et Julien Del Testa, Robert Harstshorn, et Louis Beaumont de l'atelier d'électronique de l'Université de Montréal pour toutes les heures de patience qu'ils ont du m'accorder. Je remercie également les employés de Dephy Technology avec qui il m'a été donné de discuter.

Je voudrais également remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et de discuter dans les deux laboratoires, elles sont nombreuses et ne pourrais malheureusement pas toutes les citer ici. Je tiens cependant à remercier plus particulièrement certaines personnes sans qui il m'aurait été très difficile de mener mon projet à bien, et avec qui cela a été un véritable plaisir de travailler : merci pour votre expertise et tous vos bons conseils qui sont toujours arriver à propos, Mike Evans le plus moqueur, Carole Billette la plus efficace et dont la joie de vivre m'aura grandement soutenu, Dimo Zidorov le plus intelligent, Daniel Carazzato le plus astucieux à Montréal, Alain Bruno le plus habile et le plus drôle, Thierry Faye le plus vieux compagnon

d'infortune, Jean-Charles Mathurin le plus confiant et Valérie Steiner la plus encourageante à Paris.

Je serais maintenant la dernière des ingrates si je ne remerciais pas toutes les personnes qui m'ont entourées et soutenues durant cette période. Je tiens donc à remercier du fond du cœur mon Roger d'amour ainsi que ma famille sicilienne au grand complet, mais également Anika et Derek, Héléna et Macha, Aline, Carole, Simon, Sébastien, Robert et Danièle, Muriel, Isabelle, et Sandrine. Ce doctorat aura été une grande aventure!!!

# INTRODUCTION GENERALE

La spectrométrie de masse est une technique analytique dont le fondement réside sur l'analyse d'espèces chargées. Elle peut être définie comme l'art de transformer des particules de leur état naturel à l'état gazeux pour ainsi connaître leur rapport masse sur charge,  $m/z$ . La spectrométrie de masse a su, tout au long de son histoire, se servir des progrès technologiques<sup>243</sup>, informatiques, électroniques, de l'utilisation de nouveaux matériaux, pour satisfaire les besoins toujours croissants des utilisateurs. Cette évolution a été réalisée avec la volonté constante d'obtenir une analyse de plus en plus performante, rapide et précise.

Thomson J.J.<sup>236</sup>, le " père" de la spectrométrie de masse, déclare à ce sujet :

« I feel sure that there are many problems in Chemistry which could be solved with far greater ease by this than by any other method. The method is surprisingly sensitive- more so even than that of spectrum analysis- requires an infinitesimal amount of material and does not require this to be specially purified. »

Par spectrométrie de masse, il est actuellement possible d'analyser une très grande variété de composés, des simples composés organiques, aux molécules biologiques<sup>212,250</sup>, polymères naturelles ou synthétiques<sup>217,252</sup> ou aux composés inorganiques<sup>73</sup>, et pour souligner la puissance cette technique d'analyse, nous citerons pèle-mêle quelques exemples d'applications : le séquençage de peptides<sup>266</sup>, la différenciation d'isomères<sup>145,231</sup>, l'étude de mélanges complexes<sup>237</sup>.

Plusieurs étapes sont essentielles et nécessaires au cours d'une analyse par spectrométrie de masse : introduction de l'échantillon, ionisation de l'analyte, tri des ions suivant leur rapport  $m/z$  et enfin la détection. Si chacune de ces étapes est primordiale, il n'en reste pas moins vrai que toute l'analyse de l'échantillon est orientée par la formation même des ions. La source est donc un lieu de première importance, qui doit être considérée ni plus ni moins, comme le cœur de l'instrument. Chaque type de source présente ses propres caractéristiques.

Plusieurs types de sources sont actuellement disponibles. Le tableau ci-dessous présente un survol rapide des principales sources existantes en spectrométrie de masse.

Tableau 1 Classification des différents types de source existante en spectrométrie de masse

Mode d'Introduction de l'échantillon	Phase ionisation	Types de source
Introduction Directe/GC	Ionisation en phase gazeuse	EI, CI, FI, MAB, Source à photo ionisation, Source à décharge lumineuse, APCI
Introduction Directe	Méthode de Désorption/ Ionisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ En phase solide : MALDI, LD</li> <li>▪ en phase solide : LD (partiel) Bombardement:SIMS, PDMS Champs électriques: FD</li> </ul>
Introduction Directe, LC	Ionisation à partir de solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Bombardement : FAB,LD, MCI</li> <li>▪ Champs électriques : ESI,</li> <li>▪ Chaleur : Thermospray</li> </ul>

Chacune des sources présentées ici possède ses propres spécificités dont la plus importante est certainement le mode d'ionisation utilisé. Chaque procédé d'ionisation est une source de renseignements sur la structure moléculaire et les propriétés chimiques des molécules étudiées, la stabilité des ions formés, leur réactivité, les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des réactions. La formation des ions dans une source est caractérisée par un échange d'énergie entre l'agent ionisant (particules énergétiques ou champ électrique) et l'analyte. Suivant l'énergie emmagasinée par l'espèce  $M^{+}$ , on parle ici d'énergie interne, l'ion moléculaire est en mesure de se décomposer ou non. L'ensemble des ions moléculaires et des fragments constitue le spectre de masse, et est véritablement l'empreinte digitale de la molécule étudiée. On parle d'ionisation énergétique (ou dure), comme par exemple avec une source à impact électronique, ou peu énergétique (douce), dans le cas d'ionisation chimique, d'ionisation par champs. Avec une technique d'ionisation dure, l'énergie interne communiquée lors de l'ionisation de la molécule est très importante. Cela se traduit généralement par un

spectre de masse contenant un ion moléculaire de faible intensité absolue et de nombreux ions fragments. Dans le cas de technique par désorption et désolvatation, l'énergie interne communiquée à la molécule au cours de l'ionisation est très faible, et par conséquent le spectre de masse ne contient que peu de fragments.

Chacune des sources utilisées en spectrométrie de masse présente des avantages et des inconvénients. Nous allons ici nous intéresser plus particulièrement aux principales sources dont l'ionisation a lieu en phase gazeuse : source EI (source à impact électronique), source CI (source à ionisation chimique), source FI (source à ionisation par champs), source à photoionisation. Elles permettent l'analyse de composés volatiles organiques. Le tableau 2 contient toutes les caractéristiques de ces sources.

Si l'impact électronique présente une bonne sensibilité en mode positif, les ions moléculaires des analytes, sources précieuses de renseignement pour la détermination du composé étudié, sont souvent absents du spectre de masse. L'ensemble de tous les ions fragments est, d'autre part, parfois difficile à interpréter. Cette technique d'ionisation n'est absolument pas spécifique. L'ionisation par champs présente des conditions d'ionisation plus douces, mais offre un manque de sensibilité en mode positif nécessaire à une source destinée au domaine analytique. Si l'ionisation chimique présente des conditions d'ionisation plus douces que l'impact électronique et une bonne sensibilité, les procédés reliés à l'ionisation découlent de nombreuses réactions ion- molécule, et ne permettent pas d'arriver à un procédé unique d'ionisation. Le bruit de fond relatif au gaz tampon utilisé est très important. Le contenu du tableau 2 nous indique finalement qu'il n'existait, jusqu'à présent, aucune source pour l'analyse de composés organiques volatils, susceptible de fonctionner alternativement sans aucun changement mécanique, en mode d'ionisation énergétique et peu énergétique. Aucune même et unique source n'était susceptible de posséder tous les avantages des sources EI, CI, FI, à photoionisation. C'est avec cette volonté, que la source MAB, (source par bombardement d'atomes métastables) a été mise au point dans nos laboratoires<sup>89</sup>.

Tableau 2 Avantages et inconvénients des principales sources utilisées pour l'analyse de composés organiques volatils

Source	Avantages	Inconvénients
EI, 70eV	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Bonne reproductibilité</li> <li>▪ Grande sensibilité</li> <li>▪ Présence de fragments qui permettent l'identification des composés</li> <li>▪ Masse exacte possible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ions moléculaires absents pour un certain nombre de composés organiques</li> <li>▪ Absence de sélectivité concernant l'ionisation</li> <li>▪ Large distribution de l'énergie disponible des électrons</li> <li>▪ Sensible aux réglages de l'instrument</li> </ul>
EI, 20eV	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Réduction de la fragmentation</li> <li>▪ Sélectivité partielle de l'ionisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faible sensibilité et reproductibilité</li> </ul>
CI	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Grande sensibilité</li> <li>▪ Présence d'ion quasi moléculaire (M+H)</li> <li>▪ Ionisation sélective par le choix du gaz réactif</li> <li>▪ Possibilité d'atteindre le mode négatif</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Limitation de la fragmentation</li> <li>▪ Bruit de fond élevé</li> <li>▪ Difficultés en ce qui concerne la masse exacte</li> </ul>
FI	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Présence d'ions moléculaires</li> <li>▪ Fragmentation limitée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pas simple d'utilisation</li> <li>▪ Mauvaise reproductibilité</li> </ul>
Photoionisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ionisation sélective</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Mauvaise sensibilité</li> </ul>

L'ionisation dans une source MAB a lieu en phase gazeuse et est basée sur le principe de l'ionisation Penning. Un faisceau d'atomes excités dans un état métastable formés dans une décharge en couronne, bombarde et ionise l'échantillon à analyser. Les gaz rares et l'azote sont utilisés dans la décharge en couronne. Par un simple choix judicieux du gaz de décharge, l'utilisateur a accès à un mode d'ionisation énergétique ou non. Il peut ainsi atteindre une certaine sélectivité d'ionisation, contrôler la fragmentation des molécules analysées. Cette source a fait l'objet de nombreuses études<sup>93,97,172,244</sup> en mode positif et a su démontrer toute sa puissance analytique.

Jusqu'à présent, la source MAB n'avait été utilisée qu'en mode positif. Devant les résultats obtenus dans ce mode, nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible de travailler en mode négatif. Par cette démarche, nous comptons étendre les domaines d'applications de la source MAB, et finalement en faire une source que nous pourrions définir d'universelle.

Le but global de nos travaux a donc été de déterminer si la source MAB était susceptible de fonctionner en mode positif comme en mode négatif, si les avantages en mode positif de la source MAB pouvaient être étendus au mode négatif.

La thèse que nous présentons ici, est constituée de six chapitres.

Le premier chapitre présente rapidement le principe même de l'ionisation Penning, la source MAB et ses caractéristiques.

Le chapitre deux est divisé en deux parties. La première partie comprend une revue de la littérature concernant les différentes voies de réaction qui conduisent à la formation des ions négatifs en phase gazeuse. A la lueur de nos connaissances concernant la source MAB et la formation d'ions négatifs en phase gazeuse, nous avons approché la formation des ions négatifs avec un tel type de source suivant deux plans de travail.

Le chapitre trois concerne la partie expérimentale, les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, le matériel utilisé.

Le chapitre quatre traite des modifications que nous avons dû apporter à la source MAB, pour permettre l'obtention d'un montage optimal et assurer une meilleure reproductibilité en mode négatif. Ce chapitre a fait l'objet de simulations

pour mettre en avant les points positifs d'un changement de configuration. Des études expérimentales appuieront les conclusions des simulations.

Le chapitre cinq concerne plus précisément le mode négatif et la source MAB. Ce chapitre tente de vérifier les deux approches posées au chapitre deux, et d'expliquer les différentes réactions et moyen de formation des ions négatifs. Il est divisé en deux parties correspondant aux deux approches de formation que nous avons évoquées. Les deux approches reposent sur la réaction de capture électronique de composés ayant une affinité électronique positive. Les deux approches diffèrent au niveau de l'origine des électrons responsables de la formation des ions négatifs. Dans la première approche, les électrons devraient provenir de la réaction de l'ionisation Penning d'un gaz tampon, alors que dans la deuxième, ils proviendraient de la décharge en couronne.

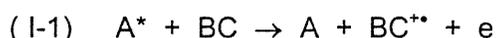
# CHAPITRE I

# CHAPITRE I LA SOURCE MAB, SOURCE PAR BOMBARDEMENT D'ATOMES METASTABLES

La source MAB est une source dont le principe d'ionisation est basé sur l'ionisation Penning : une molécule ou un atome dans un état excité stable ionise au cours d'une collision, où il y a un transfert limité et contrôlé d'énergie, la molécule à analyser. L'espèce excitée a, en effet, une énergie parfaitement contrôlée puisqu'elle est quantifiée. Dans ce chapitre, une première partie est consacrée à la description du principe de l'ionisation Penning. Nous nous intéresserons ensuite à la source elle-même et finirons ce chapitre en invoquant rapidement les nombreux domaines d'application de la source MAB en mode positif.

## I.1. L'IONISATION PENNING

L'ionisation Penning résulte d'une collision entre une entité dans un état excité métastable  $A^*$  et une molécule  $BC$  au cours de laquelle se produit un échange électronique.



Nous commencerons cette section par donner la définition d'une espèce métastable.

### I.1.1. Les atomes ou molécules métastables

Une espèce excitée dans un état (a), présente la possibilité de se désexciter dans un état de plus faible énergie (b) ou dans son état fondamental, en émettant une radiation, si la transition (a)→(b) est permise par les règles de sélection de rayonnement dipolaire<sup>17</sup>. Le temps de vie d'un tel état excité est compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-10}$ s suivant l'atome considéré. Si toutes les transitions pour passer à des niveaux d'énergie inférieurs sont interdites par les règles de sélection, la probabilité que l'atome se désexcite devient alors très faible. Son temps de vie est en mesure d'augmenter pour atteindre une valeur supérieure à 10 ms. Des atomes, dans un tel état d'excitation, sont appelés atomes métastables. Prenons l'exemple des gaz rares caractérisés dans l'état fondamental par le terme spectral  $n^1S_0$ . Ils présentent

différents atomes métastables dont l'énergie d'excitation varie de 20,61 eV à 8,35 eV, tableau I-1. Il existe également pour les molécules diatomiques ou polyatomiques des états métastables, nous donnerons ici l'exemple de l'azote, tableau I-2. Les atomes et molécules métastables peuvent être formés et désactivés par différents processus.

Le premier processus responsable de la formation de métastables, qui est certainement le mécanisme le plus efficace, est celui des collisions électroniques<sup>74</sup>. Il fait intervenir un électron dont l'énergie cinétique doit être supérieure à l'énergie des espèces excitées métastables. L'électron par collision avec A conduit à la formation de l'espèce excitée métastable A\* ou à la formation d'un état excité de plus grande énergie<sup>143</sup>, capable par cascade radiative de former l'état métastable considéré<sup>119</sup>.

Le deuxième procédé de formation des métastables met en scène des collisions inélastiques entre particules excitées, atomes ou des molécules. C'est un mécanisme peu probable. En effet, une particule, dans un état excité approprié, formée en concentration suffisamment élevée, doit entrer en collision avec une autre espèce excitée pour donner le métastable attendu. Ce phénomène a cependant été observé pour un certain nombre de cas, et notamment pour celui de l'azote<sup>85</sup>.

S'il est possible aux électrons de former des espèces métastables par collisions électroniques, il est possible par le même processus de les désactiver<sup>74</sup>. La collision d'un électron avec une espèce A\* dans un état excité métastable peut entraîner une ionisation de A, conduire à la formation d'un nouvel état excité d'énergie supérieure ou encore désexciter A\* par collision superélastique<sup>106</sup>. Une collision superélastique correspond à un procédé où l'électron gagne de l'énergie cinétique lorsqu'il rencontre une entité excitée.

La désactivation des atomes métastables par collisions inélastiques est beaucoup plus probable que leur formation. La désactivation des atomes métastables peut alors avoir lieu au profit de la formation d'un autre état excité<sup>76</sup> radiatif, susceptible de revenir à l'état fondamental.

On peut assister à la désactivation des métastables également par collisions de ces derniers avec une paroi quelconque<sup>76</sup>.

Tableau I-1 Caractéristiques des états excités métastables des gaz rares

Gaz	Etat Fondamental	Etat excité	$E_{\text{excitation}}$ (eV)	IE (eV) <sup>151</sup>	$T_{\text{vie}}$ (s) <sup>213</sup>
He <sup>156</sup>	$1^1S_0$	$2^3S_1$	19.82	24.6	$9.10^3; 7,9.10^3$
		$2^1S_0$	20.61		$2.10^{-2}$
Ne <sup>132</sup>	$2^1S_0$	$3^3P_2$	16.62	21.57	>0.8
		$3^3P_0$	16.72		430
Ar <sup>171</sup>	$3^1S_0$	$4^3P_2$	11.55	15.75	>1.3
		$4^3P_0$	11.72		44.9
Kr <sup>261</sup>	$4^1S_0$	$5^3P_2$	9.92	14.00	>1
		$5^3P_0$	10.56		0.49
Xe <sup>262</sup>	$5^1S_0$	$6^3P_2$	8.32	12.13	150
		$6^3P_0$	9.45		0.078

Rm : Les états fondamentaux et excités métastables des atomes sont caractérisés par les termes spectraux  $n^{2S+1}L_J$ , où L représente le moment angulaire de l'orbital de l'atome, S est le moment angulaire du spin orbital, J le moment électronique total de l'atome, et n le nombre quantique principal de l'orbital occupée.

Tableau I-2 Caractéristiques des états excités métastables de l'azote

	Etat fondamental	Etat métastable	$E_{\text{excitation}}$ (eV)	IE(eV)	$T_{\text{vie}}$ (s)
N <sub>2</sub>	$1^1\Sigma_g^+$	$E^3\Sigma_g^+$	11.88	15.58	$2 \times 10^{-4}$
		w $1^1\Delta_u^+$	9.02		$1.5 \times 10^{-4}$
		a $1^1\Pi_g$	8.67		$1.1, 5 \times 10^{-4}$
		a' $1^1\Sigma_u^-$	8.52		1.4
		w $3^1\Delta_u$	7.32		17
		A $3^1\Sigma_u^+$	6.17		1-2.6

Rm : La notation des termes spectraux des molécules diatomiques est à rapprocher de ceux des atomes,  $^{2S+1}\Lambda_\Omega$ , où  $\Lambda$  est le moment angulaire total de la molécule tel que  $\Lambda = \sum \lambda_i$ , S est la somme de la contribution des spins, et  $\Omega$  est le moment angulaire électronique total de la molécule,  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ .

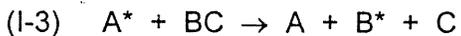
Les atomes métastables sont en mesure de mettre en jeu, par collision avec d'autres atomes et molécules, plusieurs types de réactions. Ils peuvent en effet, soit exciter les molécules<sup>248</sup> avec lesquelles ils collisionnent ou encore réagir avec elles pour former des ions. Dans quelles conditions énergétiques, l'atome métastable entraîne-t-il une des réactions plutôt que l'autre ?

Si l'énergie d'excitation de l'espèce excitée  $A^*$  est inférieure à l'énergie d'ionisation de la molécule  $BC$ , alors la collision de l'atome métastable avec  $BC$  entraîne l'excitation de cette dernière. Ces réactions d'excitation peuvent principalement être:

- une réaction de simple transfert d'excitation



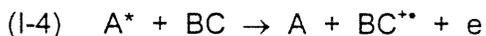
- une deuxième réaction au cours de laquelle le transfert d'excitation entraîne un état dissociatif. Un neutre est alors en mesure de se dissocier :



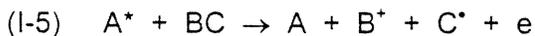
Ces deux premières réactions restent des réactions peu spécifiques, mais efficaces, et constitue les réactions principales de la chimie d'excitation.

Maintenant, si l'énergie d'excitation des espèces dans un état métastable est suffisante pour ioniser la molécule qu'il va frapper, trois réactions principales, sont possibles<sup>211</sup> :

- l'ionisation Penning,



- l'ionisation Penning dissociative



- l'ionisation Penning associative



Envisageons d'un point de vue théorique l'ionisation Penning.

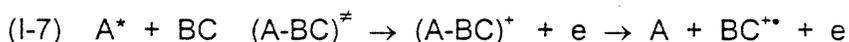
## I.1.2. L'ionisation Penning d'un point de vue théorique

### I.1.2.1. Processus d'ionisation

Le procédé d'ionisation Penning fut mis en évidence par Penning en 1927<sup>194</sup>. C'est un procédé très spécifique qui fait intervenir un transfert d'électron entre une molécule cible BC et une espèce excitée dans un état métastable A\*. S'il a, depuis sa découverte, fait l'objet de nombreuses études<sup>211</sup>, ce sont généralement des systèmes relativement simples qui sont étudiés. La compréhension de ce procédé n'est cependant pas aussi claire et limpide que ce que nous pourrions espérer. La littérature concernant l'ionisation Penning reste en effet complexe et souvent contradictoire. Nous allons néanmoins en dresser un rapide bilan.

L'ionisation Penning a été étudiée par différentes techniques ( la spectroscopie électronique (PIES), la spectrométrie de masse, la spectrométrie à temps d'envol et finalement la technique de coïncidence ion-électron). Les données recueillies ont pu être traitées par deux types de traitements : la mécanique quantique et le modèle de l'ionisation Penning généré par Ohno et al<sup>186</sup>. Ce dernier décrit le phénomène Penning sous l'angle de l'existence d'une surface de répulsion entre la molécule à ioniser et l'espèce excitée.

Le traitement de l'ionisation Penning par la mécanique quantique a permis de mettre en place une certaine compréhension du phénomène<sup>183</sup>. Les études concernant ce sujet ont été réalisées avec des systèmes peu complexes, atomes et molécules diatomiques. L'ionisation Penning peut être alors décrite de la façon suivante :



Un atome ou une molécule métastable entre en collision avec une entité à ioniser. Au cours de cette collision, deux étapes décisives sont à noter : la formation d'un état moléculaire intermédiaire excité de durée de vie variable,  $(A-BC)^\ddagger$  et le processus d'échange d'électron entre les orbitales de A et de BC,  $(A-BC)^+$ . Des courbes d'énergie potentielle correspondant à ces deux états de transition sont utilisées. Elles peuvent être de type (i) répulsif ou (ii) attractif.

Dans le cas d'une interaction répulsive, il n'y a pas d'interpénétration des orbitales de  $A^*$  et BC. Le processus d'échange d'électron entre les orbitales de la molécule cible et de l'espèce excitée dans un état métastable a alors lieu pour des distances interatomiques importantes. Les interactions du type  $\sigma$ -s sont un bon exemple d'une interaction répulsive<sup>35</sup>. Citons ici le cas<sup>199</sup> de l'ionisation Penning de l'azote par l'hélium dans l'état excité métastable  $2^3S$ . La formation des complexes  $(\text{He-N}_2)^{\ddagger}$  et  $(\text{He-N}_2)^+$  est représentée à l'aide de courbe de potentiel. Les courbes de potentiel au cours de cette ionisation sont présentées sur la figure ci-dessous et indiquent bien le caractère répulsif de cette transition.

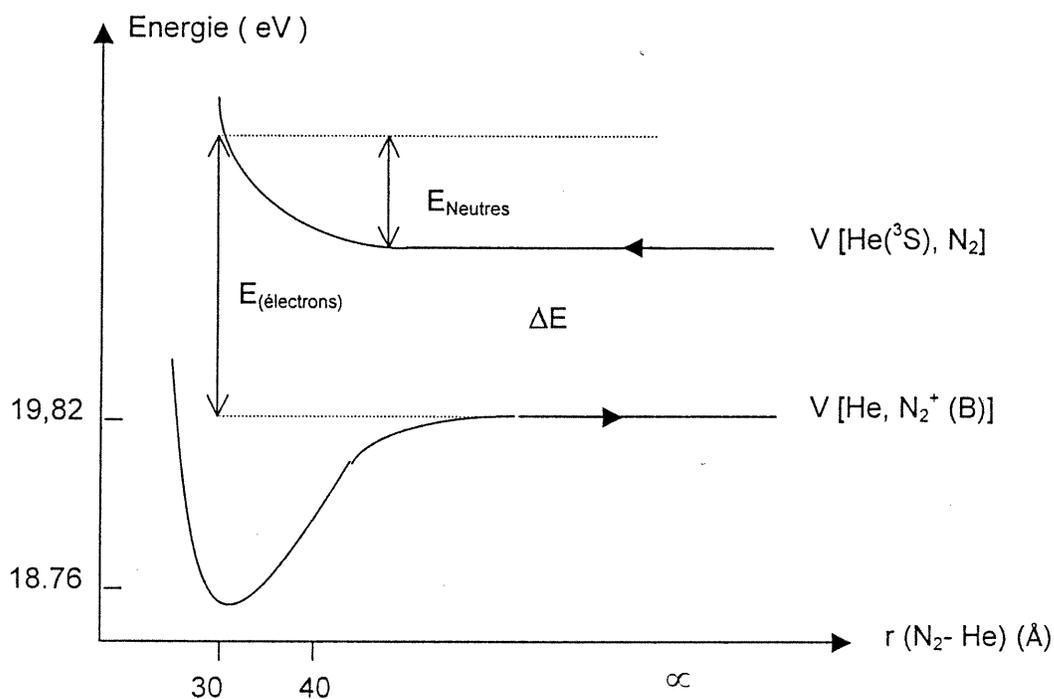


Figure I-1 Courbes de potentiel en fonction de la distance Azote-Hélium concernant l'ionisation Penning de l'azote par l'hélium  $\text{He}(2^3S)$

Dans le cas de figure où les orbitales moléculaires et atomiques possèdent une certaine surface de recouvrement, le complexe  $(A^* \cdot BC)$  possède une courbe de potentiel attractif. Au cours de l'approche de l'atome  $A^*$  vers la molécule BC, une force de polarisation de Van Der Waals se met en place entre les deux espèces A et BC. Le métastable  $A^*$  ne peut approcher BC indéfiniment, car au-delà d'une

certaine distance définie par la surface de Van der Waals, les deux espèces subissent des forces répulsives. Cette force de polarisation permet de créer un potentiel d'interaction ( $A^*-BC$ ) attractif. Plus la force de polarisation entre les deux espèces sera grande ou encore plus  $BC$  présente des propriétés électrophiles<sup>99</sup>, plus le puits de potentiel relatif à la courbe de potentiel est en mesure de se creuser. La courbe attractive du complexe ( $A^*-BC$ ) a alors plus de chance de couper des courbes répulsives ( $A-BC^+$ ), la probabilité du transfert d'électron augmente. La durée de vie du complexe<sup>74</sup> augmente pour atteindre  $10^{-12}$ - $10^{-13}$ s.

L'ionisation associative amène à une situation extrême, pour laquelle l'état final d'ionisation correspond à un état lié<sup>251</sup>. L'entité ( $A-BC$ )<sup>+</sup> possède une courbe de potentiel très fortement attractive. L'énergie cinétique de ces deux composantes n'est pas suffisante pour dissocier l'entité ( $A-BC$ )<sup>+</sup>, par conséquent le complexe moléculaire n'est pas en mesure de se dissocier.

La nature répulsive ou attractive de l'orbitale de la molécule mise en jeu au cours de l'ionisation Penning peut être mise en évidence par l'étude de la section efficace,  $\sigma$ , en fonction de l'énergie cinétique de collision des particules<sup>34,185</sup>. Si l'interaction est attractive, la section efficace diminue avec l'énergie de collision. En effet, plus l'espèce excitée  $A^*$  possède une faible énergie d'excitation, plus les interactions attractives entre l'orbitale du métastable et de la molécule ont de possibilités de se former. Par contre, dans le cas où l'interaction est répulsive,  $\sigma$  augmente avec l'énergie cinétique des espèces métastables. L'énergie cinétique de  $A^*$  est alors mise à disposition dans le but de pénétrer la surface de répulsion.

Généralement, les atomes impliqués au cours de la transition électronique restent immobiles, et le principe de Franck-Condon peut être, dans ce cas, appliqué. La transition est alors considérée comme verticale, le procédé d'ionisation n'est pas adiabatique, et l'ionisation est immédiate. Cependant, il existe un certain nombre d'études qui montrent que le principe de Franck-Condon n'est pas respecté, la transition n'est plus alors verticale. Richardson et al. ont signalé, en 1973, que l'ionisation de l'oxygène par un atome excité d'hélium ( $2^3S$ ) mène à deux situations

distinctes. L'ion oxygène  $O_2^+$  est formé dans l'état au cours d'un transfert électronique vertical mais également dans l'état excité au cours d'un transfert électronique cette fois-ci non verticale. Morgner, quant à lui, défend un point de vue différent. Il rapporte, en effet, que, s'il est possible que la distribution vibrationnelle de l'ion produit au cours de l'ionisation Penning ne suive pas la distribution vibrationnelle prédite par le principe de Franck Condon, la transition électronique reste cependant verticale.

Des études ont été faites sur la manière dont le mécanisme de transfert électronique entre les orbitales de  $A^*$  et de BC se produisait<sup>121,170</sup>. Il est réalisé par échange d'électrons entre les deux orbitales de  $A^*$  et BC. Il peut être schématisé suivant la figure I-2. Un électron d'une des orbitales moléculaire de M est transféré dans l'orbitale atomique vacante  $\chi_a$  de l'atome métastable. Ce transfert est ensuite suivi du mouvement d'un électron excité de la couche externe,  $\chi_b$  vers l'état continu  $\varphi_e$ . L'électron de  $\varphi_e$  est alors prêt à être éjecté, et l'ion  $BC^+$  peut être formé<sup>78,203</sup>. La probabilité de transfert de l'électron augmente jusqu'au moment où les deux entités A et BC sont suffisamment proches pour atteindre une surface de répulsion qui est nommée par la surface de Van der Waals. Les interactions des orbitales moléculaires de M avec les orbitales atomiques de  $A^*$  ont une grande importance dans le phénomène de transfert d'électrons, et dans la probabilité qu'une telle réaction ait lieu. La probabilité de transfert est d'autant plus grande que le recouvrement des orbitales  $\phi_M$  et  $\chi_a$  est important. La distribution spatiale des électrons situés à l'extérieure de la surface de Van der Waals joue évidemment un rôle dans la réactivité des orbitales concernées par l'ionisation Penning. Ohno et al<sup>186</sup> se sont intéressés à la notion de densité électronique des orbitales moléculaires de M par rapport à la surface de Van der Waals.

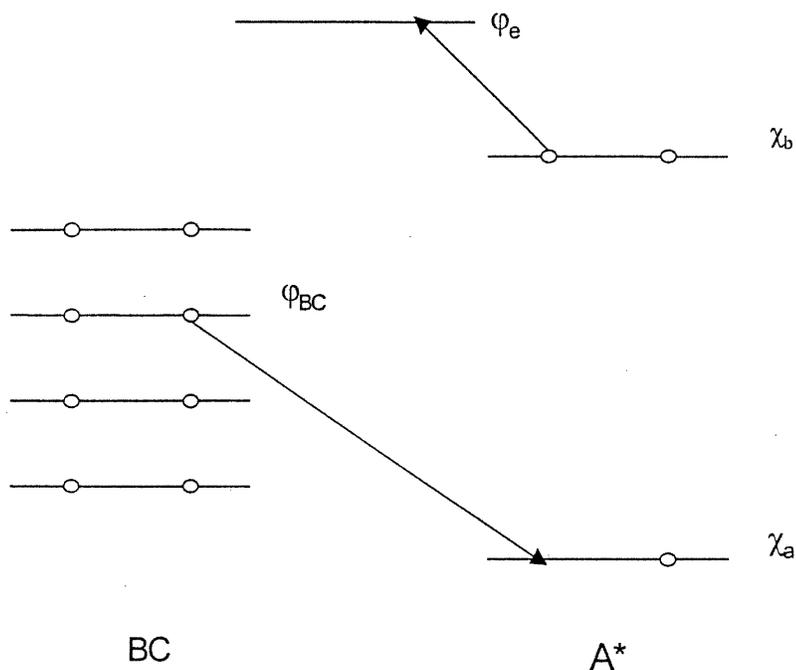
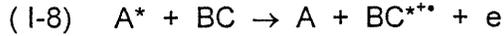


Figure I-2 Transfert d'électron réalisé au cours de l'ionisation Penning de BC par A\*

Grâce à ce modèle, il est possible d'expliquer le comportement de certaines molécules<sup>136,174</sup>, la réactivité des orbitales envisagées au cours de l'ionisation Penning en fonction de la densité d'électrons située à l'extérieur de la surface de Van der Waals. Intuitivement, il est facile de comprendre, qu'un électron situé sur une orbitale, à l'extérieur de la surface de Van der Waals<sup>80</sup>, est plus enclin à réagir avec l'orbitale de l'atome métastable qu'un électron situé à l'intérieur de la surface de Van der Waals. La position dans l'espace des électrons de l'orbitale M concernée joue donc un rôle dans les procédés d'ionisation Penning. Il est bien évident que l'accessibilité des orbitales aura également un impact sur l'efficacité du processus Penning<sup>186</sup> ainsi que pour l'énergie de collision entre les deux entités.

### 1.1.2.2. Energie mise en jeu au cours de l'ionisation Penning

Le processus d'ionisation Penning repose en effet sur un échange d'énergie entre l'entité excitée électroniquement A\* et la molécule à ioniser BC.



Il est bien évident que l'ionisation Penning de la molécule BC n'aura lieu que si l'énergie d'excitation du métastable A,  $E(A^*)$ , est supérieure à l'énergie d'ionisation de BC,  $IE(BC)$ . Une partie de l'énergie de l'atome métastable est utilisée à vaincre l'endothermicité liée à l'ionisation de BC. Le reste de l'énergie de  $A^*$  se répartira sous forme d'énergie interne dans l'ion  $BC^{**}$ , ou sous forme d'énergie cinétique dans l'électron libéré

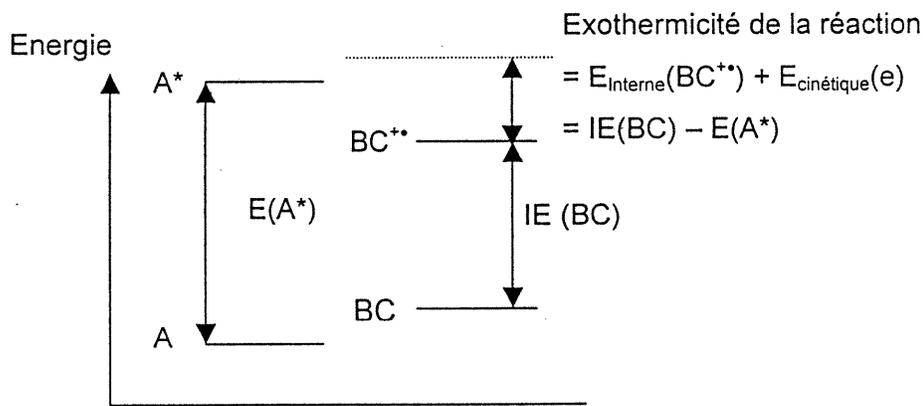


Figure I-3 Bilan énergétique de l'ionisation Penning

Le bilan énergétique de la réaction peut être contenu dans l'équation suivante:

$$(I-9) \quad E_{\text{interne}}(BC^{**}) = E(A^*) - IE(BC) - E_e$$

$E(A^*)$  : Energie d'excitation de l'espèce excitée A

$IE(BC)$  : Energie d'ionisation de BC

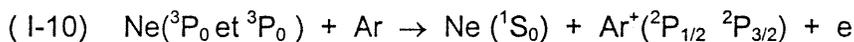
$E_e$  : Energie cinétique des électrons

Au travers cette équation, il est aisé de comprendre que l'électron théoriquement pourra prendre une énergie comprise entre 0 eV au minimum et la différence de l'énergie d'excitation métastable moins l'énergie d'ionisation de BC au maximum.

La spectroscopie électronique, PIES, qui permet d'analyser les électrons éjectés au cours de l'ionisation Penning a démontré son efficacité concernant la

compréhension de l'ionisation Penning<sup>120,241</sup>. Elle a été introduite dans les années 1965 par Cermak<sup>47,48</sup>. L'énergie cinétique des électrons, la largeur des pics, la population des différents états électroniques et vibrationnels des ions formés, le déplacement des bandes attendues sont autant de renseignements précieux sur la manière dont les entités collisionnent entre elles, sur l'interaction qui lie les deux entités au cours de l'ionisation, sur les orbitales mises en jeu et sur les conditions énergétiques dans lesquelles l'ionisation Penning se déroule.

L'ionisation Penning de l'argon par les atomes métastables néon ( $^3P_0$  et  $^3P_2$  : 15.72 et 15.62eV) conduit à la formation de l'ion  $Ar^{+*}$ . L'ion ainsi formé peut se retrouver essentiellement dans deux états excités  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  qui possèdent une énergie de 15,76 et 15,94 respectivement<sup>48</sup>.



Les études réalisées par PIES<sup>49,120</sup> montrent 4 pics distincts relatifs à tous les états excités ioniques. Deux pics correspondent à la formation des ions  $Ar^{+*}(^2P_{3/2})$  et  $Ar^{+*}(^2P_{1/2})$  formés par l'atome métastable  $Ne^{+*}(^3P_2)$ , alors que deux autres représentent les ions  $Ar^{+*}(^2P_{3/2})$  et  $Ar^{+*}(^2P_{1/2})$  formés par l'atome métastable  $Ne^{+*}(^3P_0)$ . Les maximums de ces pics ne correspondent pas exactement à la différence d'énergie, énergie de l'atome du néon dans un état métastable( $^3P_x$ ) moins l'énergie d'ionisation de l'ion  $Ar^{+*}(^2P_x)$ . Ces maximums sont décalés +30meV et la largeur des pics s'étend sur à peu près 200 meV. Cette énergie supplémentaire est due au fait qu'il existe au cours de l'ionisation Penning entre le métastable et l'atome à ioniser, un transfert d'énergie cinétique relative en énergie interne. La forme asymétrique des pics enregistrés est typique d'une réaction Penning caractérisée par une attraction de Van der Waals. Nous ferons remarquer que la section efficace d'ionisation dépend de l'état électronique dans lequel l'ion est formé mais également de l'atome métastable utilisé pour l'ionisation :  $\sigma [Ne(^3P_2)] / \sigma [Ne(^3P_0)] = 0,81$ . La distribution en énergie s'étend donc de 0,60 à 1,05 eV avec des maximums à 0,78; 0,9; 0,98; 1,08 eV.

La distribution en énergie cinétique des électrons est le miroir de l'énergie

interne de l'ion formé. Il est primordial de réaliser que suivant la différence qui existe entre l'énergie d'excitation de l'espèce métastable et l'énergie d'ionisation de la molécule à analyser, l'énergie interne de la molécule sera plus ou moins importante. Cette différence d'énergie est la clé du contrôle de fragmentation des molécules organiques. Suivant le gaz choisi en décharge, l'allure du spectre ne sera pas la même. En effet, l'énergie d'excitation de l'atome métastable permet une ionisation plus ou moins douce, et oriente la fragmentation de la molécule étudiée<sup>90</sup>. Plus l'énergie du métastable est proche de l'énergie d'ionisation de la molécule, plus l'énergie interne communiquée à la molécule lors de la collision inélastique de l'ionisation est faible. Le spectre de masse est alors caractérisé par la présence d'un ion moléculaire majoritaire. L'énergie interne emmagasinée par la molécule joue un rôle décisif sur l'orientation des processus compétitifs et consécutifs de fragmentations, et est la clé de l'explication de la fragmentation subie par la molécule à analyser. Pour une même molécule, les ions fragments du spectre de masse diminuent en intensité relative suivant l'énergie du gaz ionisant utilisé en décharge (hélium, 19.82 et 20.61 eV, xénon, 8.32 et 9.45 eV, néon, 16.62 et 16.72eV, argon, 11.55 et 11.72 eV, krypton, 9.92 et 10,56 eV.

Le procédé d'ionisation Penning permet de contrôler l'ionisation ainsi que la fragmentation de la molécule à analyser. Il apparaît que ce principe d'ionisation par le potentiel de contrôle d'échange d'énergie au cours de l'ionisation serait fort utile pour l'analyse de composés volatiles organiques en spectrométrie de masse. Le principe de l'ionisation Penning a donc été exploité dans le laboratoire et a abouti à la mise au point de la source MAB, source par bombardement d'atomes métastables.

## **I.2. PRÉSENTATION DE LA SOURCE MAB**

Les métastables peuvent être formés de plusieurs manières. Les deux méthodes les plus couramment utilisées et retrouvées dans la littérature sont la formation des métastables par bombardement d'électrons<sup>52 200</sup> dont l'énergie est contrôlée de manière à donner lieu à la formation d'espèces dans l'état excité voulu, par l'utilisation d'une décharge cathodique froide ou chaude<sup>122</sup> ou encore par l'utilisation d'une décharge en couronne avec gradient de pression créé par la

présence d'un opercule. C'est cette dernière option qui a été développée dans le laboratoire<sup>89</sup>. Le schéma de la source MAB est présenté ci-dessous.

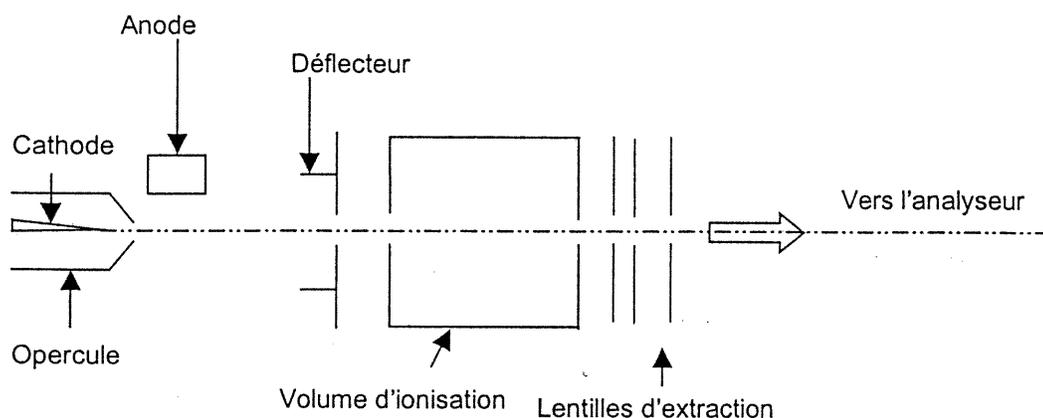


Figure I-4 Principe du schéma de la source MAB

La source d'ionisation MAB est constituée de deux parties distinctes : le canon MAB, qui est en fait une décharge, suivi d'un volume d'ionisation où les atomes métastables sont en mesure d'ioniser les molécules à analyser. Il existe entre le volume d'ionisation et la source externe, une plaque sur laquelle on impose un potentiel de manière à éliminer les espèces chargées issues de la décharge afin d'obtenir un faisceau d'atomes métastables le plus pur possible. L'utilisation d'une source externe permet d'isoler le processus de formation de métastables du processus d'ionisation des molécules. Ainsi, on est alors sûr que le seul et unique processus d'ionisation est le processus Penning. Cette situation est à opposer, par exemple, avec l'utilisation d'une source *glow discharge* où plusieurs procédés d'ionisation dont: l'ionisation Penning, impact électronique, échange de charge, réactions ion-molécule, échange de protons, formation d'agglomérats, ou encore réactions des analytes avec l'oxygène, l'eau, l'azote contenus dans la source, sont mises en jeu<sup>46,115</sup>. La source MAB permet d'obtenir un processus d'ionisation en grande partie unique : l'ionisation Penning.

Nous allons maintenant nous intéresser au potentiel de la source en mode positif.

### **I.3. POTENTIEL DE LA SOURCE MAB EN MODE POSITIF**

De part son principe d'ionisation, la source MAB possède deux propriétés essentielles : sélectivité au niveau de l'ionisation de la molécule, et sélectivité au niveau de la fragmentation de la molécule ionisée. Elles présentent un intérêt particulier dans différentes situations dont nous allons ici essayer de faire un rapide survol.

#### **I.3.1. Contrôle de la fragmentation**

La source MAB est en mesure de contrôler la fragmentation des molécules analysées et ce, avec une sensibilité essentiellement constante. Suivant le gaz de décharge choisi, le courant ionique total de la molécule à analyser est contenu dans l'intensité absolue du pic moléculaire ou bien se répartit sur l'intensité absolue d'un grand nombre d'ions. Les espèces excitées métastables qui ont une grande énergie d'excitation (hélium, néon) entraînent la formation d'un grand nombre de fragments, alors que des espèces excitées de moindre énergie d'excitation (azote, argon, krypton et xénon) entraînent principalement la formation de l'ion moléculaire. Cette propriété de la source MAB est très importante, par exemple, dans l'analyse de composés labiles.

Les pesticides ont fait l'objet de nombreuses études en spectrométrie de masse (GC/MS)<sup>9,91,125,129</sup>. Utiles mais non sans danger pour notre environnement, il est important de pouvoir identifier de telles molécules. Leur spectre de masse avec une source d'ionisation à impact électronique à 70eV est caractérisé, suivant le produit envisagé, par l'absence ou la très faible intensité de l'ion moléculaire, et un grand nombre d'ions fragments qui ne permettent pas forcément la caractérisation de telles molécules. L'utilisation d'une source impact électronique employée dans des conditions d'énergie plus faible, 10 eV, ne résout pas le problème rencontré. En effet, car si dans de telles conditions énergétiques, l'obtention de l'ion moléculaire est réalisée, il n'en reste pas moins vrai que des problèmes de reproductibilité et sensibilité apparaissent et viennent compliquer les résultats de l'analyse. La source MAB, par un choix judicieux de gaz de décharge, peut résoudre les problèmes rencontrés au cours des analyses précédentes. Vuica et al<sup>91</sup> ont démontré que

l'analyse de pesticides par la source MAB, l'azote est alors choisi comme gaz de décharge, permet d'obtenir l'ion moléculaire des pesticides analysés et rend possible l'identification des molécules et s'avère très fiable comparée aux analyses faites en impact électronique 70 eV et 10 eV.

D'une manière générale, l'obtention de l'ion moléculaire de la molécule et de la stabilité du signal lors de l'analyse, apporte un nombre précieux de renseignements. Ils offrent la possibilité de réaliser différents types d'expériences comme, par exemple, la mesure de la masse exacte du composé<sup>179</sup> ou encore des expériences de MS/MS<sup>69</sup>.

### **1.3.2. Sélectivité d'ionisation**

La sélectivité de l'ionisation est une autre des propriétés essentielles de la source MAB qui a des répercussions positives dans de nombreuses analyses.

Grâce à l'énergie discrète que la source MAB met à disposition, il est possible de sélectionner la famille de composés à ioniser, et ainsi de simplifier l'analyse et l'interprétation de mélanges complexes<sup>173</sup>. Un mélange de 64 composés (alcane, alcènes, alcynes, cétones, alcools, amines, aromatiques ou encore halogénés) analysé avec le néon ou le krypton ne donne pas les mêmes résultats. S'il est possible de retrouver dans le chromatogramme les 64 composés lorsque les analytes sont ionisés avec le néon, l'analyse avec le krypton en tant que gaz de décharge, est marqué par la présence de seulement 10 composés. Les 54 autres composés n'apparaissent pas sur le chromatogramme car ils n'ont pas été ionisés.

Le fait que l'on puisse sélectionner le type de molécules présentes dans le volume d'ionisation, a un avantage certain pour la diminution du bruit de fond en chromatographie gazeuse et liquide<sup>172,173</sup>. Les molécules comme l'eau, le dioxyde de carbone, l'azote, l'oxygène, l'acétonitrile, ou encore l'hélium ont des potentiels d'ionisation supérieurs à l'énergie des métastables du krypton, du xénon et de l'argon. Par conséquent, avec un choix judicieux du gaz de décharge, il est possible de diminuer le bruit de fond engendré en partie par l'ionisation de ces molécules

parasites, et d'améliorer ainsi la sensibilité de l'analyse.

Les propriétés de sélectivité d'ionisation ainsi que le contrôle de la fragmentation de la source MAB offrent un avantage certain pour l'analyse de pyrolyse de bactéries<sup>249</sup>, de pyrolyse d'huiles<sup>92</sup> sur la source à impact électronique. Elles permettent à la fois la diminution du bruit de fond chimique engendré par la dégradation des échantillons lors de la pyrolyse et l'augmentation des informations contenues dans le spectre de masse car des ions de relativement haut rapport  $m/z$  seront détectables. L'analyse présente, de plus, une bonne reproductibilité et sensibilité.

L'introduction de la source MAB en spectrométrie de masse a permis de résoudre en mode positif, sans aucune doute, des problèmes rencontrés avec des sources comme l'impact électronique, l'ionisation chimique, l'ionisation par champs ou encore la source de photo-ionisation. En effet, elle présente la possibilité d'opérer dans des conditions énergétiques d'ionisation qui peuvent varier de conditions douces (on utilise alors comme gaz de décharge le xénon, le krypton), à des conditions énergétiques modérées (le gaz de décharge est alors l'argon, le néon ou l'azote) à des conditions énergétiques fortes, comme avec l'hélium, dans le but de contrôler l'ionisation des molécules ainsi que leurs fragmentations

Les conditions énergétiques et expérimentales soigneusement choisies permettront à l'utilisateur d'obtenir différents renseignements sur la structure de ses composés, et d'obtenir les renseignements qu'il veut tirer de ses analyses. La source MAB, en mode positif, cumule à la fois une source à impact électronique et une source d'ionisation chimique.

Devant de tels avantages, nous avons voulu étendre le domaine d'application de la source MAB et l'idée de travailler en mode négatif avec une telle source nous est apparue rapidement comme une voie de recherche intéressante. Dans le cas où ce mode négatif pourrait être atteint, la source MAB serait alors définitivement une source universelle.

Nous nous sommes donc questionnés sur le type de mécanismes qui pourraient avoir lieu dans le volume d'ionisation de la source MAB pour que la formation d'ions négatifs soit possible.

Dans le chapitre II, un descriptif de la littérature concernant la formation des ions négatifs en phase gazeuse constituera la première partie. Nous présenterons ensuite les deux approches de formation des ions négatifs que nous avons élaborés à la lueur de nos connaissances de l'ionisation Penning et de la formation d'ions négatifs en phase gazeuse.

## CHAPITRE II

## CHAPITRE II LA FORMATION DES IONS NÉGATIFS EN PHASE GAZEUSE

Le but de nos travaux était d'aboutir au fonctionnement de la source MAB en mode négatif. Nous allons donc commencer dans ce chapitre par présenter une revue de la littérature concernant la formation d'ions négatifs uniquement en phase gazeuse, l'ionisation dans la source MAB ayant lieu également en phase gazeuse. C'est pour cette raison que nous n'évoquerons pas des techniques d'ionisation comme le FAB, le thermospray, le MALDI ou encore l'électrospray, et nous nous concentrerons sur l'ionisation chimique en mode négatif. Sur la base de cette revue, nous proposerons deux approches de formation des ions négatifs qui seraient compatibles avec les conditions prédominantes dans la source MAB.

Les ions négatifs en phase gazeuse ont été mis en évidence dès le début du siècle par Aston<sup>6</sup>. Des années 1950 à 1960, les études réalisées sur les ions négatifs ont essentiellement porté sur des notions théoriques<sup>214</sup>. Il faudra, en spectrométrie de masse, attendre les années 1966 et l'avènement de l'ionisation chimique, pour qu'il se crée un regain d'intérêt concernant le mode négatif et la possibilité de l'appliquer à des domaines analytiques. En effet, si la source à impact électronique a effectivement été utilisée dans un premier temps, pour former des ions négatifs, les conditions expérimentales de fonctionnement de cette dernière, pression inférieure à  $10^{-5}$  Torr et énergie cinétique moyenne des électrons de 70 eV, entraînait un manque d'efficacité et de sensibilité complet ou presque. L'utilisation de source d'ionisation chimique haute pression a permis l'augmentation de l'efficacité de formation des ions négatifs. La forte pression (0,1 à 1 Torr) qui règne en source permet en outre de générer une forte proportion d'électrons thermiques, ainsi que de favoriser les réactions ions-molécules ou électrons-molécules. L'ionisation chimique négative est une méthode d'ionisation très sélective qui permet d'atteindre un contenu analytique différent de celui obtenu en mode positif, et de par la spécificité des processus d'ionisation, d'atteindre l'ionisation de certains analytes cibles.

Nous allons au cours de ce chapitre, d'abord présenter les caractéristiques physiques d'une source d'ionisation chimique. Puis nous exposerons les

mécanismes de formation des ions négatifs dans une telle source et ainsi que ses facteurs limitatifs. Cette présentation des ions négatifs aura pour but de renseigner le lecteur sur le mode négatif en phase gazeuse afin qu'il comprenne comment nous avons raisonné pour arriver aux approches concernant la formation des ions négatifs et la source MAB.

## **II.1. L'IONISATION CHIMIQUE NÉGATIVE**

Dans une source d'ionisation chimique, la formation des ions négatifs est réalisée en phase gazeuse. Les ions négatifs sont issus de deux réactions, dépendamment de la nature réactive ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou non réactive ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{CH}_4$ ) du gaz tampon utilisé :

- une réaction de capture électronique
- une réaction ion-molécule

Si le gaz tampon T, introduit en source, est non réactif, son principal rôle est la thermalisation des électrons. En effet, les électrons énergétiques émis par le filament se "relaxent" par collisions inélastiques avec les molécules T et voient ainsi leur énergie cinétique progressivement diminuer. Les électrons dont l'énergie cinétique est proche de 0 eV ainsi produits, sont en mesure d'être captés avec efficacité par des molécules d'affinité électronique supérieure à zéro. La forte pression engendrée par la présence du gaz tampon, permet également de stabiliser les ions négatifs formés. Si le gaz tampon utilisé en source est réactif, il permet une fois ionisé, de donner lieu à des réactions. L'ionisation des analytes passent alors par une réaction ion-molécule.

L'importance relative de ces deux mécanismes de formation d'ions négatifs dépend: des conditions expérimentales de la source, pression en source, nature du tampon, nature de l'analyte.

### **II.1.1. Les différentes réactions responsables de la formation des ions négatifs en phase gazeuse**

Les réactions à l'origine de la formation des ions négatifs en phase gazeuse peuvent être de deux natures : des réactions ion-molécule ou encore électron-

molécule. Un compte-rendu plus approfondi concernant ces réactions est donné dans l'annexe A.

### II.1.1.1. Réactions ion-molécule

Quatre principales réactions ion-molécule sont à l'origine de la formation d'ions négatifs en NICl: les réactions de transfert de proton, les réactions de substitutions et d'additions nucléophiles, les réactions d'échange de charge.

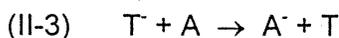
- Echange de proton



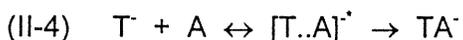
- Attaque nucléophile : substitution nucléophile et élimination E<sub>2</sub>



- Echange de charge

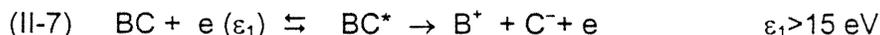
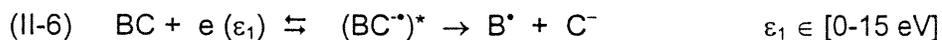
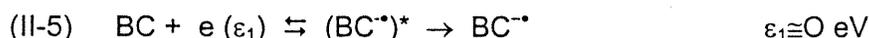


- Réaction d'association



### II.1.1.2. Réactions électron- molécule

Différentes réactions électron-molécule sont possibles. Celles qui conduisent à la formation des ions négatifs sont donnés dans les équations suivantes :



L'équation (II-5) correspond à une réaction de capture d'électron résonnante. Elle a lieu lorsque l'énergie cinétique de l'électron mis en jeu est proche de 0 eV. La réaction (II-6) évoque une réaction de capture d'électrons dissociative, elle a lieu pour une énergie cinétique de l'électron comprise entre 0 et 15 eV dépendant de la nature de la molécule. La dernière réaction qui entraîne la formation d'ions négatifs est la réaction de formation de paire d'ions, (II-7). Elle a lieu pour lorsque l'énergie cinétique de l'électron est supérieure à 15 eV.

## **II.1.2. Les paramètres expérimentaux qui influencent les réactions de capture d'électrons**

La formation d'ions négatifs par capture électronique en phase gazeuse a toujours été caractérisée par son manque de reproductibilité. Si pour des conditions de basse pression, la non reproductibilité de la capture électronique était essentiellement due à la faible proportion d'électrons thermiques<sup>71</sup>, l'introduction d'un gaz tampon à haute pression (0,1 à 1Torr) en ionisation chimique a, sans aucun doute, permis d'améliorer la reproductibilité, la sensibilité de la méthode d'ionisation. Il n'en reste pas moins vrai que l'allure général du spectre de masse<sup>141,233</sup>, que cela soit au niveau des intensités relatives des ions ou bien de l'apparition d'ions parasites, est grandement influencée par le contrôle des conditions expérimentales dans lesquelles se déroule l'acquisition des données. Il est donc important, dans la description des ions négatifs que nous faisons ici, de présenter l'ensemble des différents paramètres expérimentaux susceptibles d'influencer l'ionisation chimique négative.

### **II.1.2.1. Influence de la nature et la pression du gaz tampon sur la capture électronique**

Il a été explicité précédemment que suivant la nature du gaz tampon introduit en source, l'ionisation chimique négative s'oriente vers des réactions de capture électronique ou des réactions ion-molécule. Nous ne reviendrons pas sur cette particularité ici, mais chercherons à connaître le rôle exact du gaz tampon, pression et nature, sur l'efficacité de la capture électronique et l'empreinte digitale du spectre de masse.

Intéressons-nous donc aux variations de sensibilité qu'entraînent les variations de pression du gaz tampon en source. Les mêmes tendances relatives à ce phénomène ont été observées par différents groupes<sup>100,233</sup>, pour différents couples gaz tampon- analyte.

A faible pression, le courant total d'ions négatifs reste faible tout comme la reproductibilité et la sensibilité de la méthode. Dès que l'on commence à augmenter la pression en source, le signal des ions augmente et ce, jusqu'à une certaine

pression seuil. La croissance de l'intensité absolue des ions négatifs est à rapprocher de deux éléments essentiels :

- l'augmentation de la population d'électrons thermiques.

La capture électronique est en effet à son maximum d'efficacité lorsque des électrons énergétiquement proches de 0 eV sont utilisés<sup>193</sup>. Or, les électrons responsables de la capture électronique sont, au départ, émis par un faisceau d'électrons d'énergie cinétique supérieure à 100 eV et devront être par conséquent relaxés cinétiquement. L'augmentation de la pression de la source conduit ainsi par collisions inélastiques ou par réactions d'ionisation du tampon, ( $T + e^-_{>70\text{eV}} \rightarrow T^{**} + 2e^-_{\text{lent}}$ ), à la thermalisation des électrons. L'efficacité pour diminuer l'énergie cinétique des électrons est proportionnelle à la pression du gaz tampon<sup>247</sup>. Le gaz tampon, par exemple argon, requiert pour diminuer l'énergie cinétique des électrons secondaires de 10% de la valeur thermique, 13 ms pour une pression de 0.1 Torr en source, contre 1,3 ms pour une pression de 1 Torr.

- la stabilisation vibrationnelle des ions négatifs excités formés.

Plus le nombre de molécules tampon en source est grand, meilleure est la probabilité de collisions entre l'ion négatif excité formé et la molécule tampon.

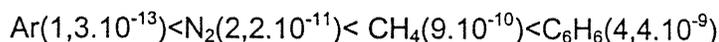
A partir d'une certaine pression, qui peut être différente suivant le gaz tampon employé, le signal des ions enregistrés commence à décroître. Cette décroissance repose sur des raisons purement physiques : le gaz tampon commence alors à se répandre à l'extérieur du volume d'ionisation et entraîne ainsi la dispersion et une moins bonne transmission du faisceau des ions à analyser.

Si la pression en source est un facteur qui influence grandement la sensibilité de la capture électronique, la nature du tampon<sup>247</sup> joue également un rôle sur la sensibilité de cette réaction. Guilhaus and al.<sup>100</sup> ont démontré expérimentalement le lien entre sensibilité de la réaction de capture électronique et nature du gaz tampon. Il ont pu ainsi classer par ordre croissant l'intensité absolue des ions des analytes sonde, anthraquinone et le Bis( N,N- diethyldithiocarbamate)nickel(II), suivant le gaz tampon utilisé :  $\text{He} < \text{Ne} \approx \text{N}_2 < \text{CH}_4 \approx \text{Ar} \approx \text{Kr} < \text{Xe} < \text{i-C}_4\text{H}_{10} < \text{CO}_2$ . Cette croissance de l'intensité absolue des ions est une fois de plus, à rapprocher de la

capacité du tampon à thermaliser en énergie cinétique les électrons, et à stabiliser vibrationnellement les ions négatifs formés.

L'efficacité de composés de dégrader l'énergie cinétique en excès d'un électron<sup>247</sup> est représentée par coefficient de perte d'énergie,  $K_u$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Pour une pression de 1Torr, suivant les séries de gaz tampon envisagées, on peut trouver une corrélation entre ce coefficient et :

- la taille de la molécule tampon dans le cas de molécules apolaires,



Plus la molécule est complexe, plus la relaxation en énergie cinétique est grande.

- le moment dipolaire,  $\text{C}_2\text{H}_6(1,1 \cdot 10^{-9} \text{ D}=0) < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(7,4 \cdot 10^{-9} \text{ D}=1,7) < (\text{CH}_3)_2\text{CO}$   
( $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ D}=2,89$ )

L'importance du moment dipolaire influence aussi la capacité du tampon de relaxer l'énergie cinétique de l'électron.

- la présence d'une orbitale  $\pi$  d'une double liaison, éthane( $1,1 \cdot 10^{-9}$ ) < éthylène( $2,6 \cdot 10^{-9}$ )

Si les caractéristiques du tampon, prises une à une, influencent ces constantes de vitesse effectivement, il est difficile de toutes les corréliser et de modéliser, de façon parfaitement rationnelle, le processus de thermalisation des électrons. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le tampon n'a pas simplement pour mission de thermaliser les électrons, mais également de stabiliser vibrationnellement les ions négatifs par collisions<sup>267</sup>.  $\phi_c$  définit l'efficacité du tampon à stabiliser les ions possédant un excès d'énergie interne. Lorsque  $\phi_c$  possède une valeur de 1, on considère que l'efficacité est parfaite. Donnons quelques efficacités obtenues pour plusieurs molécules tampon :  $\text{H}_2$  ( $6 \cdot 10^{-3}$ );  $\text{He}$  ( $7 \cdot 10^{-3}$ );  $\text{Ar}$  ( $1,3 \cdot 10^{-2}$ );  $\text{N}_2$  ( $1,4 \cdot 10^{-2}$ );  $\text{CH}_4$  ( $2,5 \cdot 10^{-2}$ );  $\text{CO}_2$  ( $5 \cdot 10^{-2}$ );  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  ( $8 \cdot 10^{-2}$ ). Plusieurs paramètres sont en mesure d'influencer l'efficacité de stabilisation des ions<sup>82</sup> :

- la taille qui comprend la masse et le nombre de degrés de liberté des molécules tampon. Plus la taille de la molécule du gaz tampon est grande, plus elle est en mesure de relaxer les ions négatifs formés. Les gaz monoatomiques sont par conséquent de piètres troisième corps stabilisateurs en comparaison de gaz polyatomiques

conséquent de piètres troisième corps stabilisateurs en comparaison de gaz polyatomiques

- la force qui existe entre la molécule neutre et l'ion considéré au moment de la collision entre les deux entités. Les systèmes doivent donc être de nature similaire pour pouvoir former un intermédiaire stable de durée de vie suffisamment longue et envisager ainsi une relaxation mutuelle.
- les interactions chimiques que l'on peut difficilement dissocier de propriétés comme la polarisabilité, le recouvrement des orbitales atomiques ou moléculaires mises en jeu lors de la collision. Il a été montré par exemple, que lors de la collision, ce sont des orbitales  $\pi$  qui sont mises en jeu, l'efficacité de stabilisation est meilleure que lorsqu'il s'agit d'orbitale  $\sigma$ .

La nature, ainsi que la pression du tampon, influencent les deux événements qui ont lieu en source, la thermalisation des électrons et la stabilisation par collisions de l'ions négatifs formés. Cela a naturellement des répercussions sur la fragmentation de l'analyte et le type même des ions produits<sup>227,233</sup>. Il est cependant très difficile de modéliser le rôle de la pression et de prévoir le rôle du gaz tampon, car il influence de nombreux paramètres primordiaux (énergie cinétique des électrons, stabilisation des ions négatifs et leur temps de vie) pour des réactions de capture d'électrons. Nous envisagerons ici uniquement le problème de la pression du gaz tampon et de la fragmentation.

Si l'ion fragment formé est issu d'une dissociation de l'ion moléculaire due à un excès d'énergie interne, l'augmentation de la pression du tampon amène une diminution de l'intensité relative des ions fragments. Szulejko et al<sup>233</sup> ont mis en évidence que l'intensité relative des ions fragments  $\text{NO}_2^-$  du nitrobenzène passait de 68 à 20% lorsque la pression d'argon introduite dans la source variait de 0 à  $10^{-5}$ Torr. Ce phénomène correspond à la diminution d'énergie cinétique des électrons, à la diminution d'énergie interne emmagasinée par l'ion moléculaire, et à une meilleure relaxation de ce dernier.

Maintenant dans certains cas, l'intensité relative de l'ion fragment ne varie pas avec la pression du tampon. Si le temps de vie de  $\text{BC}^*$  est inférieur au temps nécessaire pour qu'il y ait collision entre le tampon et l'analyte, la fragmentation ne

sera pas influencée par la pression. Ce cas de figure est par exemple rencontré avec la formation du fragment  $\text{Br}^-$  avec la molécule  $\text{CF}_3\text{Br}$ <sup>245</sup>. Le temps de vie de  $\text{CF}_3\text{Br}^{\bullet-}$  est trop court pour être stabiliser par collision et la formation de  $\text{Br}^-$  précède la collision.

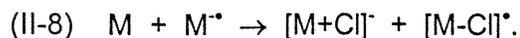
Pour d'autres molécules, on constate que la tendance n'est pas aussi claire et peut aller jusqu'à s'inverser. Prenons le cas du décachlorobiphényle ou des composés aromatiques fluorés ou bromés<sup>227</sup>. L'intensité relative des ions  $[\text{M}+\text{nH}-\text{nX}]^-$  augmente, alors que le signal de l'ion moléculaire décroît avec l'augmentation de la pression en source. Ces ions ne sont pas issus de réaction de dissociation, mais proviennent de réactions annexes mettant en jeu la paroi de la source. Ces dernières sont influencées par la pression, et par la notion de temps de diffusion des molécules.

En conclusion, la nature du tampon et la pression à laquelle il est introduit en source, sont des facteurs incontestables de la reproductibilité de la méthode. La sensibilité peut être également grandement affectée si la pression qui règne dans la source n'est pas suffisante. En dessous d'une pression critique, l'inefficacité de la thermalisation des électrons et de la stabilisation des ions négatifs formés ont des graves conséquences sur l'allure général du spectre de masse.

### **II.1.2.2. La concentration de l'échantillon**

La concentration de l'échantillon en source peut avoir plusieurs types de répercussions au niveau du spectre de masse<sup>233</sup>, car elle influence à la fois, la population d'électrons thermiques disponibles et la composition du plasma fourni en source. Prenons l'exemple de la molécule de chlordane<sup>227</sup>, suivant la concentration d'analyte, l'ion prédominant change. Lorsque la quantité introduite est inférieure à 10 ng, le spectre de masse est constitué majoritairement de l'ion moléculaire  $\text{M}^{\bullet-}$ , et d'un certain nombre d'ions fragments. Lorsque la quantité d'échantillon atteint l'ordre du micro-gramme, l'ion prédominant se trouve être  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ , l'intensité de l'ion  $\text{M}^{\bullet-}$  ayant fortement diminué. La diminution de l'ion  $\text{M}^{\bullet-}$  peut être assimilée à deux phénomènes : à la diminution de la population d'électrons thermiques disponibles en source, et à la réaction de  $\text{M}^{\bullet-}$  avec la molécule M. L'apparition et la forte croissance

de l'intensité de l'ion  $[M+Cl]^-$  découlent de la réaction suivante :



Des réactions de déprotonation, de condensation, induites par la présence d'une surface sont également envisageables lorsque de grandes quantités de réactifs sont introduites en source, car on change les conditions qui affectent la cinétique de ces réactions.

Il est à noter que, dans certains cas, l'augmentation de la quantité d'analyte peut entraîner une déformation des pics chromatographiques<sup>227</sup>. Cela est dû en partie à la perturbation de la stabilité du plasma et par conséquent de la quantité et la nature des espèces ionisantes.

### **II.1.2.3. La température de la source sur la production et la stabilité de l'ion moléculaire $M^*$**

L'influence de la température de la source sur l'abondance des ions présents dans spectre en mode négatif est un phénomène connu et bien documenté dans la littérature<sup>33,44,175</sup>. Diminuer la température a généralement pour effet de diminuer l'intensité relative des ions fragments par rapport à l'intensité relative de l'ion quasi-moléculaire. Ce phénomène a deux origines. Le changement de température induit un changement au niveau de l'énergie interne emmagasinée par les ions, une diminution de la température est accompagnée d'une diminution de l'énergie interne. La constante de vitesse des réactions de capture dissociative est d'autre part concernée par les changements de température, elle augmente avec la température suivant ainsi la loi d'Arrhénius. La formation de l'ion moléculaire est donc en général favorisée pour des températures inférieures à 100 °C. Une telle évolution se trouve vérifiée pour un certain nombre de molécules comme le flurazepane<sup>175</sup>, les aflatoxines<sup>33</sup>.

Cependant, la diminution de température n'est pas toujours synonyme de diminution de l'intensité relative des ions fragments. Dans le cas du 2,2',4,4',5 pentachlorodiphényle éther<sup>227</sup>, l'intensité relative de l'ion  $[M-HCl]^*$  augmente lorsque la température diminue. La diminution de température entraîne la variation d'un nouveau paramètre : le temps de résidence des ions dans la source. Plus la température diminue, plus le temps de résidence augmente. La conséquence

directe de l'augmentation du temps de résidence des molécules en source, est que l'ion formé par capture électronique, est en mesure de réagir avec d'autres composés ou encore réagir avec la paroi de la surface de la source pour donner lieu à des réactions parasites.

La variation de l'intensité des ions fragments par rapport à la température de la source dépend de l'origine de formation des ions fragments : capture électronique dissociative, réactions faisant intervenir la paroi de la source, réactions ion-molécules.

Nous noterons que le fonctionnement d'une source pour une température de source inférieure à 100°C peut entraîner des problèmes concernant sa propreté.

#### **II.1.2.4. L'instrumentation**

Il existe un certain nombre de paramètres instrumentaux comme l'énergie cinétique des électrons, le courant d'émission du filament, le repousseur d'ions, la lentille d'extraction ou encore l'état de la source qui sont en mesure de modifier à la fois l'empreinte du spectre et la sensibilité de la méthode<sup>3,227</sup>.

Des expériences ont été menées pour connaître l'influence de l'instrument sur l'allure générale du spectre<sup>191,228</sup>. Dans des conditions d'ionisation chimique négative similaires, pour de mêmes composés, il a été mis en évidence que les différences de spectres enregistrés provenaient essentiellement des différences de transmission hautes et basses masses des instruments étudiés.

Il est possible d'avoir une meilleure reproductibilité des spectres de masse obtenus en ECNI, mais cette dernière passe par la mise en place d'un protocole, un contrôle de tous les paramètres instrumentaux<sup>228</sup>.

#### **II.1.3. Les réactions parasites concernant l'ECNI**

Lorsque l'on se place dans des conditions d'ECNI, il est possible d'observer des ions non conventionnels dont la formation ne peut, en aucun cas, être assimilée à des réactions de capture électronique dissociative. Les composés polyaromatiques sont en mesure de donner des ions par exemple  $[M+O-H]^{-152}$ , on trouve présents dans les spectres des composés halogénés les séries d'ions  $[M+nH-$

$nX]$  ou encore les ions atypiques  $[M+O-Cl]^{-192}$ . La présence de ces ions non seulement complique l'interprétation du spectre, mais entraîne une moins bonne reproductibilité de la technique d'ionisation. Il est donc intéressant de comprendre l'origine de ces ions.

L'origine des ions parasites a été assimilée aux réactions en cascades issues de la présence d'impuretés, de radicaux issus du plasma de la source, d'interactions entre les ions de l'analyte et les parois de la source. Une des démarches qui a été utilisée pour pouvoir rationaliser l'ensemble de ces réactions a été de trouver un modèle cinétique. Sears et Grimsrud.<sup>141,206</sup> ont proposé un modèle que nous expliciterons figure II-1.

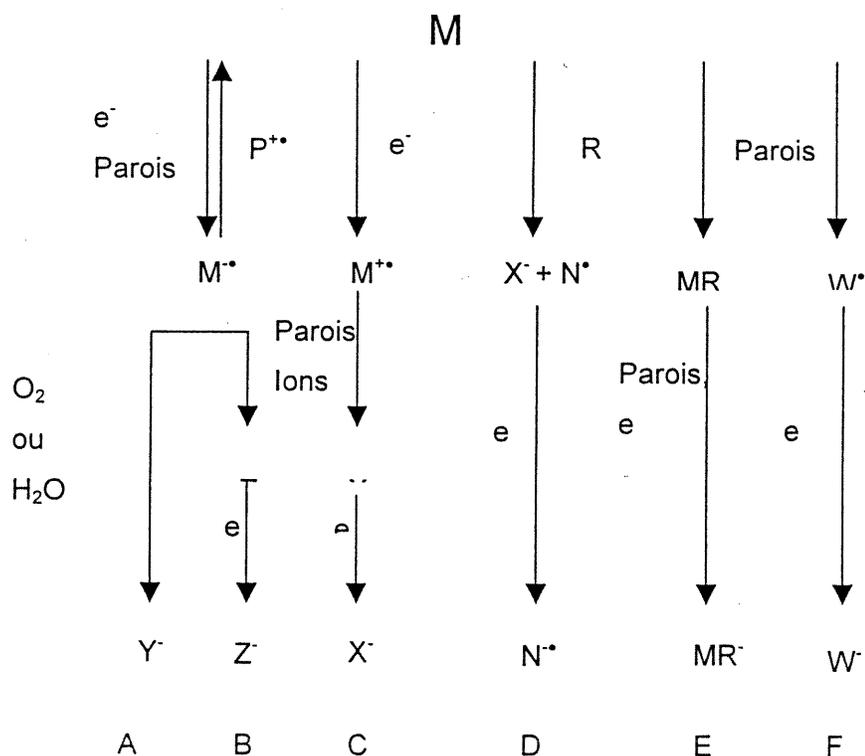


Figure II-1 Différentes voies envisagées concernant la formation d'ions inattendus par capture électronique<sup>206</sup>

La première voie de réaction, A, qui est en mesure d'expliquer la présence d'ions non conventionnels est la réaction de l'analyte avec des impuretés comme l'eau et l'oxygène. Ces impuretés présentes sous forme de molécules neutres ou d'ions,  $H_2O$  et  $O_2$  ont en effet la possibilité de former des ions  $OH^-$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ . Nous

noterons que les réactions parasites entre l'ion  $O_2^{\bullet-}$  et les analyses ne sont pas courantes en source d'ionisation chimique, car la constante de vitesse de formation des ions  $O_2^{\bullet-}$  à une pression de 1Torr, est 6 à 7 fois plus faible<sup>139</sup> que la constante de vitesse des ions des analytes par capture électronique, ce qui a pour incidence de défavoriser la formation de  $O_2^{\bullet-}$  par rapport à la formation de  $M^{\bullet-}$ . Les ions  $OH^{\bullet-}$ ,  $O^{\bullet-}$  sont par contre en mesure de réagir avec les analytes présents en source. Les molécules polychlorées<sup>192</sup> sont souvent caractérisées par la présence de l'ion  $[M-19]$ . Cet ion correspond à une substitution nucléophile d' $O^{\bullet-103}$  avec la molécule étudiée, et n'est autre que l'ion  $[M+O-Cl]^{\bullet-}$ . Les composés fluorés aromatiques ont également une grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène. On retrouve dans le spectre de masse du perfluorobenzène la présence des ions  $[M+O-CF]^{\bullet-}$ ,  $[M+O-CF_2]^{\bullet-139}$ . Il est à noter que dans le cas de sources qui fonctionnent à pression atmosphérique, la quantité d'impuretés  $O_2$  et  $H_2O$  augmente et renforce une telle réactivité. Il est alors pratiquement impossible de se débarrasser de ce type d'ions.

La route B correspond à une réaction assistée par la surface de la source ou encore une réaction de recombinaison d'ions. L'ion négatif formé  $M^{\bullet-}$  est en mesure de réagir les parois de la source ou encore de se recombiner avec un ion positif pour donner la molécule Z, qui par capture électronique est en mesure de donner l'ion Z $^{\bullet-}$ . Le spectre de masse du di(trifluorométhyl-nitrobenzène) présente les ions  $[M-2O]^{\bullet-}$  et  $[M-2O-H]^{\bullet-}$ . La formation de tels ions ne peut être expliquée par une réaction de simple capture électronique dissociative, mais passe par la voie réactionnelle B. L'efficacité de cette voie de réaction dépend du temps de vie de l'ion  $M^{\bullet-}$ , de son temps de résidence dans la source, de la capacité de  $M^{\bullet-}$  au contact d'une paroi de donner l'ion Z. Si la route B est une réaction très efficace, la sensibilité de la capture électronique peut en être affectée.

La route C utilise, au départ, un ion positif  $M^{\bullet+}$  qui, par recombinaison avec un électron ou par une réaction de surface, aboutit à la molécule X. Cette molécule neutre X est alors en mesure de réagir avec un électron suivant le principe de capture électronique. Il est à noter que ce procédé prend forme, uniquement si la capture électronique de l'analyte étudié n'est pas caractérisé par une trop grande constante de vitesse. On note, dans le spectre de masse des dérivés trifluoroacétique amino anthracènes et phénanthrènes, la présence d'ions  $[M-O]^{\bullet-206}$ .

La voie réactionnelle par laquelle ces ions ont été formés a été mise en évidence par l'utilisation de la diéthylamine. Cette molécule présente la caractéristique de bloquer les réactions ions positifs- molécules sans perturber les réactions de capture électronique<sup>101</sup>. L'ajout de 5% de diéthylamine au gaz tampon (méthane)<sup>206</sup> a permis de modifier significativement l'intensité relative de l'ion  $[M-O]^+$  pour la molécule dérivée trifluoroacétique 9-aminoanthracène alors que l'intensité de l'ion moléculaire et de l'ion  $[M-HF]^+$  restent dans le même ordre de grandeur. Le comportement de l'intensité de ces ions met donc en évidence l'intervention d'un ion positif dans la formation de l'ion  $[M-O]^+$ , ce qui implique dans la formation de l'ion  $[M-O]^+$  la voie C.

La voie D met en jeu les réactions sur la paroi ou avec des espèces du plasma des ions radicaux  $N^+$  formés au cours de la capture électronique dissociative de l'analyte. La formation de  $N^+$  doit être suffisamment rapide tout comme sa constante de capture électronique. Knighton et al.<sup>139</sup> explique par exemple, pour le composé 1-2 ou 1-3 bromonitrobenzène obtenu en HPNI avec comme gaz tampon le méthane, la présence de l'ion  $m/z 123$ ,  $NO_2-C_6H_5^+$ , par les réactions en cascade de la voie D. La molécule donne par capture dissociative l'ion  $Br^+$  et le neutre  $NO_2-C_6H_4^+$ , qui est en mesure de réagir avec les hydrogènes atomiques  $H^+$  présents sur la paroi de la source pour former le neutre  $NO_2-C_6H_5$ . Le neutre ainsi formé capte un électron, et forme l'ion  $m/z 123$ <sup>141</sup>.

La route E repose sur la formation d'une molécule MR, susceptible de capturer un électron, par la réaction de M avec un radical<sup>163</sup>. Les réactions radicaux- molécules sont relativement fréquentes lorsque le méthane est utilisé comme gaz tampon. Le spectre de masse du tétracyano-éthylène obtenu avec le gaz tampon méthane<sup>66</sup> présente des ions de type  $(M+H-CN)$  dont la formation est issue de séquences réactionnelles faisant intervenir les radicaux hydrogène, méthyl ou encore éthyl.

La route F enfin, est aussi le reflet de réactions assistées par une surface. M peut évoluer vers la formation d'une molécule neutre W qui par capture électronique donne à son tour l'ion  $W^+$ . Cette réaction a été décrite par Kassel and al<sup>130</sup>. Cette voie réactionnelle est envisageable si la capture électronique de M n'est pas très rapide, ou si  $M^+$  peut redonner plus rapidement par auto-détachement M. Prenons l'exemple du spectre de masse du fluorène dans lequel, on retrouve la présence de

l'ion insolite  $[M+14]$ . Il correspond à la réaction d'oxydation du fluorène en fluorènone, qui fait intervenir les parois de la source<sup>221</sup>.

Si le modèle apporté par le groupe de Sears et al.<sup>208</sup> permet de lever des ambiguïtés sur la présence de certains ions, il n'en reste pas moins vrai que tous les phénomènes réalisés dans une source d'ionisation chimique ne sont encore en mesure d'être expliqués, ni même modélisés. L'interdépendance des paramètres expérimentaux et leur influence sur le spectre de masse, a pour conséquence directe de ne pas rendre simple l'étude de cette méthode d'ionisation. La pression, la nature du gaz tampon, la température de la source sont des éléments déterminants. Ces paramètres sont en mesure d'influencer plusieurs éléments de la capture électronique comme nous l'avons vu précédemment :

- la distribution en énergie cinétique des électrons,
- l'efficacité de stabilisation en énergie interne des ions  $M^+$ ,
- le temps de résidence dans la source.

#### **II.1.4. Solutions apportées à la non reproductibilité des spectres de masse en ECNI**

Certains groupes de recherche ont donc essayé de trouver des solutions aux problèmes posés par la non-reproductibilité de l'HPNI, ou de la complexité des spectres. Des études ont été ainsi réalisées pour connaître l'effet de gaz tampon non hydrogénés comme le dioxyde de carbone, les gaz rares sur l'ionisation chimique négative<sup>208</sup>. Avec le  $CO_2$  utilisé en source comme tampon, il a été montré que certains spectres concernant des molécules ayant une forte affinité électronique, (tétra cyano-éthylène, chloranile, fluoranile, analytes polychlorés), pouvaient être grandement simplifiés par rapport aux mêmes spectres obtenus avec le méthane. Cette simplification intervenait au niveau de la disparition de certains ions provenant de réactions parasites. Quels sont les phénomènes qui engagent un tel changement d'allure de spectres?

Le  $CO_2$  limite la présence d'ions radicaux, que l'on parle de radical oxygène ou hydrogène<sup>208</sup>. Le radical oxygène formé dans le plasma, réagit en effet avec le  $CO_2$  pour former la molécule  $CO_3$  qui possède une très forte affinité électronique. Le

dioxyde de carbone, tampon non hydrogéné, évite la formation de radical hydrogène et peut ainsi éviter la formation d'ions issus de réactions entre l'hydrogène atomique et l'analyte, ainsi que les réactions assistées par la présence des parois de la source. D'autre part, le CO<sub>2</sub> comme gaz tampon joue un rôle sur la sensibilité de la méthode. Il permet d'obtenir une meilleure sensibilité que pour les gaz tampon He, Ar, Xe, méthane, azote<sup>100,208</sup>. Pourquoi? Deux raisons essentiellement permettent d'expliquer ces résultats : le CO<sub>2</sub> amène une meilleure thermalisation cinétique des électrons responsables de la capture électronique, et permet d'autre part de mieux stabiliser les ions M<sup>+</sup> formés. Il a été cependant rapporté qu'il pouvait être difficile de maintenir la très bonne sensibilité obtenue avec le CO<sub>2</sub>, constante avec le temps et que l'on assistait souvent à un écrasement de cette sensibilité<sup>233</sup>.

Le problème de l'influence du volume de la source sur la formation d'ions parasites, et l'optimisation de l'extraction de la source, a également été soulevé<sup>206,210</sup>. Il a été clairement prouvé par Stemmler et al. que la réduction du volume d'ionisation entraînait une diminution de certaines réactions parasites, qui font intervenir les parois de la source<sup>229</sup>. La modification du volume agit au niveau du temps de résidence des analytes, et donc sur le temps alloué aux entités présentes en source pour réagir.

Rappelons que des sources monoénergétiques, où les électrons possèdent une énergie cinétique parfaitement contrôlée, ont été mises au point<sup>61,148</sup>. Ce type de source, par un système de lentilles adaptées, permet donc d'introduire des électrons d'énergie cinétique connue et calibrée. Laramée et al.<sup>146,149</sup> utilisent un monochromateur d'électrons comme source d'électrons. En contrôlant l'énergie cinétique des électrons de manière physique, ils se dispensent en partie du problème des sources haute pression : non-reproductibilité de la distribution en énergie cinétique des électrons, réactions ion-molécule parasites dues à l'introduction d'un gaz tampon à haute pression. Il est à noter ici que la pression nécessaire à stabiliser les ions négatifs est inférieure avec au moins un ordre de grandeur à la pression nécessaire à la thermalisation des électrons<sup>15</sup>. L'introduction d'un gaz tampon en source dans le cas des monochromateurs d'électrons a permis indiscutablement d'améliorer d'un facteur au moins quatre, la sensibilité de la méthode<sup>149</sup>.

Ce type d'instrument a permis d'analyser : un grand nombre de molécules<sup>149</sup>, explosifs<sup>146</sup>, contaminants environnementaux<sup>146</sup>, des composés organophosphatés<sup>147</sup>.

### II.1.5. Le domaine d'études de l'ECNI

La capture électronique concernant l'étude des ions négatifs a apporté un gain de sensibilité et de sélectivité par rapport à l'impact électronique. En ce qui concerne la sensibilité, cet accroissement se traduit en ionisation chimique par une sensibilité de 100 à 1000 fois plus grande que celle obtenue en impact électronique positive<sup>192,210</sup>. La raison de cette grande sensibilité est en partie due aux valeurs des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-9}$   $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , et de l'efficacité des réactions de capture électronique. La sensibilité est dépendante du type de molécules étudiées<sup>51</sup>. Une limite de sensibilité de 20 atomoles ( $10^{-18}$ ) a été, par exemple, observée dans le cas de l'octa-chloro-dibenzo-p-dioxine par Ong and Hites<sup>192</sup>, alors que Abal –Baky et Giese<sup>1</sup> rapportent eux, avoir pu détecter 200 zeptomoles ( $10^{-21}$ ).

Pour ce qui a trait à la spécificité de la méthode, toutes les molécules ne sont pas concernées par la capture électronique. Seules les molécules ayant une affinité électronique positive, ou ayant été dérivées préalablement seront concernées par cette méthode d'ionisation. Les amines<sup>14</sup>, les composés hydroxylés<sup>117</sup>, ont par exemple été dérivés pour pouvoir être étudiés par ECMS. Dans le cas de mélanges complexes, la spécificité de la méthode d'ionisation permet de diminuer le bruit de fond, en évitant tout simplement l'ionisation de la matrice, dans laquelle les composés d'intérêt se trouvent. Un grand nombre d'hydrocarbures et de biomolécules ne forment pas d'ions négatifs détectables, mais sont souvent les milieux dans lesquels les contaminants environnementaux sont recherchés. Le fait que la matrice ne soit pas apte à former des ions négatifs en ionisation chimique négative, a pour conséquence de diminuer les interférences issues de l'ionisation de celle-ci et d'augmenter par conséquent la limite de détection des composés électrophiles dissous dans de complexes matrices.

En plus de la sensibilité de la méthode, l'ECNI apporte des renseignements complémentaires de ceux obtenus en mode positif que cela soit par impact

électronique ou en encore par ionisation chimique. Elle permet d'obtenir des informations aussi bien au niveau de la structure de la molécule, la différenciation d'isomères<sup>226</sup> et de stéréo-isomères, que de la masse exacte de la molécule<sup>107</sup>, de remonter aux propriétés intrinsèques des molécules, telles que l'affinité électronique, les constantes de vitesse réaction<sup>57,140</sup>.

Grâce à ses caractéristiques de sensibilité et de sélectivité, l'ECNI a permis d'étudier un certain nombre de composés dans des domaines aussi variés que l'environnement<sup>232</sup>, la biologie<sup>96,181</sup>, la science légale, l'agronomie... On trouve dans les composés susceptibles d'être étudiés par cette technique les dérivés chlorés<sup>192</sup>- pesticides, herbicides, contaminants environnementaux-, les composés possédant un groupe nitro- explosifs<sup>45,259</sup>-, les polycycliques aromatiques-, les composés comprenant un groupe phosphates<sup>218</sup>, les composés organométalliques. Dans tous ces domaines d'applications, la capture électronique a su démontrer sa puissance analytique<sup>192</sup>.

Il n'en demeure pas moins vrai que l'ionisation chimique par capture électronique est dépendante de nombreux paramètres expérimentaux (pression, nature du gaz tampon...) qui sont en mesure de faire varier la distribution en énergie cinétique des électrons présents en source.

A la lumière de ce que nous venons d'exposer sur la formation des ions négatifs de ce que nous avons rapporté au sujet de l'ionisation Penning et de la source MAB au chapitre I, nous nous sommes demandés comment il serait possible de générer avec la source MAB des ions négatifs. Nous avons donc, en tenant compte des caractéristiques de la source MAB et des principes de formation des ions négatifs en phase gazeuse, formulé deux approches concernant la création des ions négatifs.

## II.2. APPROCHES DE TRAVAIL CONCERNANT LA FORMATION DES IONS NEGATIFS AVEC LA SOURCE MAB

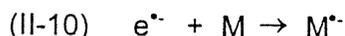
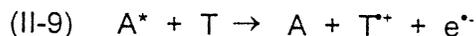
Devant les caractéristiques de la source MAB - contrôle de l'énergie interne des ions positifs formés et par conséquent de l'énergie cinétique des électrons au cours de l'ionisation Penning -, nous nous sommes questionnés sur la faisabilité d'atteindre le mode négatif avec une telle source. Serait-il effectivement possible de mettre à profit les caractéristiques du mode positif de la source MAB pour former des ions négatifs?

L'idée de départ concernant la formation d'ions négatifs avec la source MAB, reposera sur le concept de la capture résonnante électronique, et plus précisément, sur la capture d'un électron de très faible énergie cinétique. Les approches de formation des ions négatifs A et B se distingueront par l'origine des électrons : dans le cas de l'approche A, les électrons seront originaires de l'ionisation Penning d'un gaz tampon présent dans le volume d'ionisation, dans le cas de l'approche B, ils proviendront de la décharge en couronne.

Il est très important ici de rappeler la présence d'une plaque déflectrice située entre la décharge en couronne et le volume d'ionisation. Cette plaque déflectrice joue un rôle capital en ce qui concerne la pénétration des électrons de la décharge dans le volume d'ionisation. Lorsqu'un potentiel d'au moins  $-400\text{V}$  par rapport à l'anode est imposé sur cette plaque, les espèces chargées de la décharge, électrons et ions positifs, sont confinés au niveau du plasma de la décharge.

### II.2.1. Formation des ions négatifs par capture d'électrons issus de l'ionisation Penning du tampon : approche A

L'approche A repose sur l'enchaînement de deux étapes consécutives :



$A^*$  : gaz rare dans l'état d'excitation possédant une énergie d'excitation  $E(A^*)$

T : molécule tampon, dont l'énergie d'ionisation est  $E.I.(T)$

M : molécule possédant une affinité électronique positive

Les atomes métastables formés au niveau de la décharge corona, sont acheminés dans le volume d'ionisation. Là, ils subissent des collisions avec les molécules tampon T, introduites en forte proportion, et permettent ainsi la formation de l'ion  $T^{**}$  par ionisation Penning. La formation de  $T^+$  s'accompagne de la libération d'un électron. L'électron libéré peut ensuite être capté au cours d'une réaction secondaire par une molécule d'affinité électronique positive.

Selon notre approche A, seuls les atomes excités dans les états métastables  $^3S_1$ ,  $^1S_0$  ou  $^3P_2$  -  $^3P_0$  suivant le gaz de décharge envisagé, sont censés ioniser le gaz tampon T. Il est primordial que le processus Penning reste le procédé unique d'ionisation, de cette manière, les électrons responsables de la formation des ions négatifs n'auront qu'une seule et unique origine. Les autres entités formées au niveau de la décharge, électrons de la décharge, les ions positifs du gaz de décharge, les atomes de Rydberg, ne doivent pas pénétrer dans le volume d'ionisation. C'est dans ce but qu'une différence de potentiel  $-400V$  est maintenue entre le déflecteur et l'anode de la décharge. La « pureté » de l'ionisation du tampon par processus Penning devra être scrupuleusement vérifiée car elle est la base de notre approche A.

En contrôlant le procédé d'ionisation du gaz tampon, nous tenons à contrôler en fait l'énergie cinétique des électrons responsables de la formation des ions négatifs. Nous avons évoqué, dans la première partie du chapitre II, l'importance de l'énergie cinétique des électrons dans la formation des ions négatifs par réactions de capture d'électrons. Le procédé Penning serait un moyen d'obtenir des électrons d'énergie cinétique faible et contrôlée.

Plus l'énergie d'excitation des entités excitées  $A^*$ ,  $E(A^*)$ , est proche de l'énergie d'ionisation du tampon,  $IE(T)$ , plus l'électron libéré au cours du procédé Penning a une énergie cinétique faible. Elle est, d'un point de vue purement théorique en fait, comprise entre 0 eV, dans ce cas la molécule formée au cours de l'ionisation Penning emmagasine sous forme d'énergie interne l'énergie excédentaire de la réaction et la différence d'énergie d'excitation de A et l'énergie d'ionisation du tampon. L'énergie excédentaire de la réaction d'ionisation Penning peut en effet se répartir sous forme d'énergie interne au niveau de l'ion  $T^*$  ou d'énergie cinétique de l'électron libéré, figure I-3.

Nous savons, en effet, que l'énergie cinétique des électrons ainsi libérés,

représente une fraction de l'exothermicité de la réaction d'ionisation Penning (II-24). Cette dernière peut être contenue soit par l'électron sous forme d'énergie cinétique ou par l'ion  $T^{**}$  sous forme d'énergie interne. Les électrons éjectés au cours de l'ionisation Penning ont donc une distribution complémentaire de la distribution en énergie interne de l'ion  $T^{**}$ . Théoriquement, l'énergie cinétique des électrons peut varier d'un minimum de 0 eV, à un maximum égal à la différence entre l'énergie du métastable et l'énergie d'ionisation du tampon :

$$(II-11) \quad E_{\text{Cinétique}}(e^-) [0 \text{ eV}; E(A^*) - IE(T) \text{ eV}]$$

La littérature<sup>47,55,188,240</sup> indique que la distribution en énergie cinétique des électrons formés par ionisation Penning est plus complexe que ce que l'équation (II-11) est en mesure de décrire. L'énergie cinétique des électrons dépend de l'état d'excitation dans laquelle l'ion est formé, et de la capacité de la molécule ioniser à dissiper sur l'ensemble de ses oscillateurs l'énergie échangée au cours de la collision  $A^*-T$ . Dans le cas d'ionisation Penning d'atome, la distribution en énergie cinétique des électrons libérés au cours de l'ionisation Penning est discrète, et correspond aux différents états excités électroniquement que l'atome peut atteindre. Il n'est pas évident que l'énergie cinétique de 0 eV soit atteinte. Elle tend vers une distribution continue pour des molécules polyatomiques<sup>48</sup>, car l'ion de la molécule polyatomique formé peut être dans des états excités électroniques, vibrationnels, ou encore rotationnels.

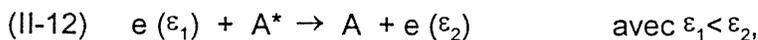
Selon notre approche A, un choix judicieux du couple gaz métastable – gaz tampon pourrait être de première importance, car théoriquement il permettrait de conduire à un contrôle de l'énergie cinétique des électrons libérés. En effet, plus l'énergie d'ionisation de la molécule tampon sera proche de l'énergie du métastable, plus l'électron libéré sera de faible en énergie cinétique et susceptible de donner lieu à une réaction de capture électronique résonnante. En contrôlant le tandem gaz tampon- gaz de décharge, la gamme d'énergie cinétique des électrons disponibles pour la formation des ions négatifs n'est pas aléatoire mais déterminée, et par conséquent devrait orienter le type de capture électronique obtenue (capture d'électrons résonnante, dissociative, ou encore formation de paire d'ions), et induire

le cas échéant la formation d'un anion radical stable.

De cette manière, les agents ionisants de la source MAB en mode positif ( atomes ou molécules excités dans un état métastable) comme en mode négatif (électrons dont l'énergie cinétique serait contrôlée par le choix du tandem gaz de décharge-gaz-tampon) auraient une énergie précise qui permettrait de contrôler les échanges d'énergie, qui ont lieu au cours de la fragmentation. Nous devons rigoureusement être en mesure de contrôler l'énergie cinétique des électrons libérés lors de l'ionisation Penning.

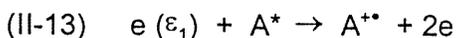
Notre approche de base ici, ne tient compte que du principe de l'ionisation Penning du tampon qui, théoriquement, est en mesure de produire des électrons de faible énergie cinétique, et ne tient compte d'aucun phénomène annexe. Il est cependant important de se demander si la densité des électrons, produits au cours de l'ionisation Penning des molécules tampon, sera suffisante pour entraîner une réaction de capture électronique efficace. Cet électron est en effet en mesure de s'engager dans des voies de réactions autres que celle de la capture électronique :

- réactions de désactivation des atomes métastables par collisions inélastiques

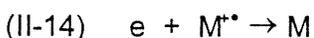


$\varepsilon_i$  : énergie cinétique des électrons

- réaction d'ionisation des atomes métastables



- de neutralisation d'ions positifs



Les données recueillies dans la littérature indiquent par exemple que la réaction de désactivation des atomes métastables par collisions inélastiques électroniques est en compétition avec la réaction de capture électronique (les constantes de vitesse de ces deux réactions sont dans le même ordre d'idée<sup>74</sup> ( $10^{-6}$ - $10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) alors que la réaction neutralisation d'ions positifs<sup>205</sup> a une constante d'environ  $10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , et est par conséquent moins rapide que la réaction de capture électronique. Si théoriquement la réaction de capture électronique reste la plus favorisée, il n'est pas à priori d'un point de vue pratique, possible de savoir si

elle est la plus efficace, les autres réactions pouvant être prépondérantes par rapport à la réaction de capture électronique. Il est donc très difficile de savoir si notre approche A est réalisable, et si elle conduira à la formation d'ions négatifs de manière efficace. Seule l'expérience nous permettra de conclure.

Parallèlement à l'approche A, nous avons développé une deuxième approche concernant la formation d'ions négatifs. La deuxième situation que nous avons envisagée, consiste à développer une solution où les électrons qui peuvent donner lieu à une réaction de capture électronique ont une origine différente de l'ionisation Penning du tampon. On a imaginé une situation où les électrons de la décharge seraient en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation et devenir ainsi responsables de la formation des ions négatifs.

### **II.2.2. Formation des ions négatifs par capture d'électrons qui proviennent de la décharge**

Le deuxième moyen que nous envisageons pour produire des ions négatifs avec la source MAB est en effet d'utiliser les électrons de la décharge, de les acheminer dans le volume d'ionisation afin de pouvoir les utiliser comme agents ionisants. Dans ce but, le potentiel imposé sur le déflecteur sera donc maintenu aux alentours de 0V afin de permettre aux électrons issus de la décharge de pénétrer dans le volume d'ionisation. Pourquoi avoir eu l'idée d'utiliser ces électrons?

La formation d'ions en général se fait avec un maximum d'efficacité lorsque l'agent ionisant n'est pas en quantité limitée. Nous rappellerons ici que le courant de décharge est de l'ordre de 10mA, et que même si la totalité de ce courant ne pénètre pas dans le volume d'ionisation, la quantité d'électrons issus de la décharge en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation reste importante. Nous faisons d'autre part remarquer ici que les  $10^{15}$  atomes métastables par stéradian et par seconde issus de la décharge qui entrent dans le volume d'ionisation correspondent à un courant électronique de l'ordre de quelques centaines de nanoampères. Par conséquent, si tous les atomes métastables sont en mesure de collisionner avec une molécule, nous pouvons espérer recueillir un courant électronique de cette ordre,

quelques centaines de nanoampères. Ce courant d'électrons est faible comparé à celui qui constitue le courant de décharge.

Le deuxième raisonnement qui a été important dans la volonté d'utiliser les électrons issus de la décharge de faible énergie cinétique. La décharge qui est utilisée dans le canon MAB est une décharge lumineuse constituée d'une partie haute pression (50 Torr), dans la région de la cathode, et une région basse pression ( $10^{-1}$  Torr). L'énergie cinétique des électrons de la décharge est comprise entre 0 et 350 eV au maximum, car la différence de potentiel qui existe entre l'anode et la cathode est en moyenne de  $-350$  V. L'énergie cinétique moyenne reste cependant inférieure à 350 eV, car il existe une zone haute pression où les électrons par collisions avec les molécules du gaz de décharge, voient leur énergie cinétique diminuée. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est difficile d'avoir des renseignements précis sur la distribution en énergie cinétique des électrons de la décharge en couronne que nous utilisons. Nous pouvons donner comme indication que dans une décharge de type lumineuse ayant comme pression environ 2-50 Torr et une intensité de courant de 10-20 mA, il existe trois types d'électrons<sup>155</sup> :

- les électrons primaires ont une énergie cinétique supérieure à 20 eV, leur densité est de  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ .
- les électrons secondaires ont une énergie cinétique comprise entre 2-10 eV, la densité de ces derniers varie entre  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  et  $10^8 \text{ cm}^{-3}$ .
- les électrons tertiaires sont des électrons primaires ou secondaires ayant subi des collisions et dont l'énergie cinétique varie entre 0,05 et 0,6 eV. Leur densité est comprise entre  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Cette distribution en énergie cinétique des électrons peut varier suivant le type de décharge. Cette distribution type nous donne un ordre d'idée sur la distribution en énergie cinétique des électrons de la décharge en couronne utilisée dans le canon MAB, les conditions d'utilisation de la source MAB (régime de pression, de courant) étant dans le même ordre d'idée.

Le potentiel du déflecteur que l'on maintenait jusqu'à présent à une valeur inférieure à  $-400$  V par rapport à l'anode, augmente à une valeur proche de 0 V. De cette manière, nous espérons que les électrons issus de la décharge pénétreront

massivement dans le volume d'ionisation.

Dans un tel contexte, il est alors important de se demander, si la formation des ions négatifs est efficace, et si elle découle bien de l'entrée des électrons de la décharge dans le volume d'ionisation. La présence d'un gaz tampon pourrait alors avoir une influence sur l'efficacité de formation des ions négatifs (thermalisation et stabilisation des ions négatifs), sur les phénomènes de source (réactions secondaires). Il est alors bien évident que cette situation se rapprocherait des conditions d'ionisation de capture électronique. Il sera important de mener un parallèle entre la capture électronique en conditions d'ionisation chimique et la situation où l'on utilise la source MAB avec le déflecteur à 0V.

Nous allons donc étudier les deux approches: A et B concernant la formation des ions négatifs avec la source MAB. Ces deux approches sont fondées sur une réaction de capture d'électrons ayant des origines différentes. Dans le cas de l'approche A, les électrons devraient provenir uniquement de l'ionisation Penning d'un gaz tampon, le potentiel imposé sur le déflecteur est d'au moins  $-400V$ . L'énergie cinétique des électrons dépendra alors de la différence qui existe entre l'énergie d'excitation des molécules A du gaz de décharge et de l'énergie d'ionisation. Dans le cas de l'approche B, les électrons proviendraient afin de savoir premièrement si ils ont une réalité dans un contexte expérimental. Ensuite nous vérifierons le bien fondé de chacune de ces approches.

## CHAPITRE III

## CHAPITRE III MATÉRIELS ET METHODES

Dans cette partie, nous décrivons toute l'instrumentation ainsi que les produits qui nous ont permis de mener à bien nos travaux.

### III.1. SPECTROMÈTRE DE MASSE À SECTEURS

Toutes les expériences ont été menées avec un spectromètre de masse hybride, l'AutoSpec-Q (VG Analytical, Manchester, Angleterre).

#### III.1.1. Description du spectromètre de masse

Le spectromètre de masse AutoSpec-Q est constitué de deux secteurs électriques, d'un secteur magnétique, et d'un analyseur quadripolaire suivant la configuration EBEqQ, figure III-1. Le quadripôle n'a pas été utilisé dans les études que nous avons menées car nous étions plus intéressés à interpréter les phénomènes qui ont lieu en source plutôt que de caractériser les molécules à analyser dont nous connaissions parfaitement la structure. Nous ferons remarquer qu'il est possible d'atteindre le mode de la MS/MS car l'instrument est doté de trois cellules de collision. Une première cellule de collision est située entre la sortie de la source et le premier secteur électronique, elle est utilisée dans le but d'étudier les ions instables formés dans le volume d'ionisation par des spectres MIKES. Dans la deuxième cellule de collision haut voltage, qui se trouve placée entre le secteur magnétique et le deuxième secteur électrique, et la troisième cellule de collision quadripolaire bas voltage, qui est située entre le deuxième secteur électrique et le quadripôle, il est possible d'introduire un gaz afin de permettre la dissociation des ions sélectionnés préalablement.

Deux détecteurs, des multiplicateurs d'électrons permettent la détection des ions à la sortie du deuxième secteur électrique et après le quadripôle.

L'enceinte d'ionisation est maintenue à un vide qui varie entre  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  mbar par l'intermédiaire d'une pompe à diffusion de capacité de pompage de  $1000 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le reste de l'instrument est pompé par trois pompes à diffusion de  $180 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  et un

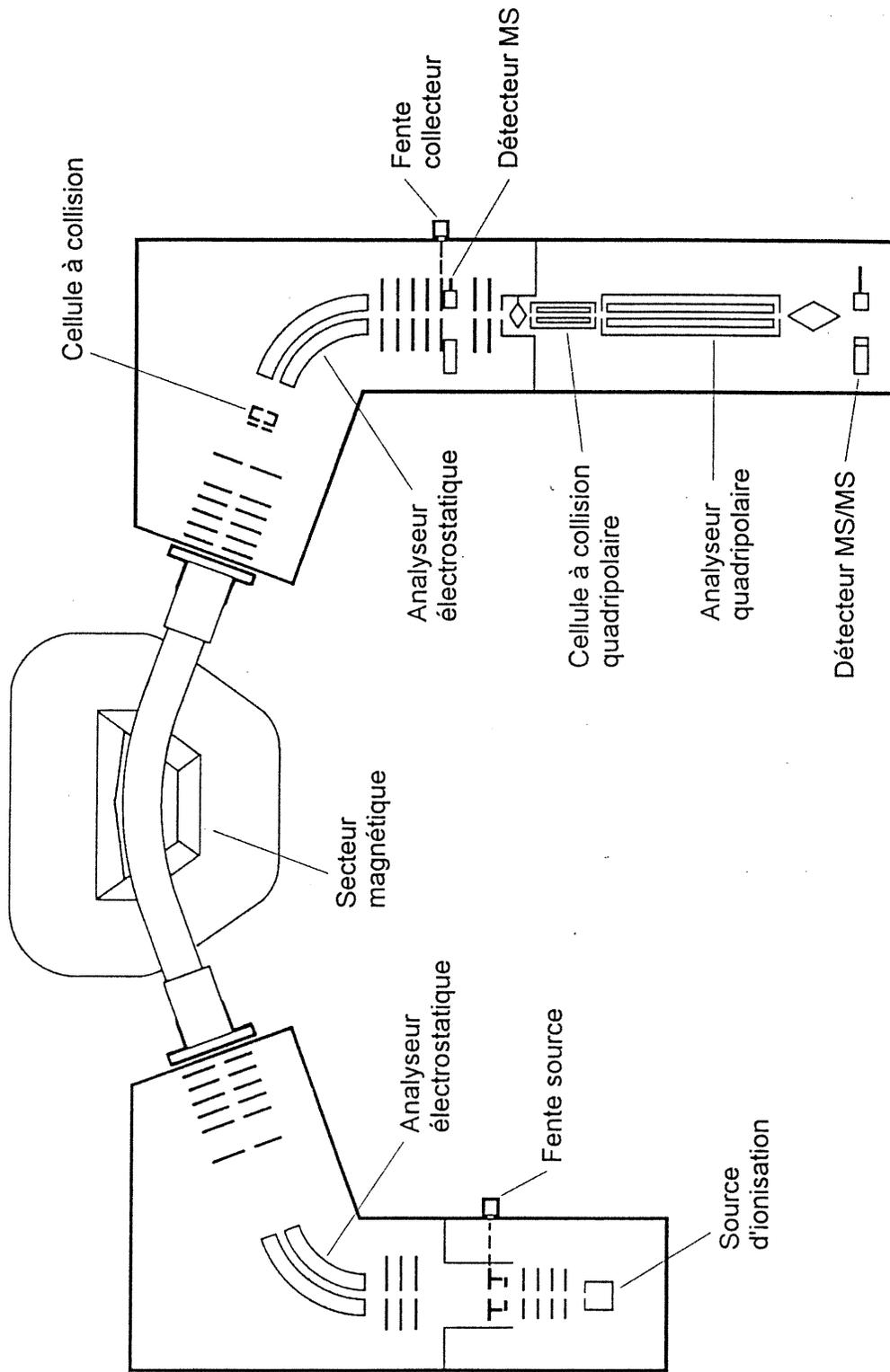


Figure III-1 Schéma du spectromètre de masse

vide de  $10^{-7}$  est ainsi maintenu.

### III.1.2. Type de balayages utilisés au cours de l'enregistrement des données

Deux types de balayage ont été utilisés dans le cadre de nos travaux. Le premier est un balayage conventionnel. Il a été réalisé sur une gamme de masse allant de 40 à 500 unités de masse une vitesse de 10 secondes par décade. Les spectres de masse ont été enregistrés avec une résolution de 1000 à 10% de la hauteur du pic pour deux pics de même intensité absolue.

Le deuxième type de balayage envisagé est un balayage de voltage d'accélération. Le pic de l'analyte est positionné entre deux références distantes de moins 10% de la masse de l'ion envisagé. Un tel type de balayage permet d'atteindre la masse exacte de l'ion. Une résolution de 3000 a été suffisante ici pour déterminer les masses exactes des ions envisagés.

### III.1.3. La calibration de l'instrument

La calibration de l'instrument a été réalisée à l'aide d'un mélange de produits que nous avons nous-même réalisé. Il est constitué du nitrobenzène, du 1-4 bromonitrobenzène, para chloranyle et du 1-6 dibromo octofluoro biphényle. Le fichier de calibration s'étend sur une gamme de masse de 46 à 454.

Tableau III-1 Ions présents dans le fichier de calibration

Nature de l'ion	Masse de l'ion envisagé
$\text{NO}_2^-$	45,993
$\text{Br}^-$	78,918
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$	123,032
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$	200,942
$\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2^-$	243,865
$\text{C}_{12}\text{BrF}_8^-$	374,906
$\text{C}_{12}\text{Br}_2\text{F}_8^-$	453,824

Le composé nitrobenzène est introduit par le réservoir alors que les autres composés sont introduits dans le volume d'ionisation par la sonde solide.

### III.2. SOURCE MAB

Comme nous l'avons précisé au chapitre I, la source d'ionisation MAB est constituée d'une décharge en couronne où sont formés les atomes métastables, suivie d'un volume d'ionisation, figure III-1. Il existe entre le volume d'ionisation et la source externe, une plaque sur laquelle on impose un potentiel négatif par rapport à l'anode qui permet de repousser les électrons au niveau de la décharge en couronne et d'attirer les espèces positives du gaz de décharge. L'utilisation d'une source externe permet d'isoler le processus de formation de métastables du processus d'ionisation des molécules. Nous donnons la configuration de la source MAB dans sur laquelle nous avons travaillé en mode négatif tout au long du chapitre V. Le chapitre IV de ce mémoire présentera le cheminement que nous avons suivi pour en venir à cette configuration.

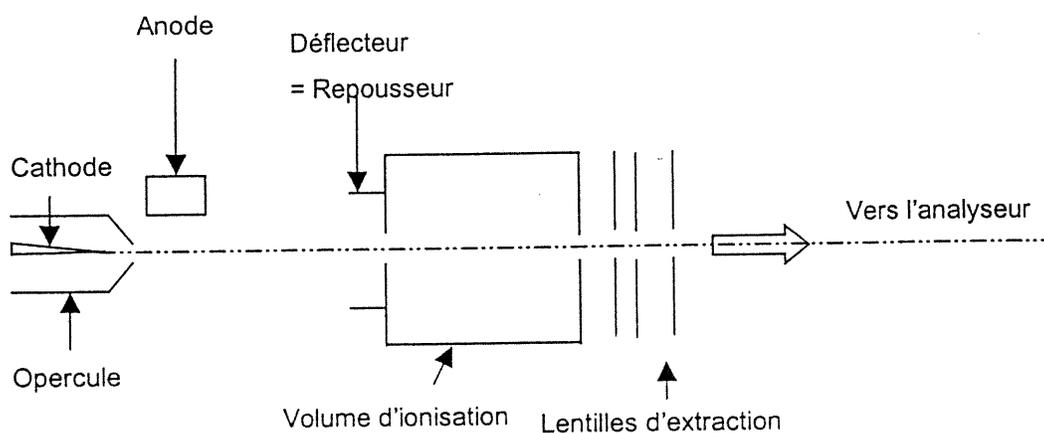


Figure III-2 La source MAB

Le déflecteur permet de repousser les électrons et d'attirer les espèces positives de la décharge. La décharge en couronne est constituée d'une cathode en forme de pointe séparée de l'anode coaxiale par un opercule. L'utilisation d'un

opercule est double : il permet d'une part de former une zone haute pression du côté de la cathode, il règne une pression d'environ 50mbar, et d'autre part d'aboutir à la formation d'un jet supersonique. Au laboratoire<sup>50,89</sup>, la densité d'espèces excitées dans un état métastable acheminées jusqu'au volume d'ionisation a été mesurée. Elle est d'environ  $10^{15}$  métastables par stéradian et seconde. Les entités qui constituent le jet supersonique pénètrent dans le volume d'ionisation avec une vitesse qui fluctue autour de  $1000 \text{ m.s}^{-1}$  dépendamment de la géométrie de la décharge, du régime de pression et de la nature du gaz de décharge<sup>86</sup>. Elle fonctionne pour un régime d'intensité de quelques milliampères (8-15mA) et pour une gamme de pression à l'intérieure de la zone cathodique d'un 50 Torr. Elle produit des espèces excitées dans des états  $^3S_1 - ^1S_0$  ou encore  $^3P_2 - ^3P_0$  pour les gaz nobles. Les rapports de population excitée  $^3S_1/^1S_0$  ou encore  $^3P_2/^3P_0$  dépendent du type de gaz noble<sup>89</sup>. Ils sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-2 Proportion de formation des espèces excitées des gaz nobles dans une décharge en couronne

Gaz	Etat d'excitation	Energie (eV)	Population ( $^3S_0/^1S_1$ ) ou ( $^3P_0/^3P_2$ )
He	$2^3S_1$	19.82	1/9- 1/10 <sup>187</sup>
	$2^1S_0$	20.61	
Ne	$3^3P_2$	16.62	1/5 <sup>204</sup>
	$3^3P_0$	16.72	
Ar	$4^3P_2$	11.55	1/6 <sup>204</sup>
	$4^3P_0$	11.72	
Kr	$5^3P_2$	9.92	1/10 <sup>204</sup>
	$5^3P_0$	10.56	
Xe	$6^3P_2$	8.32	1/35 <sup>89</sup>
	$6^3P_0$	9.45	

Le volume d'ionisation est le même que celui d'une source à impact électronique, il est de  $0,8 \text{ cm}^3$ . Nous précisons que les études en mode négatif ont été menées avec comme fente de sortie une fente d'ionisation CI et non avec une fente classique MAB pour permettre une pressurisation de la source et augmenter le

temps de résidence des molécules et des électrons dans le volume d'ionisation. Le rapport de surface de ces deux fentes est 53.

### **III.3. PRODUITS UTILISÉS**

#### **III.3.1. Les différents types de produits**

L'ensemble des composés qui a été utilisé dans cette étude, a été acheté à la compagnie Aldrich (Milwaukee, WI). Les explosifs ont été fournis par la compagnie Radian International (Austin, TX) par l'intermédiaire du laboratoire de sciences judiciaires et de médecine légale avant que le Centre Régional de Spectrométrie de masse ne soit accrédité.

Les gaz de décharge ont été commandés auprès de la compagnie Liquid Carbonic (Gainesville, FL). Leur qualité est de type de recherche, leur pureté est supérieure ou égale à 99,99%.

#### **III.3.2. Système d'introduction**

Les molécules à analyser sont acheminées dans le volume d'ionisation suivant trois modes d'introduction. Le premier est un réservoir chauffé dont la température est maintenue à 150°C relié à la source d'ionisation de l'instrument par une interface chauffée à 100-150°C de manière à éviter la condensation des produits introduits dans le réservoir. Il est utilisé pour des composés volatils. Dans le cas de composés solides ou peu volatils, une canne d'introduction solide est employée. Elle peut être chauffée jusqu'à 600°C et permettre ainsi la désorption dans le volume d'ionisation de composés non volatils. Le dernier moyen d'introduction que nous aurons utilisé est le chromatographe gazeux. Le chromatographe gazeux est un GC 5890, Hewlett Packard, Avondale, PN. Il est muni d'une colonne DB-5 de 30 mètres, de diamètre interne de 250 µm.

Les molécules tampon que nous avons utilisées, sont sous forme gazeuse ou liquide à température ambiante. Les molécules tampon sous forme gazeuse sont introduites en source par l'intermédiaire de la valve d'ionisation chimique. Le débit

du gaz tampon introduit dans la source est alors constant et permet de réguler correctement la pression qui règne dans le volume d'ionisation. En opposition, les molécules tampon comme le diéthylamine, le xylène, le nitrobenzène sont liquides à température ambiante. Il a donc fallu mettre au point un système d'introduction autre que celui utilisé précédemment. Nous avons donc mis au point le montage suivant.

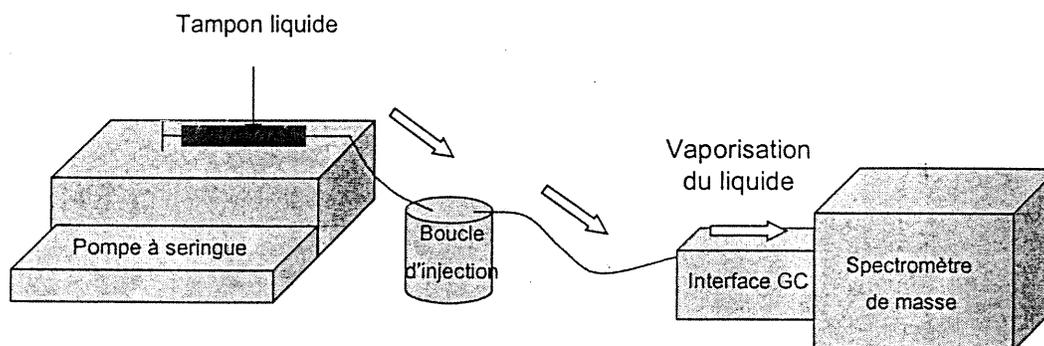


Figure III-3 Montage qui permet l'introduction des molécules tampon dans le volume d'ionisation

Le liquide à introduire est contenu dans une seringue Hamilton, qui est elle-même reliée à une pompe HPLC, Phoenix. Cette pompe est une pompe à piston qui permet de maintenir constant des débits. La seringue est également reliée à une boucle d'injection elle-même reliée à un capillaire de verre de diamètre interne  $\mu\text{m}$ . Le capillaire de verre, avant de pénétrer dans le volume d'ionisation passe au travers de l'interface GC. Ce montage permet à l'utilisateur de réguler la température du capillaire, entre 150 et 250°C, afin de vaporiser le liquide qui pénètre alors sous forme gazeuse dans le volume d'ionisation. Le débit des liquides varie entre 0,75 et 5  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Nous noterons ici que le contrôle de la pression en source dans de telles conditions expérimentales n'est pas aisé, le tampon est en fait mal vaporisé dans l'interface GC et il est très difficile de pouvoir stabiliser le débit du tampon dans la source. C'est pour cette raison que nous préférons travailler avec des tampons sous forme gazeuse, et que rapidement dans nos expériences, nous avons abandonné les tampons sous forme liquide.

## CHAPITRE IV

## CHAPITRE IV L'OPTIMISATION DE LA SOURCE

La source MAB, dans sa configuration initiale, avait été conçue pour fonctionner en mode positif. Il était donc logique de se questionner sur le bien fondé de cette configuration. Les premières expériences réalisées en mode négatif ont démontré que l'obtention d'un courant négatif était possible mais restait tout aussi non reproductible qu'aléatoire. L'intensité du signal était alors très faible soulignant le fait que la capture électronique était très peu efficace. Les causes dues à ce comportement devaient alors être trouvées pour que nous puissions aller de l'avant dans l'étude du mode négatif. Il a donc fallu se poser un certain nombre de questions sur le montage de l'ensemble canon MAB- volume d'ionisation :

- A quoi est dû le manque de reproductibilité de la source MAB en mode négatif ? Est-ce un problème d'ordre chimique ?
- La configuration de la source est-elle idéale ou du moins satisfaisante pour former des ions négatifs suivant les approches formulées dans le chapitre précédent ?
- Si la configuration de la source initiale n'est pas satisfaisante, quelles sont les modifications qui seront nécessaires pour aboutir à la configuration la plus acceptable afin que les modes positif et négatif puissent être utilisés simultanément avec le plus d'efficacité possible ? Par efficacité ici, nous entendons efficacité de formation des ions ainsi que transmission et extraction des ions issus du volume d'ionisation.

Très rapidement, nous avons pensé que ce problème ne pouvait être d'ordre chimique, mais était lié à la configuration même de la source, et plus particulièrement au potentiel imposé sur le déflecteur. Pour conforter ces intuitions, deux démarches ont été entreprises. La première démarche consiste, par l'intermédiaire du programme de simulation SIMION 4.0 PC(EG&G Idaho Inc., Idaho Falls, ID), à analyser la situation relative au montage initial et de tenter de déceler les problèmes liés à ce montage. Il est toutefois à noter qu'il est difficile avec la version 4.0 de ce logiciel de reproduire les conditions réelles exactes de la source. Les paramètres comme la pression de la source, les effets de charges d'espace des ions ne sont pas pris en compte. Les simulations sont effectuées dans le but de

donner des indications. Une fois cette analyse réalisée, il est alors possible d'envisager différentes solutions pour résoudre la problématique rencontrée. Cette démarche est ensuite complétée par une démarche expérimentale, qui consiste à vérifier si toutes les informations recueillies au travers des différentes simulations, sont en corrélation avec la réalité des phénomènes qui ont lieu en source, et si d'autres phénomènes parasites n'existent pas. De par l'analyse des résultats expérimentaux obtenus, nous serons finalement en mesure de choisir la meilleure configuration de source, que cela soit pour des analyses menées en mode positif ou négatif.

#### **IV.1. ETUDE DE LA SOURCE MAB PAR SIMULATIONS SIMION**

Initialement créé en 1977 par McGilvery D.C. à l'Université de Latrobe en Australie, le programme de simulation SIMION s'est implanté graduellement dans le domaine de la chimie et de la spectrométrie de masse. Dahl et al.<sup>70</sup> grâce aux nouvelles avancées informatiques, ont été en mesure de mettre en place un programme avec interface graphique, simplifiant et démocratisant ainsi l'utilisation du programme.

Le programme SIMION est un programme qui permet d'analyser l'influence de champs électriques et magnétiques sur les trajectoires d'ions ainsi que l'énergie cinétique de particules chargées. Il peut être appliqué en spectrométrie de masse, à un nombre important et varié de champs d'investigation : optimisation de la géométrie de la source ou de lentilles servant à guider des ions<sup>157</sup>, effet de l'amplitude de la radiofréquence d'un quadripôle ou d'une trappe sur la trajectoire des ions, optimisation des conditions d'injection des ions formés dans une source externe<sup>81</sup>. Une fois la géométrie du système étudié mise en place, les conditions expérimentales et les paramètres de la simulation peuvent être très rapidement modifiées par l'utilisateur du programme. Nous avons donc utilisé le programme SIMION 4.0 pour étudier le montage initial.

### **IV.1.1. Problèmes liés au montage initial**

Nous présentons la figure IV-1 qui schématise la source MAB dans son montage initial.

Il est important ici de rappeler que lorsque l'on parle dans la suite du texte de déflecteur à  $-500\text{V}$ , cela signifie que le potentiel imposé sur le déflecteur est inférieur de  $500\text{V}$  à celui imposé sur l'anode de la décharge. La tension appliquée sur le déflecteur est donc toujours inférieure au potentiel imposé sur l'anode, que l'on travaille en mode positif ou en mode négatif. Un tel potentiel est imposé pour éviter que les espèces chargées de la décharge ne pénètrent pas dans le volume d'ionisation.

La configuration du montage avec laquelle nous avons commencé à travailler, est réalisée de façon telle que l'anode et le bloc source sont connectés physiquement. Une telle connection permet à la décharge d'être référencée au potentiel de la source. Sur toutes les simulations présentées, seront indiquées les différentes valeurs de potentiels imposées sur les différentes lentilles du montage qui correspondent à la réalité expérimentale ou idéale.

#### **IV.1.1.1. Mode positif**

Nous nous sommes d'abord intéressés aux lignes de champs engendrées par les potentiels présents dans le montage dans deux conditions différentes. Le potentiel du repousseur d'ions est fixé ici pour ces deux premières simulations à  $8010\text{V}$ . Le potentiel imposé sur le déflecteur est tour à tour  $8000\text{V}$  et  $7500\text{V}$  alors que le potentiel de la source et du déflecteur sont similaires et égaux à  $8000\text{V}$ . Le déflecteur est ainsi inférieur de  $-500\text{V}$  au potentiel de source, figure IV-2.

La simulation où la tension du déflecteur est égale à  $8000\text{V}$  sert de référence. Les lignes de champs issues du potentiel imposé sur le déflecteur ne pénètrent pas d'une part dans le volume d'ionisation, et d'autre part sont parallèles entre elles. Le repousseur d'ions est donc en mesure de remplir pleinement son rôle, c'est-à-dire de

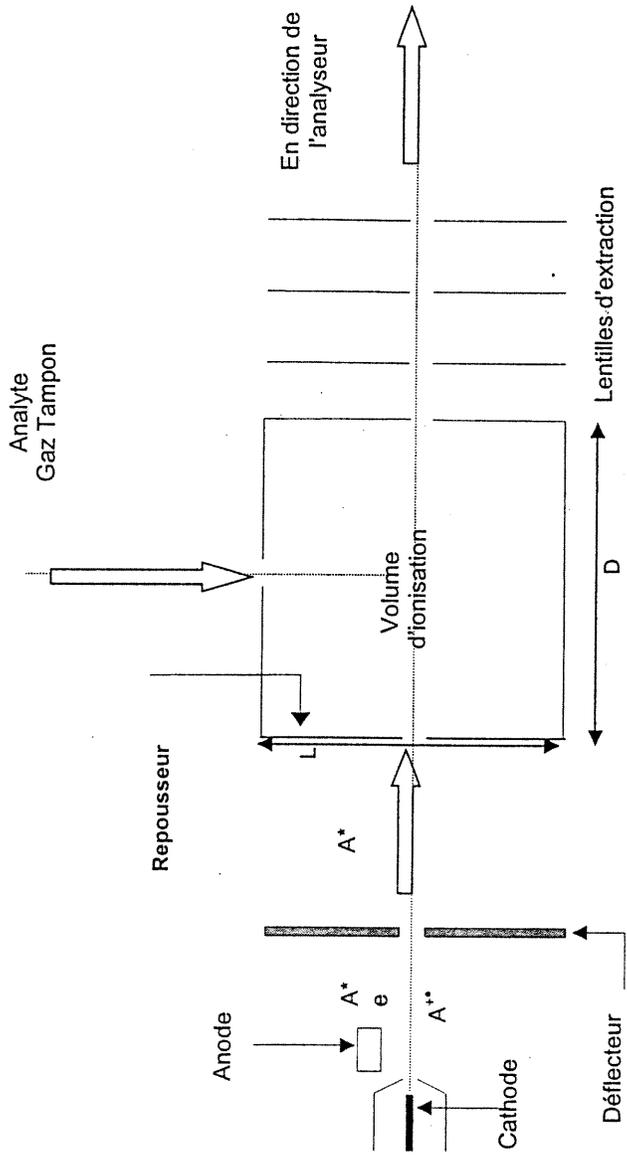


Figure IV.1 Schéma initial de source MAB

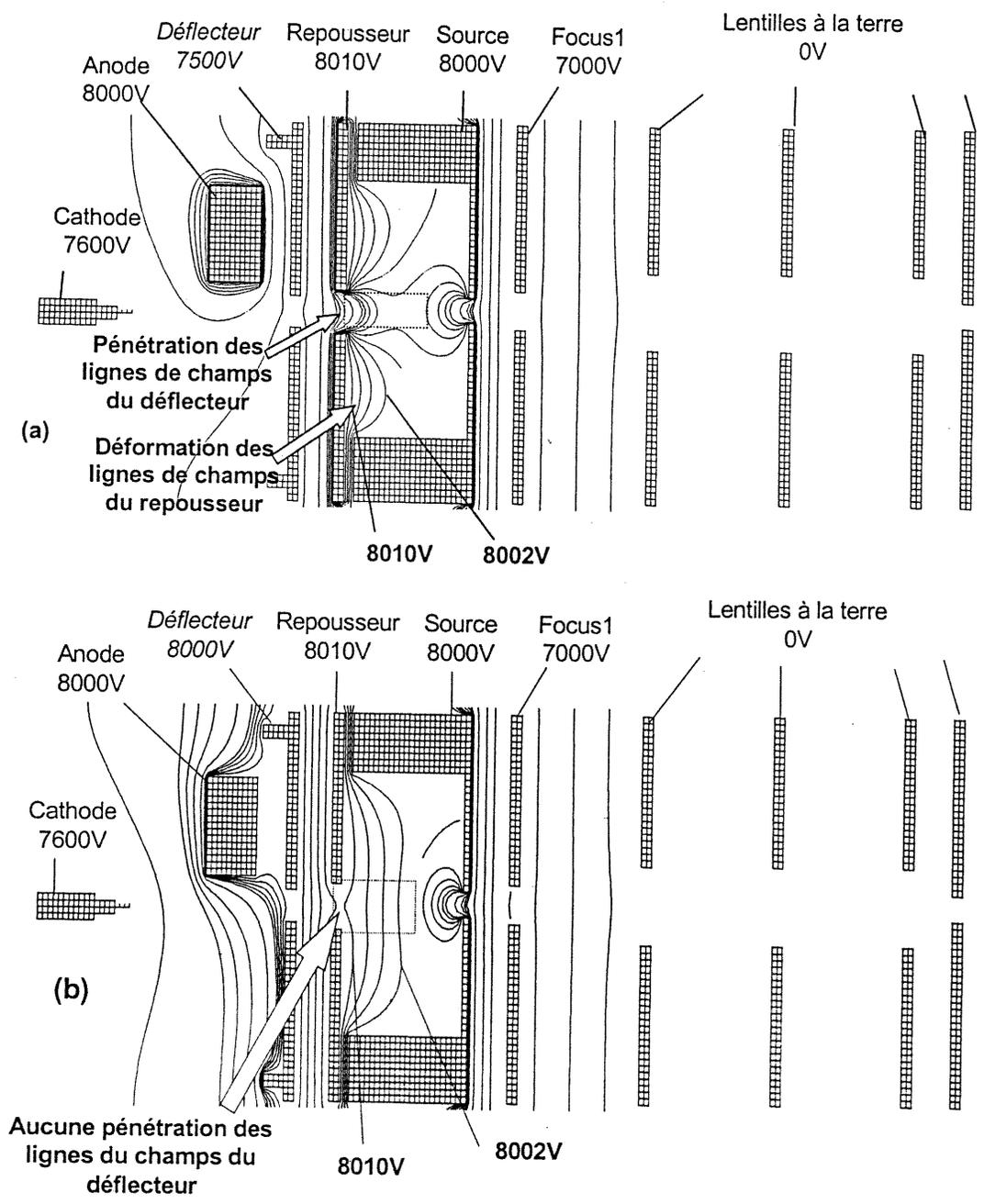


Figure IV-2 Lignes de champs relatives aux potentiels imposés sur les différentes lentilles du montage initial, (a)  $V_{\text{Déflecteur}} = 7500\text{V}$  (b)  $V_{\text{Déflecteur}} = 8000\text{V}$

repousser les ions formés dans le volume d'ionisation vers la fente de sortie de manière à ce que ces derniers puissent être extraits du volume d'ionisation par la lentille d'extraction, le *focus 1*.

Dans le cas où le potentiel du déflecteur est fixé à 7500V, situation réelle dans laquelle l'utilisateur de la source MAB travaille, soit -500V par rapport à l'anode, la simulation indique clairement que :

- Les lignes de champs relatifs au potentiel du déflecteur pénètrent sur plus d'un tiers du volume d'ionisation de la source. Nous remarquons que la pénétration de la lentille d'extraction, *focus 1* est similaire à la pénétration des lignes de champs du déflecteur.
- La pénétration des lignes de champs imposés sur le déflecteur entraîne une déformation de toutes les lignes de champs du repousseur d'ions (8000 à 8010V).
- Pour une meilleure efficacité, les lignes de champs du repousseur devaient être parallèles entre elles, mais elles sont en fait carrément coupées au niveau de l'orifice d'entrée des atomes métastables, et ont ainsi des formes elliptiques de part et d'autre du trou du repousseur.

Le faisceau d'atomes métastables, responsable de l'ionisation des analytes, traverse le volume d'ionisation de la source sur tout son axe (D), formant ainsi les ions sur toute la longueur D de la source. Il est bien évident que nous sommes intéressés à extraire les ions sur l'ensemble du chemin du faisceau d'atomes métastables, contrairement à une source d'impact électronique où l'on extrait essentiellement les ions formés devant la fente de sortie de la source. Cette différence notable de configuration de source a pour conséquence dans le cas de la source MAB, que l'extraction des ions est d'autant plus efficace qu'elle est réalisée sur un angle solide maximum. Or nous venons de voir qu'appliquer un potentiel de 7500V sur le déflecteur est synonyme d'engendrer une pénétration de champs négatifs dans le volume d'ionisation qui déforme toutes les lignes de champs issus du repousseur d'ions.

En mode positif, cette pénétration a donc d'importantes répercussions sur

l'extraction des ions. Pour un déflecteur de 7500V, les ions positifs formés dans le volume où le potentiel du déflecteur pénètre, sont attirés par le déflecteur. La déformation des lignes de champs du repousseur d'ions est telle que l'on observe une défocalisation des ions. Le volume d'ions extraits dans le cas où le déflecteur est égal 7500V est plus petit que lorsque le déflecteur est égal à 8000V, figure IV-3.

Il est également important de remarquer le rôle du repousseur d'ions par rapport à la pénétration des lignes de champs du déflecteur d'ions. D'autres simulations, que nous ne présenterons pas, ont clairement montré que le potentiel imposé sur le repousseur d'ions est en mesure de contrer la pénétration des lignes de champs créées par le déflecteur. Plus le potentiel imposé sur le repousseur est grand, plus il est en mesure d'inhiber la pénétration des lignes de champs du déflecteur.

L'ensemble des simulations que nous venons de réaliser en mode positif, montre que le potentiel de 7500V imposé sur le déflecteur est nécessaire afin d'éviter que des espèces chargées de la décharge, ne pénètrent dans le volume d'ionisation et perturbent l'extraction des ions formés. Le repousseur d'ions peut, suivant le potentiel que nous appliquons, s'opposer dans une certaine mesure à la pénétration des lignes de champs du déflecteur.

Il est maintenant intéressant de revenir à notre soucis premier, le mode négatif et de voir quelles sont les conséquences qu'entraînent l'application d'un potentiel de -8500V sur le déflecteur alors que le potentiel de source est de -8000V.

#### **IV.1.1.2. Mode négatif**

Pour bien comprendre l'impact de l'application d'un déflecteur en mode négatif, deux simulations sont présentées ici. Un certain nombre de potentiels reste fixe : le potentiel imposé sur le déflecteur (-8500V), celui de l'anode et de la source (-8000V), le potentiel de la cathode (-8400V) et celui du *focus 1* (-7000V). Seule la valeur du repousseur d'ions change pour être tour à tour égale à -8000V et à -7990V. La deuxième simulation a été réalisée car cette valeur de potentiel, -7990V,

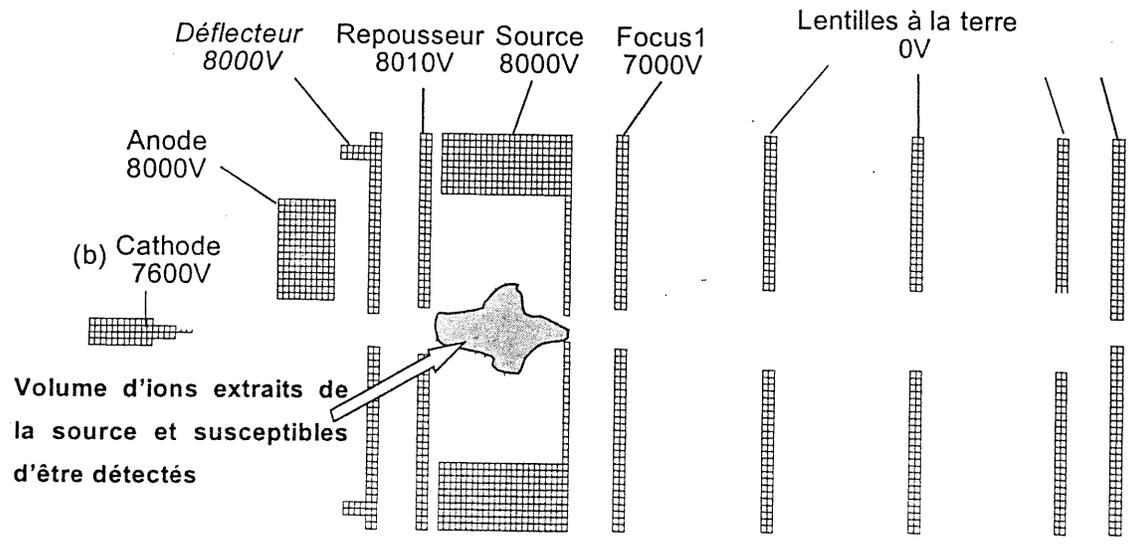
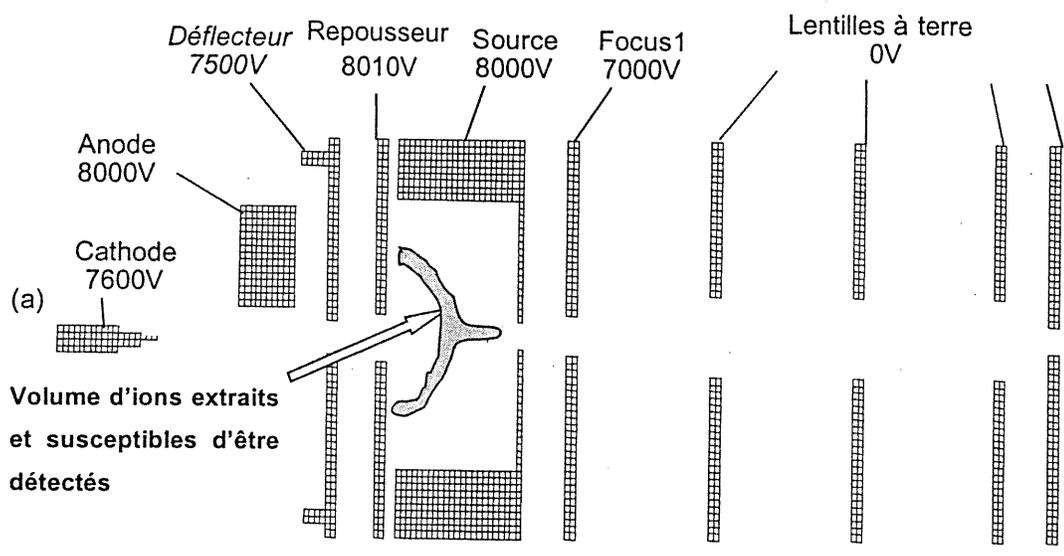


Figure IV-3 Extraction des ions positifs suivant le montage initial de la source MAB, (a)  $V_{\text{Déflecteur}} = 8000\text{V}$ , (b)  $V_{\text{Déflecteur}} = 7500\text{V}$

représentait le potentiel relevé lors de nos premières manipulations en mode négatif. Cette valeur incohérente ne représentait absolument pas ce que nous attendions comme valeur de repousseur d'ions. Nous rappellerons rapidement que la fonction d'un repousseur d'ions dans une source est d'aider l'extraction des ions formés dans le volume de source en les repoussant vers la fente de sortie. En mode négatif, le repousseur, pour pouvoir remplir son rôle, devrait logiquement avoir une valeur comprise entre -8000 et -8010V, négative par rapport au potentiel de la source. La valeur « exotique » de -7990V est expliquée par les simulations de la source. Ces deux simulations se trouvent sur la figure IV-4.

Le but d'appliquer un potentiel sur le repousseur d'ions de -8000V est de bien visualiser la pénétration des lignes de champs du potentiel imposé sur le déflecteur dans le volume d'ionisation, et de pouvoir établir un cas de référence qui nous permettra de mieux comprendre les incidences de la pénétration des lignes de champs du déflecteur. Lorsque le potentiel du repousseur est de -8000V, nous constatons que les lignes de champs issues du potentiel imposé sur le déflecteur, pénètrent la moitié de la longueur de la source d'ionisation, et sur plus du tiers de la hauteur de la source et pour des potentiels variants, les lignes de champs issues du déflecteur qui entrent dans le volume d'ionisation ont des valeurs de potentiels compris entre -8040V à -8000V. Il est d'ores et déjà visible que ces lignes de champs auront des incidences différentes sur le mode négatif et sur le mode positif. Ici la pénétration des lignes de champs du déflecteur est équivalente à la présence d'un repousseur d'ions dont la valeur serait de -40V par rapport au potentiel de source. Le potentiel de -7990V que nous avons observé expérimentalement est la première incidence notable de la pénétration des lignes de champs, le repousseur essaie de "lutter" contre le déflecteur qui perturbe toute l'extraction des ions.

En effet, lorsque nous simulons la situation que nous avons observée expérimentalement,  $V_{\text{Repousseur}} = -7990\text{V}$ , nous observons que la pénétration des lignes de champs du déflecteur diminue par rapport à précédemment. Les lignes de champs ne pénètrent plus que sur le tiers de la largeur de la source et moins profondément sur la longueur de la source. Prenons l'exemple de la ligne de champs de -8010V issue de potentiel imposé sur le déflecteur. Suivant la valeur du potentiel imposé sur le repousseur, la ligne de champs -8010V issue du potentiel

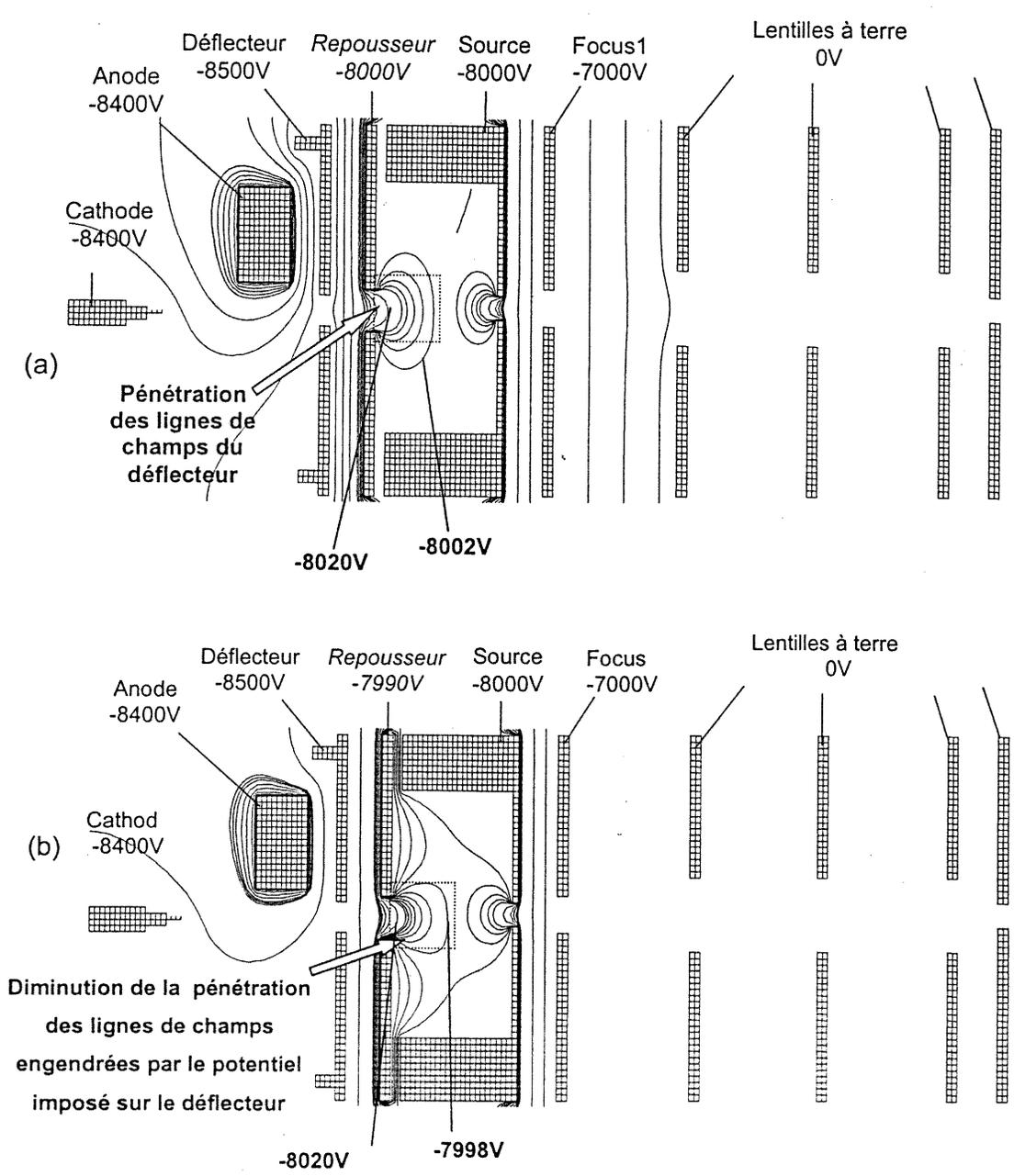


Figure IV-4 Lignes de champs relatives aux potentiels imposés sur les différentes lentilles du montage initial en mode négatif (a)  $V_{\text{Repousseur}} = -8000\text{V}$  (b)  $V_{\text{Repousseur}} = -7990\text{V}$

imposé sur le déflecteur pénètre plus ou moins profondément dans la source. Pour un potentiel de repousseur égal à  $-8000\text{V}$ , la ligne de champs  $-8010\text{V}$  atteint 25% de la longueur  $D$  de la source, alors que pour un repousseur d'ions égal à  $-7990\text{V}$ , cette même ligne de champs ne dépasse pas 12,5% de la longueur  $D$  de la source. Ces simulations sont donc une indication que la valeur « étrange » de potentiel appliqué sur le repousseur d'ions  $-7990\text{V}$  permet de s'opposer à la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation de la source. Pourquoi est-il si important en mode négatif de contrer la pénétration des lignes de champs du déflecteur à l'intérieur du volume d'ionisation ? Est-ce pour améliorer l'extraction comme nous l'avons vu pour le mode positif, la formation des ions est elle perturbée également par la pénétration des lignes de champs du déflecteur ?

Lorsque l'on étudie l'extraction des ions du volume d'ionisation par simulation, l'application d'un potentiel sur le repousseur d'ions de  $-8000\text{V}$  et de  $-7990\text{V}$ , figure IV-5, a un effet sur l'extraction des ions. Pour un potentiel de repousseur de  $-7990\text{V}$ , les simulations montrent que sur le premier tiers de la longueur de la source (premier tiers du volume de la source) les ions formés sont attirés par le repousseur d'ions et par conséquent non extraits efficacement. Sur le deuxième et le troisième tiers du volume, les ions formés dans le faisceau d'atomes métastables sont par contre extraits efficacement. Dans cette partie de la source, les ions ne sont plus confrontés ni à l'effet du repousseur d'ions, ni à l'effet de pénétration des lignes de champs du déflecteur.

Lorsque nous observons le volume extrait pour un potentiel de  $-8000\text{V}$ , nous constatons que la surface d'ions extraits est légèrement plus faible, car il est alors possible d'extraire des ions sur une plus petite longueur qui correspond à la plus grande pénétration des lignes de champs du déflecteur. Le potentiel de repousseur de  $-7990\text{V}$  permet de contrer la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation et d'extraire ainsi les ions dans la zone où le potentiel du déflecteur ne pénètre plus. Il est à noter que la valeur d'un potentiel de  $-7990\text{V}$  a pour autre conséquence d'attirer les ions négatifs formés dans le premier tiers du volume d'ionisation. La valeur du repousseur d'ions est un compromis entre plusieurs phénomènes. La pénétration des lignes de champs du déflecteur entraîne

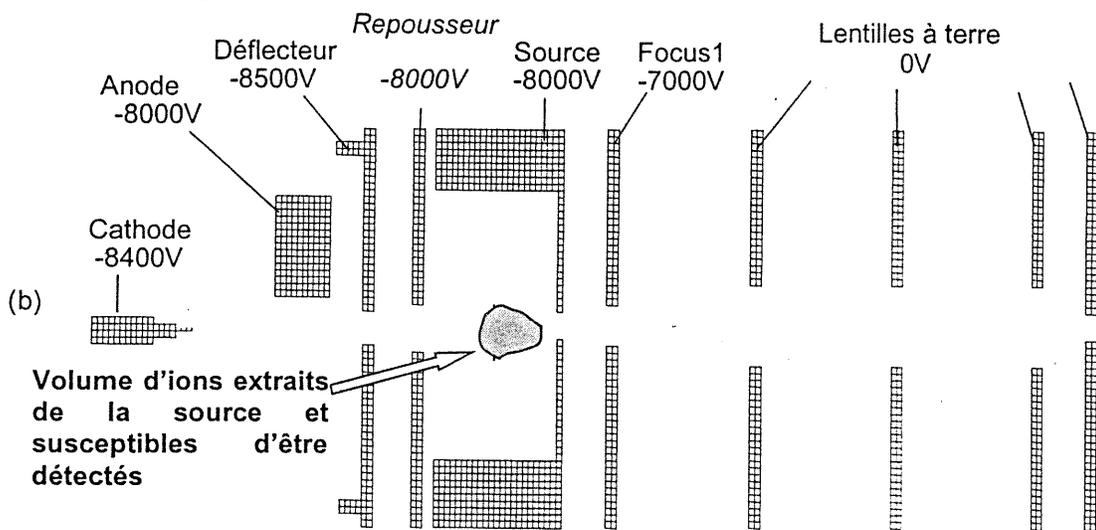
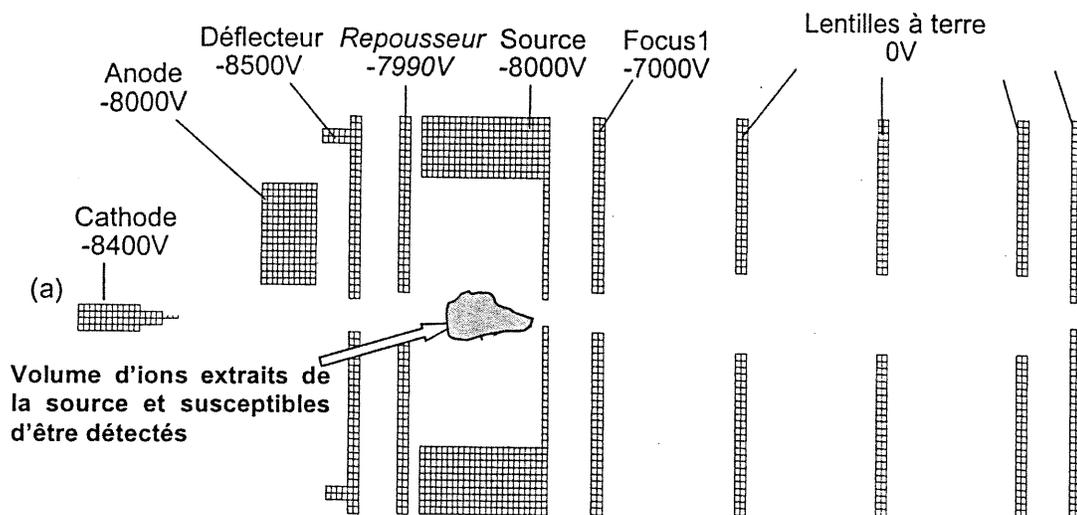


Figure IV-5 Extraction des ions négatifs suivant le montage initial de la source MAB (a)

$V_{\text{Repousseur}} = -7990\text{V}$ , (b)  $V_{\text{repousseur}} = -8000\text{V}$

des problèmes au niveau de l'extraction des ions, mais également au niveau de la même des ions.

La pénétration des lignes de champs du déflecteur en mode négatif ne joue pas uniquement sur l'extraction des ions, mais a des incidences sur la production des ions. Il est important de noter que l'agent ionisant, en mode négatif, est un électron, contrairement au mode positif où l'agent ionisant est une particule neutre métastable. Si l'atome métastable ne peut pas être perturbé par la présence d'un champ électrique, l'espèce chargée, l'électron, est perturbée par la présence d'un champ électrique. La pénétration des lignes de champs du déflecteur, en plus de perturber l'extraction d'une partie des ions formés dans le volume d'ionisation, a donc un effet sur l'agent ionisant lui-même. La perturbation peut avoir lieu à plusieurs niveaux : au niveau de l'énergie cinétique de l'électron, de son trajet dans le volume d'ionisation, et finalement au niveau de son temps de résidence.

Si le temps de résidence de l'électron diminue, figure IV-6, ce qui équivaut à une augmentation de l'énergie cinétique, ou encore si le trajet de l'électron est perturbé, la probabilité de rencontre entre l'électron et l'analyte diminue, et la probabilité de capture électronique devient faible. La section efficace de capture électronique est en effet maximum lorsque les électrons ont une énergie cinétique proche de 0 eV.

Or la pénétration des lignes de champs du déflecteur ( $V_{\text{défecteur}} = -8500\text{V}$ ) entraîne, sur plus du premier tiers du volume d'ionisation, la présence de lignes de champs dont la valeur varie de -7999V à -8060V. Ces lignes de champs sont en mesure de perturber le trajet des électrons responsables de la capture électronique, ainsi que leur temps de résidence dans le volume d'ionisation. Les simulations montrent que les électrons formés dans la zone de pénétration des lignes de champs du déflecteur par ionisation Penning du gaz tampon, sont désorganisés dans leur trajet, et que leur temps de résidence dans le volume d'ionisation est grandement diminué, figure IV-6. La variation du temps de résidence de l'électron dans le volume d'ionisation a un impact sur la probabilité de capture d'un électron par un analyte. Plus le temps est long, plus l'électron a de possibilités d'être capté par un analyte.

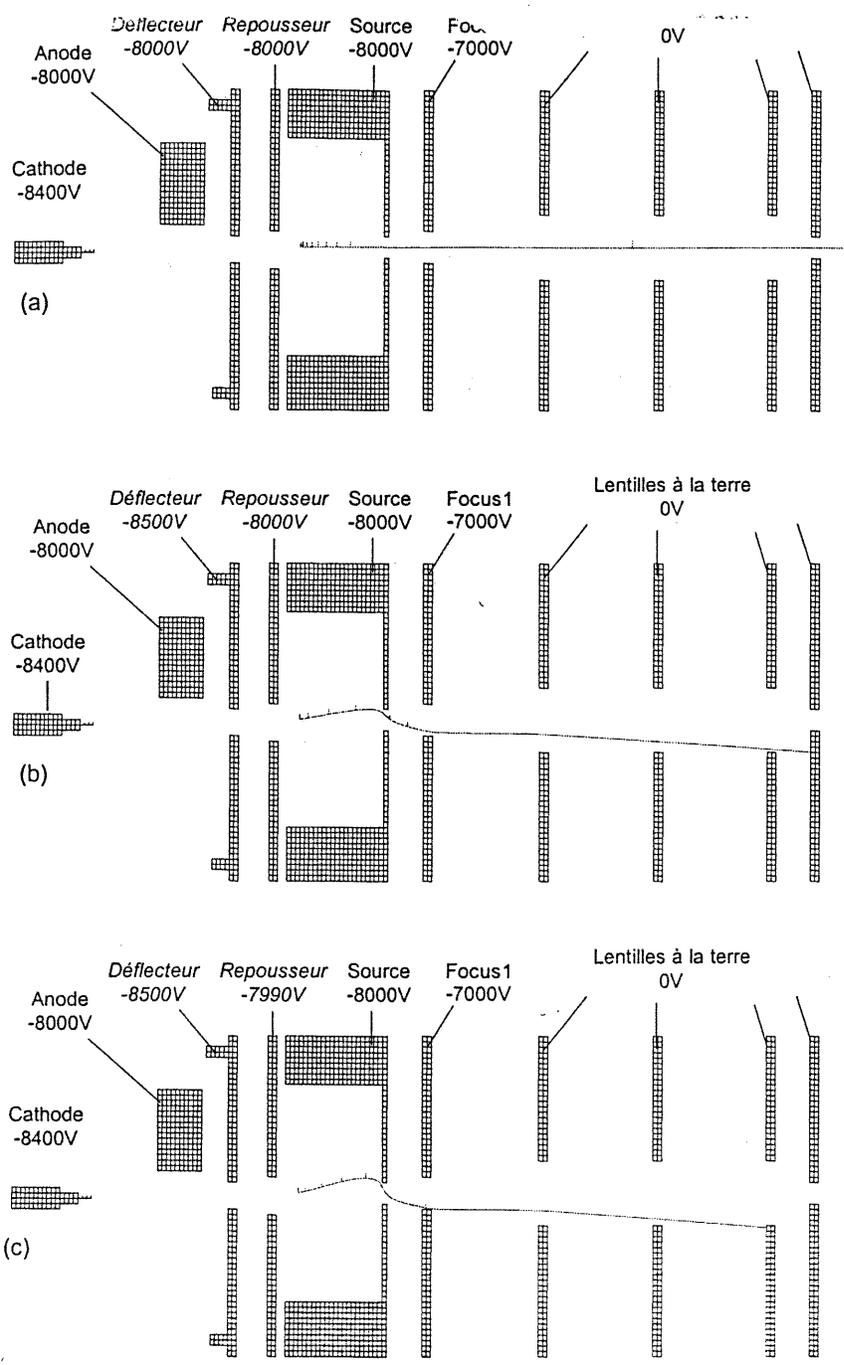


Figure IV-6 Temps de résidence et chemin de l'électron dans le volume d'ionisation (a)  $V_{\text{Déflecteur}} = -8000\text{V}$  et  $V_{\text{Repousseur}} = -8000\text{V}$  (b)  $V_{\text{Déflecteur}} = -8500\text{V}$  et  $V_{\text{Repousseur}} = -8000\text{V}$  (c)  $V_{\text{Déflecteur}} = -8500\text{V}$  et  $V_{\text{Repousseur}} = -7990\text{V}$  (le temps écoulé entre deux points est  $0,008\mu\text{ s}$ ).

Lorsque le déflecteur est à -8000V, le temps de résidence des électrons est de 72,3  $\mu$ s. Dans la situation où un potentiel de -8500V est appliqué sur le déflecteur, le temps de résidence de l'électron dans le volume d'ionisation chute à 32  $\mu$ s. Il est bien évident ici que la pénétration des lignes de champs du potentiel imposé sur le déflecteur a pour conséquence de diminuer par un facteur deux le temps de résidence de l'électron dans le volume de la source. Si la pénétration des lignes de champs du déflecteur est combattue par un potentiel de repousseur d'ions de -7990V, le temps de résidence augmente par rapport à la situation précédente pour atteindre 35,2  $\mu$ s.

La valeur inappropriée de -7990V du repousseur d'ions obtenue expérimentalement est expliquée par les simulations que nous avons réalisées. Par un tel réglage de source, on tente de minimiser la pénétration des lignes de champs du potentiel du déflecteur ce qui permet une meilleure extraction, on tente ainsi de minimiser la perturbation de l'agent ionisant, dans son trajet et dans son temps de résidence.

A la vue de ces simulations, il apparaît primordial de pouvoir trouver des solutions efficaces et réalistes pour éliminer la pénétration des lignes de champs du déflecteur. Éliminer la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation apporterait une contribution aux deux modes d'ionisation. Il permettrait à la fois une amélioration de l'extraction des ions positifs et négatifs, et aboutirait à un contrôle de l'agent ionisant en mode négatif, l'électron. Il semble effectivement impossible de pouvoir aller plus loin dans l'étude du mode négatif, si l'on n'est pas en mesure de pouvoir contrôler l'énergie, le trajet, et le temps de vie de ce dernier. Quelles solutions peuvent donc être envisagées pour éviter la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans la source?

#### **IV.1.2. Solutions apportées aux problèmes de pénétration des lignes de champs du déflecteur**

Pour supprimer la pénétration des lignes de champs du potentiel du déflecteur, deux approches sont en mesure d'être développées.

#### **IV.1.2.1. Introduction d'un élément physique : une grille, une plaque intermédiaire**

Les premiers modèles de solutions que nous avons envisagés pour supprimer la pénétration des lignes de champs du déflecteur ont été d'introduire un élément physique dans le montage initial. Cet élément physique doit permettre de blinder la source, et d'éviter ainsi que le volume d'ionisation ne soit soumis à aucun autre champ extérieur excepté celui du repousseur d'ions et du bloc source lui-même.

Nous avons alors considéré comme première option l'utilisation d'une grille soudée sur le repousseur d'ions. La grille est représentée de telle façon qu'elle a une transparence de 50%. De par les contraintes des dimensions du schéma de la source avec le programme de simulation Simion 4.0, il est impossible de représenter une grille ayant une transparence supérieure à 50%. Les lignes de champs issues du potentiel du déflecteur sont modifiées. Les simulations réalisées dans de telles conditions, figure IV-7, montrent clairement que les lignes de champs du déflecteur, en mode positif comme en mode négatif, ne pénètrent plus dans le volume d'ionisation. Le repousseur peut de nouveau reprendre son rôle initial : repousser les ions formés vers la fente de sortie. Les lignes de champs du repousseur sont à nouveau « parallèles » entre elles et permettent ainsi une extraction la plus efficace possible. Il apparaît évident que l'extraction des ions positifs et négatifs avec un tel montage est alors maximisée par rapport au montage initial. Dans un tel contexte, les électrons agents ionisant du mode négatif ne sont plus perturbés par la pénétration des lignes de champs du déflecteur puisque celles-ci ont été supprimées.

La deuxième option que nous présenterons ici, est l'introduction d'une plaque supplémentaire entre le déflecteur et le repousseur d'ions, sur laquelle on applique le même potentiel que celui du repousseur d'ions. La pénétration des lignes de champs qui proviennent du potentiel imposé sur le déflecteur, n'a alors plus cours dans le volume d'ionisation, mais a lieu au niveau de l'espace situé entre la plaque supplémentaire que nous avons introduit et le repousseur d'ions, figure IV-8. De la même façon que décrit précédemment les seules lignes de champs présentes dans

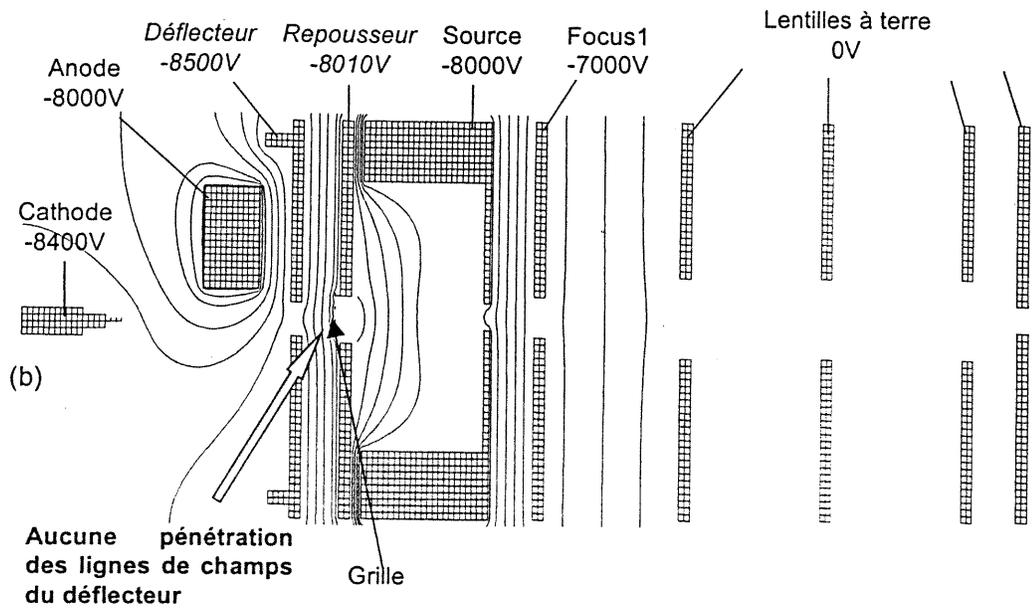
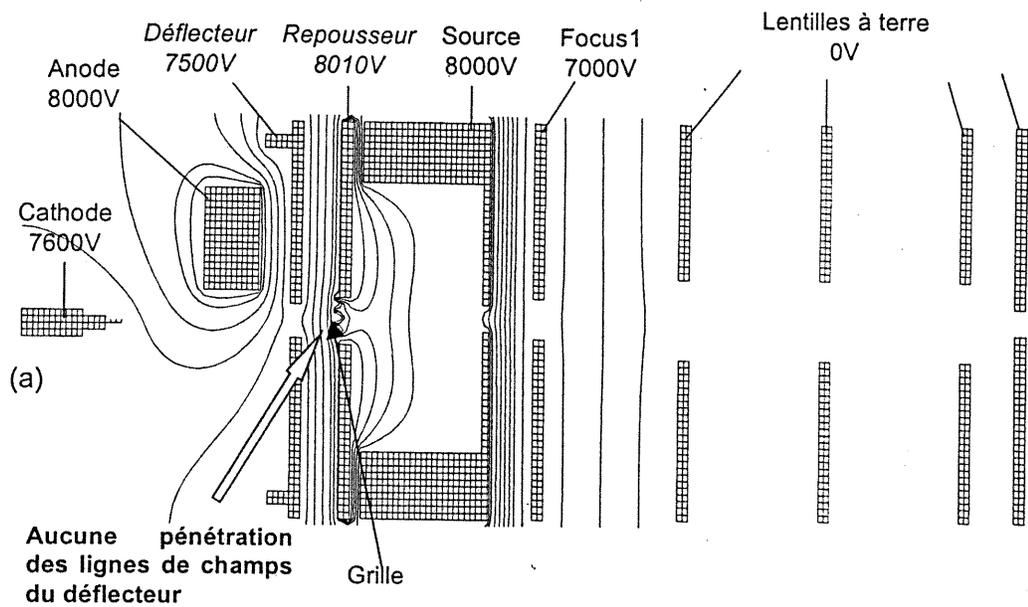


Figure IV-7 Lignes de champs relatives aux potentiels imposés sur les différentes lentilles du montage de la source MAB avec une grille introduite sur le repousseur d'ions (a) mode positif (b) mode négatif

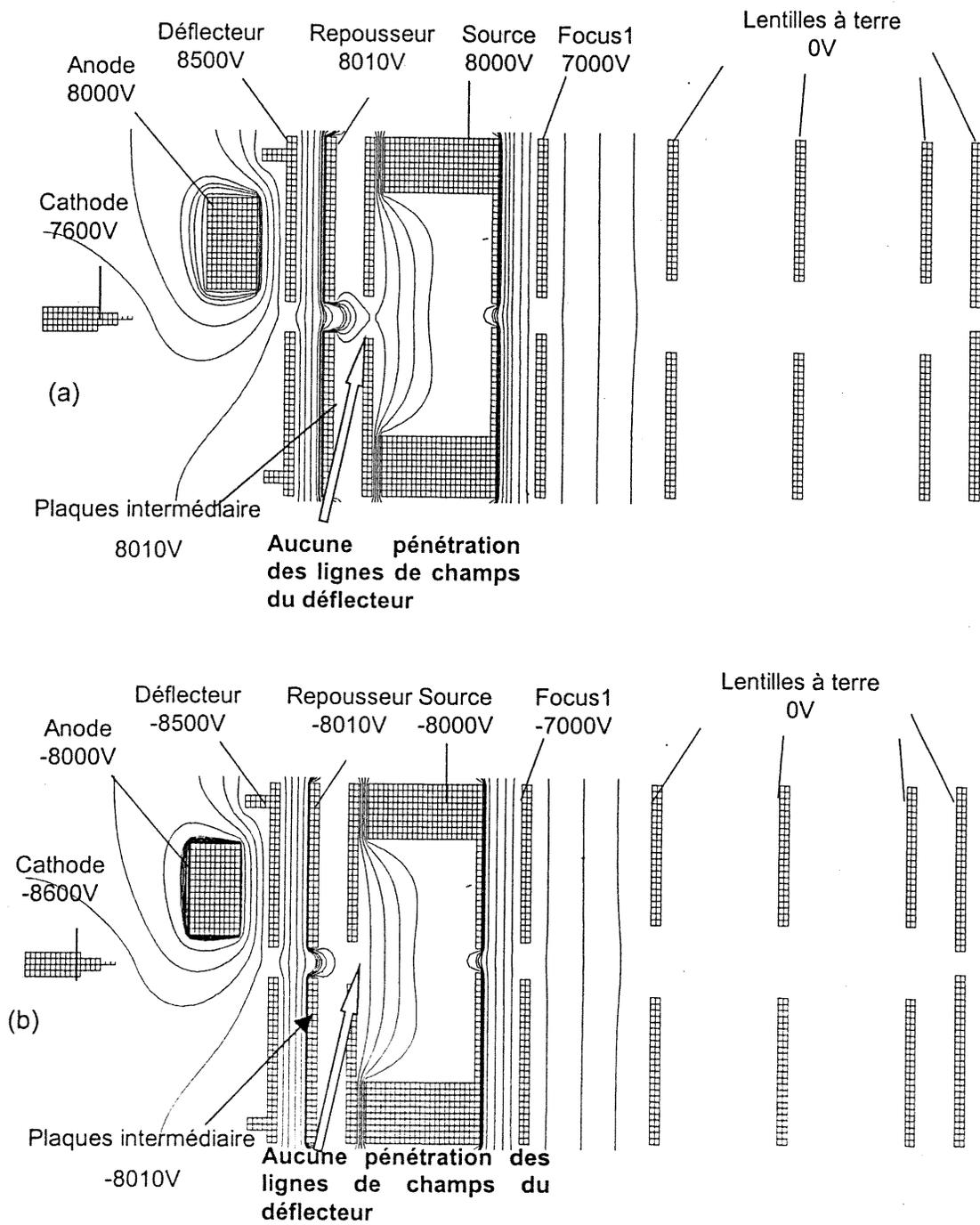


Figure IV-8 Lignes de champs relatives aux potentiels imposés sur les différentes lentilles du montage de la source MAB lorsqu'une plaque supplémentaire est ajoutée entre le repousseur d'ions et le déflecteur (a) mode positif (b) mode négatif

le volume d'ionisation sont celles engendrées par le repousseur d'ions, la source et le *focus 1*. Il est bien évident que dans ces conditions, l'extraction des ions est supérieure au cas précédent.

Si l'introduction d'une grille ou l'introduction d'une plaque supplémentaire résout les problèmes qu'entraînent la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation, il n'en reste cependant pas moins vrai que l'introduction de tels éléments physiques dans le montage, pourrait éventuellement entraîner une diminution du nombre d'atomes métastables dans le volume d'ionisation. Cette diminution serait alors à rapprocher de la désactivation des atomes métastables sur les fils qui constituent la grille ou encore le fait que lorsque l'on introduit une plaque, la distance que les atomes métastables ont à parcourir entre le canon MAB et le volume d'ionisation, est augmentée. Il est cependant impossible de vérifier de telles approches par simulations. Il est, par conséquent, important de vérifier expérimentalement l'effet de telles modifications sur la sensibilité de la source.

#### **IV.1.2.2. Suppression de la différence de potentiel qui existe entre le déflecteur et le bloc source**

L'autre solution que nous avons été amenées à développer, a été de mettre au point un montage de l'ensemble canon MAB-source d'ionisation où l'on supprimerait le potentiel appliqué sur le déflecteur par rapport au potentiel imposé sur le bloc source, tout en maintenant la différence de potentiel entre l'anode et le déflecteur. Dans ce type de solution abordée, aucun élément physique, qui risquerait de diminuer le nombre d'atomes métastables qui pénètrent dans le volume d'ionisation, n'est utilisé dans le montage. Nous avons considéré deux montages.

Montage A : Supprimer la connexion entre le l'anode et la source qui permettait à la décharge de «flotter» à la tension de  $\pm 8\text{kV}$  imposée sur la source, pour la remplacer par une connexion entre le repousseur d'ions et le déflecteur. Défecteur et repousseur d'ions sont alors au même potentiel.

Montage B : Fusionner le repousseur d'ions et le déflecteur en une seule et même plaque. La différence de potentiel entre le bloc source et le déflecteur n'existe alors plus.

Il est important de noter que dans ces deux montages, la décharge ne prend plus sa référence concernant la haute tension par un contact physique entre l'anode et la source comme précédemment mais par un contact physique entre l'alimentation destinée au repousseur d'ions et au déflecteur.

#### Montage A

Les simulations indiquent clairement l'absence de pénétration des lignes de champs du déflecteur. Les lignes de champs du repousseur sont à nouveau parallèles entre elles et ce dernier est en mesure de remplir pleinement son rôle de repousseur, aider à l'extraction des ions.

Lorsque l'on compare le volume des ions extraits d'un tel montage avec le volume extrait obtenu avec le montage initial, il est très clair que ce montage permet d'augmenter le volume d'ions extraits du volume d'ionisation, que cela soit en mode positif ou en mode négatif. La figure IV-9 indique clairement ces résultats. Nous constatons que les ions sont extraits sur toute la longueur de la source, mais sur une plus grande largeur augmentant ainsi le volume des ions extraits. D'autre part, en mode négatif, les lignes de champs du déflecteur ne pénétrant plus dans le volume d'ionisation, ne perturberont plus les espèces ionisantes les électrons thermiques du mode négatif.

#### Montage B :

En ne formant qu'une même et unique plaque du repousseur d'ions et du déflecteur, figure IV-10, les simulations indiquent une légère pénétration de l'anode dans le volume d'ionisation qui a lieu sur moins de 10% de la longueur de la source D. De toute façon, il y a peu de chance que les ions formés dans cette zone soient extraits de la source. En mode positif, la pénétration des lignes de champs du déflecteur vient s'ajouter de quelques volts au potentiel du repousseur.

En mode négatif, les électrons formés dans cette partie de la source sont, suivant les simulations, attirés par l'anode et définitivement perdus. La pénétration de potentiel imposé sur l'anode reste beaucoup plus faible que celle imposée par le

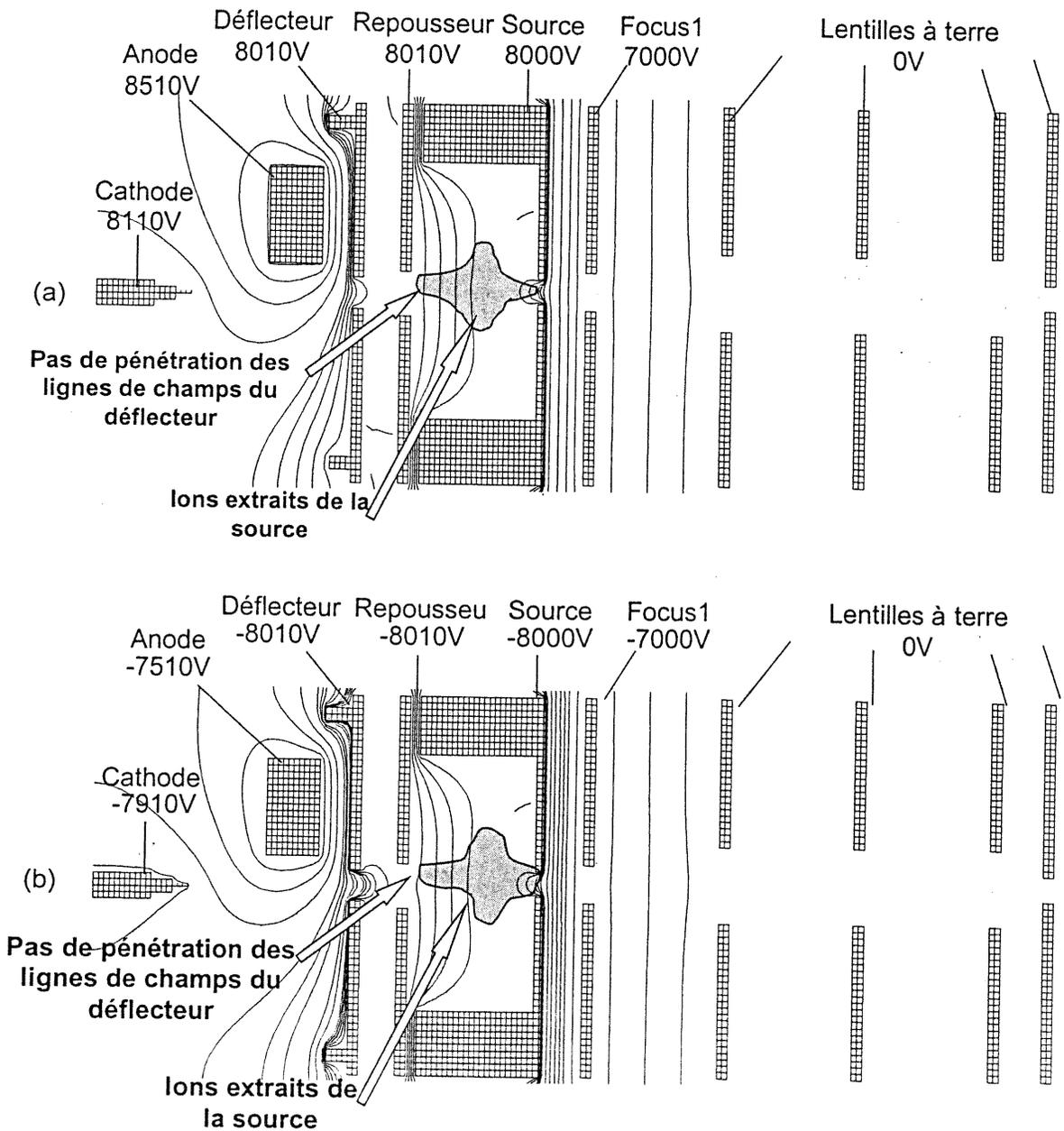


Figure IV-9 Simulations des lignes de champs et de la surface des ions extraits pour un montage où repousseur d'ions et déflecteur sont au même potentiel (a) mode positif (b) mode négatif

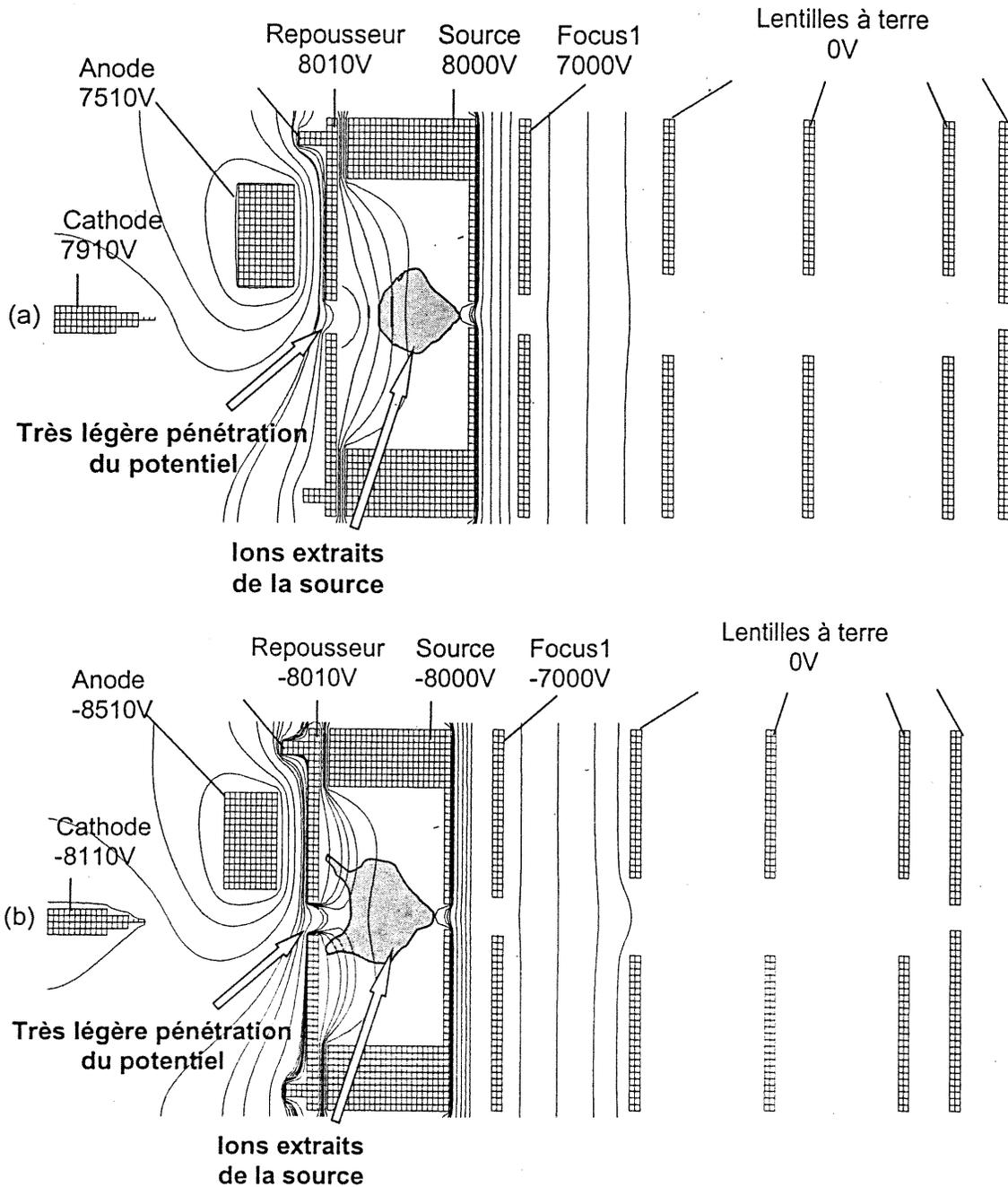


Figure IV-10 Simulations des lignes de champ et de la surface des ions extraits lorsque le déflecteur et le repousseur ne forment qu'une seule et même plaque (a) mode positif (b) mode négatif

défecteur dans le montage initial. Il est cependant difficile, par le biais des simulations, d'avoir une idée réelle de l'impact de la pénétration des lignes de champs du potentiel de l'anode sur le mode négatif. Il est effectivement à noter que les simulations réalisées ici ne tiennent pas compte du facteur pression. Il présente cependant la possibilité de faire écran à la pénétration du potentiel de l'anode dans le volume d'ionisation et de perturber la formation des ions.

S'il existe une légère pénétration des lignes de champs du potentiel de l'anode dans le volume d'ionisation sur moins du huitième de la longueur de la source, dans un tel montage, le détail intéressant réside dans le fait que l'on approche le canon MAB du volume d'ionisation. Il est donc bien possible que le rapprochement de la décharge du volume d'ionisation permette de compenser la légère pénétration des lignes de champs du potentiel de l'anode par une entrée plus massive des atomes métastables. Les atomes métastables auront une distance plus faible à parcourir de leur lieu de formation au volume d'ionisation de 6mm. Seules les expériences menées sur un tel montage nous indiqueront si une telle configuration de source est souhaitable en mode positif et négatif.

Nous avons donc été en mesure par les simulations SIMION de mettre en évidence la pénétration des lignes de champs du défauteur et l'incidence qu'elle pouvait avoir sur l'extraction des ions, le comportement de l'électron en mode négatif dans le volume d'ionisation (temps de résidence, énergie cinétique).

Nous avons ensuite proposé diverses solutions pour venir à bout du problème de la pénétration des lignes de champs du défauteur dans le volume d'ionisation qui consistent à blinder la source, ou à supprimer la différence de potentiel qui existe entre l'anode et le défauteur. Il est maintenant indispensable de vérifier expérimentalement les indications que nous apportent les simulations SIMION, et de savoir si ces indications correspondent effectivement à la réalité. Il est nécessaire d'approfondir le rôle que peut avoir la pénétration des lignes de champs du défauteur sur la sensibilité de la méthode d'ionisation, les variations de conditions d'ionisation, ainsi que l'allure générale des spectres de masse.

## IV.2. VÉRIFICATIONS DES APPROCHES INSTRUMENTALES INTRODUITES AVEC LES SIMULATIONS SIMION

Les expériences ont été réalisées dans le but d'apprécier la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation, et de pouvoir pleinement prendre conscience de l'impact que cela pouvait avoir en mode positif ou négatif. Elles ont été menées en mode positif et négatif.

### IV.2.1. Principe des expériences réalisées

Le principe de ces expériences menées en mode positif est très simple. Il repose sur la variation de l'intensité absolue de l'ion moléculaire et des ions fragments du composé étudié, en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur. L'analyte référence que nous avons pris est le nitrobenzène car il peut être étudié à la fois en mode négatif et en mode positif. La source est réglée pour une valeur de déflecteur de  $-680\text{V}$  par rapport à l'anode sur le signal de l'ion moléculaire de l'analyte étudié. L'anode a un potentiel de  $\pm 8000\text{V}$  alors que le potentiel du déflecteur est ou  $+7500$  ou  $-8500\text{V}$ . Puis la valeur du déflecteur est graduellement diminuée. Pour chaque valeur de déflecteur, on relève l'intensité absolue des différents ions formés en source. Il est bien évident que l'on attend une variation de l'intensité absolue des ions en fonction du potentiel imposé, qui permettra de caractériser la pénétration des lignes de champs du déflecteur. En effet, les simulations SIMION ont montré clairement l'impact négatif de la pénétration des lignes de champs du déflecteur : maintenant diminuer la valeur de la tension assignée au déflecteur équivaut à diminuer la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation, et par conséquent améliorer l'extraction des ions.

Il est à noter que la source est optimisée entre chaque valeur du déflecteur étudiée. L'optimisation de la source consiste essentiellement à faire varier le potentiel du repousseur d'ions dont la variation est une indication de la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation. Les simulations SIMION indiquent en effet que le repousseur d'ions peut éviter, dans une certaine mesure, la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume

d'ionisation. Moins le déflecteur pénètre dans le volume d'ionisation, plus le potentiel imposé sur le repousseur devrait être bas, car moins le repousseur devrait avoir à annuler l'effet négatif de la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation, et pour pouvoir se consacrer entièrement à ce pourquoi il a été conçu : repousser les ions pour aboutir à une meilleure extraction des ions formés dans le volume d'ionisation.

Il est important maintenant de se questionner sur le domaine d'étude du potentiel imposé sur le déflecteur.

#### **IV.2.2. Choix du domaine d'étude du potentiel imposé sur le déflecteur**

La valeur du déflecteur varie au cours de ces expériences de  $-700\text{V}$  à  $-300\text{V}$  par rapport au potentiel imposé sur l'anode. Cet intervalle d'étude n'a pas été choisi au hasard mais de façon réfléchie pour les raisons suivantes.

La différence de potentiel entretenue entre l'anode et la cathode est située autour d'une valeur moyenne comprise entre  $-300\text{V}$  et  $-350\text{V}$  en fonction de la nature du gaz de décharge utilisé. Théoriquement, les espèces chargées de la décharge ne peuvent pas avoir une énergie cinétique supérieure à  $350\text{eV}$ , donc pour une différence de potentiel entre l'anode et le déflecteur de  $-700\text{V}$  à  $-350\text{V}$ , nous sommes sûrs que l'ionisation produite dans la source suit uniquement le principe de l'ionisation Penning. La nature de l'ionisation ne peut alors être en jeu dans les variations d'intensité absolue des ions. A partir de la valeur moyenne de  $-300\text{V}$  à  $-350\text{V}$ , les espèces chargées (électrons et ions positifs) pénètrent dans le volume d'ionisation et participent à l'ionisation de l'analyte par réaction de transfert de charge ou par impact électronique. Les électrons qui pénètrent dans le volume d'ionisation, qui sont en mesure de participer à des réactions d'ionisation, doivent avoir une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'ionisation des entités présentes.

Les spectres de masse du nitrobenzène enregistrés avec comme gaz de décharge le krypton donnés dans le tableau IV-1, illustrent le phénomène de changement de conditions énergétiques d'ionisation que nous venons de décrire. Ils ont été enregistrés pour une valeur de potentiel de déflecteur de  $-20\text{V}$  et  $-500\text{V}$  par

rapport à celui de l'anode.

Le spectre de masse est caractérisé à  $V_{\text{déflecteur}} = -500\text{V}$ , par la présence unique de l'ion moléculaire,  $m/z$  123, provenant de la réaction Penning entre le krypton dans un état excité (9,92 eV) et l'analyte (énergie d'ionisation : 9,86 eV) lui-même. La différence entre l'énergie d'ionisation du nitrobenzène et de l'atome métastable 0,06 eV est trop faible pour pouvoir provoquer la formation d'ions fragments par rupture simple ou encore réarrangement.

Tableau IV-1 Spectre de masse du nitrobenzène enregistré en mode positif pour un gaz de décharge utilisé de krypton<sup>a</sup>

	Intensité Relative (%)	
	Ion Majoritaire (%)	Autres ions(%)
$V_{\text{Déflecteur}} = -500\text{V}$	123 (100)	-
$V_{\text{Déflecteur}} = -60\text{V}$	84(74)	123(18), 77(8)

<sup>a</sup> Les ions dans l'intensité relative est inférieur à 1% ne sont pas reportés.

En abaissant la valeur du déflecteur à  $-60\text{V}$ , nous constatons que l'allure général du spectre de masse du nitrobenzène est marquée par plusieurs changements. Le changement le plus visible est l'apparition des espèces chargées du krypton,  $\text{Kr}^+$ ,  $m/z$  84. Le deuxième changement notable du spectre du nitrobenzène est l'apparition de l'ion  $m/z$  77,  $(\text{M-NO}_2)^+$  issu de la rupture simple de l'ion moléculaire. La formation de ces deux ions fragments est une preuve que de nouveaux agents ionisants plus énergétiques que les espèces métastables sont introduits en source. La formation des ions de l'analyte pour une valeur de déflecteur égale à  $-60\text{V}$  n'est plus la conséquence unique de la réaction Penning entre les atomes métastables de la décharge et l'analyte, mais de réactions d'échange de charge ou d'impact électronique.

Nous ferons ici remarquer que la présence de l'ion  $\text{Kr}^+$  met clairement en évidence la nature de l'agent ionisant susceptible d'entraîner des réactions d'échange de charge, la présence des électrons issus de la décharge en mode positif ne peut être aussi clairement prouvée.

Lorsque l'on observe la variation de l'intensité relative des ions du nitrobenzène en fonction de la valeur de potentiel, figure IV-11, (nous noterons que l'intensité relative des ions du nitrobenzène est calculée sans tenir compte de l'intensité absolue de l'ion  $Kr^{+}$ ,  $m/z=84$ , mais elle est le rapport de l'intensité de l'ion envisagé sur la somme des intensités des ions issus de la molécule), nous constatons que de  $-700V$  à  $-300V$ , les intensités relatives des ions du nitrobenzène restent constantes. Les ions sont donc formés uniquement par ionisation Penning entre l'atome métastable de la décharge,  $Kr^*$ , et l'analyte, et s'il y a une variation au niveau de l'intensité absolue de ces ions, la cause de cette variation ne peut en aucun cas être rapportée à un changement de la nature des agents ionisants.

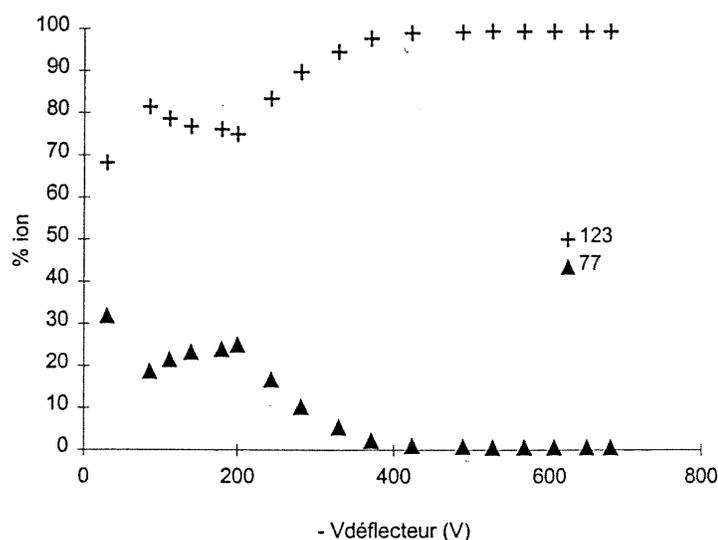


Figure IV-11 Variation de l'intensité relative des ions du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de krypton

A partir de  $-300V$ , les intensités relatives des ions du nitrobenzène varient et nous observons une augmentation de la fragmentation. Ces changements au niveau de l'allure des spectres de masse sont attribués, comme nous l'avons dit précédemment, au changement de nature de l'agent ionisant : la diminution du potentiel du déflecteur à une valeur inférieure à  $-300V$  permet aux espèces chargées de la décharge de pénétrer dans le volume d'ionisation.

Nous ferons simplement remarquer que le potentiel à partir duquel les espèces chargées pénètrent dans le volume d'ionisation, peut varier de quelques

dizaines volt suivant la nature du gaz de décharge utilisé. Pour le krypton, il est de -400V, pour l'argon, il est de -380V alors que pour le néon il est de -300V. La nature du gaz a un impact sur la résistance induite par le plasma et, par conséquent, sur la différence de potentiel qui existe entre l'anode et la cathode<sup>89</sup>.

Dans l'intervalle de potentiel de -300V à 0V, la variation de l'intensité absolue des ions de l'analyte résulte d'une part de la diminution de la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation, mais également du changement de la nature des agents ionisants. Il est dans cet intervalle d'étude, impossible de distinguer les deux phénomènes. C'est pourquoi nous considérerons uniquement l'intervalle [-700;-300V] dans l'étude de la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation. Dans ce domaine d'étude, la variation de l'intensité absolue des ions de l'analyte ne peut être perturbée que par la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation.

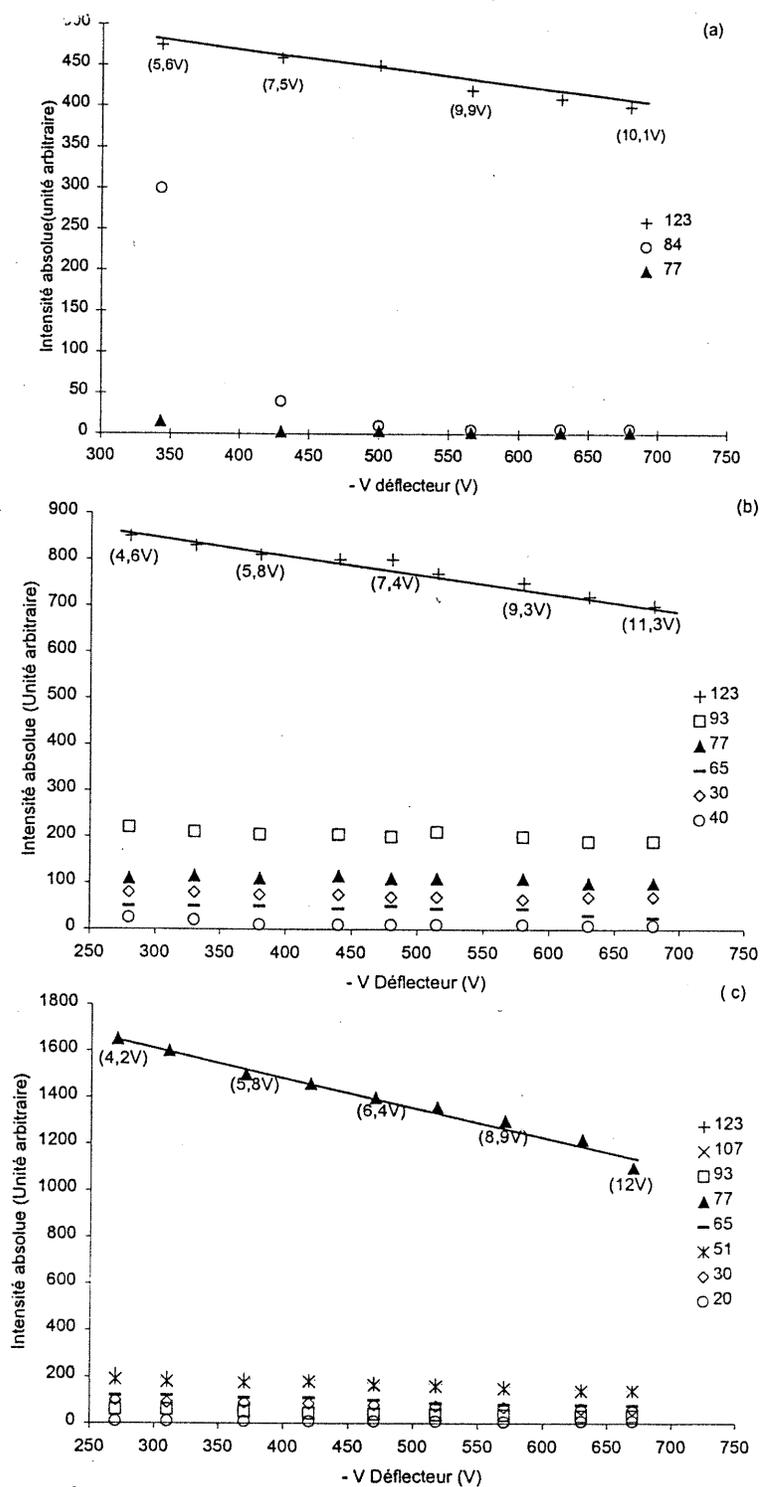
### **IV.2.3. Montage initial**

#### **IV.2.3.1. Mise en évidence de la pénétration des lignes de champs du déflecteur**

Nous allons maintenant pouvoir mettre en évidence d'une part la pénétration de lignes de champs du déflecteur relative au montage initial, et d'autre part choisir quelle est la configuration de source la plus adaptée et efficace à l'utilisation de la source MAB en mode positif et négatif.

##### **IV.2.3.1.1. Mode Positif**

La figure IV-12 représente la variation de l'intensité absolue des pics du nitrobenzène pour différentes décharges néon, argon et krypton, en fonction du potentiel appliqué sur le déflecteur. Il est à noter que les ions observés ne sont pas les mêmes suivant le gaz de décharge utilisé. Dans le cas du krypton et de l'argon, l'ion majoritaire formé est l'ion moléculaire,  $m/z$  123. Le métastable de l'argon étant plus énergétique que le métastable de krypton, 9,92 eV contre 11,55 eV, ce dernier



FigureV-12 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode positif en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon, Montage initial (Potentiel du repousseur d'ions en Volts)

est plus apte à entraîner la formation d'ions fragments. Nous trouvons pour une plus énergétique que le métastable de krypton, 9,92 eV contre 11,55 eV, ce dernier est plus apte à entraîner la formation d'ions fragments. Nous trouvons pour une décharge d'argon, la présence des ions fragments  $m/z$  93,  $(M-NO)^+$ ,  $m/z$  77,  $(C_6H_5)^+$ , l'ion  $m/z$  65,  $(C_5H_5)^+$ , et l'ion  $m/z$  30  $(NO)^+$  dans le spectre de masse. L'énergie interne déposée au cours de l'ionisation Penning avec l'argon est effectivement supérieure à celle déposée avec le krypton.

Pour une décharge de néon, l'énergie du métastable mise en jeu au cours de l'ionisation est égale à 16,62-16,72 eV. Les conditions d'ionisation pour le néon sont considérées comme plus dures que celles de l'argon et du krypton. L'allure du spectre de masse se trouve profondément modifiée. L'ion majoritaire du nitrobenzène n'est plus l'ion moléculaire mais se trouve être l'ion fragment  $m/z$  77  $(M-NO_2)^+$ . Nous observons, en plus des ions  $m/z$  93,  $(M-NO)^+$ ,  $m/z$  77,  $(C_6H_5)^+$  et l'ion  $m/z$  65,  $(C_5H_5)^+$ , l'apparition d'un nouvel ion fragment  $m/z$  51, correspondant à l'ion  $(C_4H_3)^+$ , ainsi que l'apparition de l'ion de rapport  $m/z$  107,  $(M-O)^+$ . Plus l'énergie de l'espèce excitée est grande, plus la fragmentation augmente. Sans parler de mécanismes de formation, ce qui n'est pas ici notre objectif, nous pouvons souligner que les différences de fragmentation et d'intensité relative des ions présents dans les spectres de masse, sont à corrélérer à la différence d'énergie interne emmagasinée par l'ion moléculaire au cours de l'ionisation Penning de ce dernier.

Malgré le fait que les ions formés varient avec le gaz de décharge utilisé, l'allure générale des variations des intensités absolues en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur, reste similaire. Les intensités absolues des ions du nitrobenzène croissent au fur et à mesure que le potentiel du déflecteur décroît. Lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur varie de -680V à -300V ou -280V, la somme des intensités absolues de tous les ions du nitrobenzène augmente quelque soit la décharge considérée, aux alentours de 15% pour une décharge de krypton et d'argon, et de 30% pour une décharge de néon. A quoi cette augmentation de l'intensité absolue des ions peut-elle être attribuée?

Si l'intervalle [-680; -300V] dans lequel le potentiel du déflecteur varie n'avait pas été soigneusement choisi, la croissance du signal des ions pourrait être assimilée soit au changement de la nature des agents ionisants, (électrons et

espèces positives de la décharge en mesure de participer à l'ionisation de l'analyte) ou encore à la diminution de la pénétration des lignes de champs dans le volume d'ionisation. La première possibilité est cependant à éliminer, car dans l'intervalle de  $-680\text{V}$  à  $-300\text{V}$ , il a été démontré précédemment que les espèces chargées de la décharge ne pénètrent pas dans le volume d'ionisation. D'autre part, les atomes métastables étant des espèces neutres, aucun potentiel n'est en mesure de perturber leur flux. Il reste par conséquent constant quelque soit la valeur du potentiel imposé sur le déflecteur. L'augmentation progressive de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène ne peut être attribuée à une augmentation progressive du flux de l'agent ionisant. La raison pour laquelle l'intensité absolue des ions augmente, est la diminution de la pénétration des lignes de champs du potentiel du déflecteur dans le volume d'ionisation.

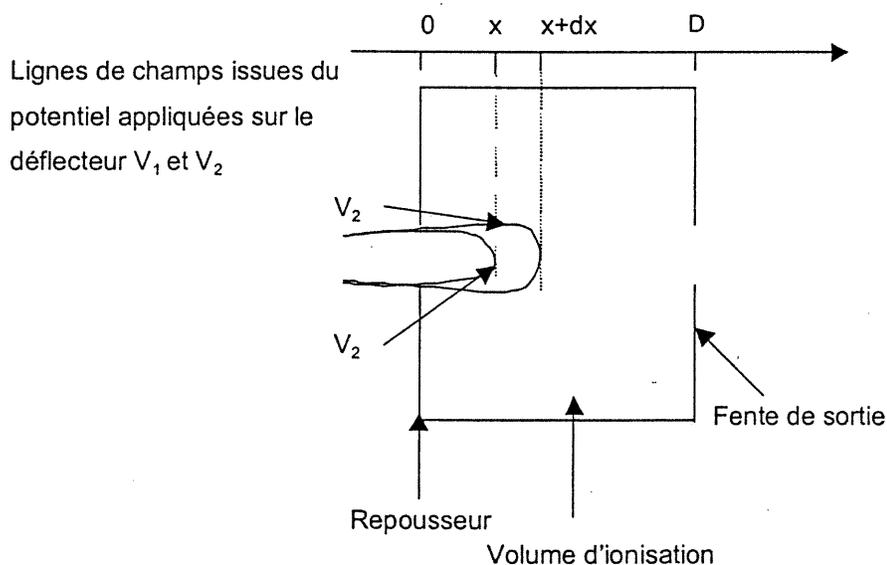


Figure IV-13 Schéma de la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation

Pour une tension appliquée sur le déflecteur ( $V_1$ ), correspond une pénétration  $x$  de cette même tension dans le volume d'ionisation de la source, et un nombre  $\gamma$  des ions de la molécule détectés. Lorsque l'on diminue le potentiel du déflecteur ( $V_2$ ), la pénétration de ce dernier diminue de  $dx$ . Nous rappelons que la formation des ions a lieu essentiellement dans le jet supersonique d'atomes métastables et neutres provenant de la décharge, et non sur tout le volume d'ionisation de la

source. Dans la région de la source où précédemment le déflecteur pénétrait ( $dx$ ) mais ne pénètre plus, un certain nombre d'ions présente la possibilité maintenant d'être extrait. Le signal  $i$  des ions augmente d'une valeur  $dy_i$ . Ainsi, plus le potentiel du déflecteur diminue, plus le nombre d'ions qui est en mesure d'être extrait, augmente. L'augmentation des intensités absolues des différents ions que nous avons pu observer expérimentalement montrent clairement la pénétration des lignes de champs du déflecteur. Au fur et à mesure que le potentiel imposé sur le déflecteur diminue, la pénétration des lignes de champs issus de ce dernier dans le volume d'ionisation diminue, et l'intensité des ions augmente.

L'évolution du potentiel imposé sur le repousseur d'ions est également une indication claire de la pénétration des lignes de champs du déflecteur. La tension du repousseur varie entre 10-12V et 5,6V lorsque le potentiel du déflecteur évolue de -680V à environ -300V. On observe donc que plus le potentiel du déflecteur diminue, plus le potentiel imposé sur le repousseur d'ions, pour une intensité de signal maximum, est faible. Cette tendance est vérifiée pour chacune des décharges étudiées. L'explication que nous pouvons donner à cette évolution, est en accord avec les simulations que nous avons présentées dans le paragraphe précédent. Plus le potentiel imposé sur le déflecteur diminue, plus la pénétration des lignes de champs relatif à ce potentiel est faible, par conséquent, moins le potentiel du repousseur n'a à s'opposer à ces lignes de champs, plus sa valeur est faible. L'évolution de la valeur du repousseur d'ions reflète bien la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation.

#### **IV.2.3.1.2. Mode Négatif**

Les premières expériences en mode négatif que nous avons menées, nous ont permis de produire un faisceau d'ions négatifs. Néanmoins, nous avons très rapidement été confrontés à des difficultés qui ne pouvaient être ignorées : instabilité du signal, manque de sensibilité, et obtention du signal lui-même très aléatoire.

Pour le montage initial, l'obtention d'un signal passe obligatoirement par un réglage de source pour le moins que l'on puisse dire curieux : le potentiel imposé sur le repousseur d'ions est très largement supérieur à zéro, et peut atteindre plus de 10 volts. Or travaillant en mode négatif, la logique est de penser que le repousseur

pour une efficacité maximum, doit avoir une valeur négative, du moins proche de zéro. Le rôle, en effet, de cette lentille est d'aider l'extraction des ions en les accélérant vers la fente de sortie. Avec une valeur positive, la lentille ne peut qu'attirer les ions négatifs, désorganiser leur trajet, perturber l'énergie cinétique des électrons responsables de la formation d'ions négatifs. Ainsi son rôle initial, repousser les ions pour une meilleure extraction, est détourné visiblement pour régler un problème inhérent à la source.

Toutes ces observations sont cependant en corrélation avec les conclusions auxquelles nous avons pu arriver avec les simulations SIMION réalisées sur la source MAB. La pénétration des lignes de champs du déflecteur en mode négatif s'est manifestée par une difficulté de la part de l'utilisateur à trouver le signal relatif au faisceau d'ions négatifs, tant que le potentiel imposé sur le repousseur d'ion n'était pas supérieur au potentiel du bloc source. Par une valeur positive du potentiel imposé sur le repousseur d'ion, l'utilisateur tente d'éliminer la pénétration des lignes de champ du déflecteur, et d'éviter ainsi une défocalisation des ions, une désorganisation du nuage d'électrons issus de l'ionisation Penning du tampon, au niveau du trajet parcouru des électrons dans le volume d'ionisation ainsi que de leur énergie cinétique. Si, pratiquement, il semble que par une valeur positive du repousseur d'ions, on diminue la pénétration des lignes de champs du déflecteur, il n'en reste pas moins vrai que l'on diminue énormément, en contre-partie, l'efficacité d'extraction des ions négatifs. La faible intensité absolue des ions que l'on observe avec un tel montage, est liée à la faible efficacité d'extraction des ions, et le faible nombre d'électrons thermiques.

Le manque de sensibilité, et le manque de reproductibilité même de l'obtention d'un faisceau en mode négatif ne nous ont pas permis de mener des études sur l'intensité absolue du signal en fonction de la valeur imposée sur le déflecteur. Le signal des ions détectés était véritablement trop faible pour en arriver à de telles études et aucune tendance ne se dégageait clairement de ces évolutions. Toutefois, ces caractéristiques sur la difficulté d'obtention d'un signal, la valeur positive du potentiel imposé sur le repousseur d'ions (+10V), le manque de sensibilité indiquent clairement les effets parasites de la pénétration des lignes de champs du

défecteur sur l'obtention d'un signal stable et intense.

La preuve de la pénétration des lignes de champs du défauteur étant faite en mode positif et négatif, il est important de voir si les solutions que nous avons proposées avec les simulations, sont en mesure d'être appliquées pratiquement, si elles empêchent efficacement la pénétration des lignes de champs du potentiel imposé sur le défauteur, et améliorent ainsi la sensibilité de la source MAB.

#### **IV.2.4. Montage avec une grille soudée sur le repousseur d'ions ou montage faisant intervenir la présence d'une plaque supplémentaire**

Les expériences menées en mode positif, ont montré que les lignes de champs du défauteur ne pénétraient plus dans le volume d'ionisation. En effet, pour les deux types de montage, lorsque le potentiel imposé sur le défauteur varie de -680V à -300V, les intensités absolues des ions de l'analyte étudié restent constantes. Il a malheureusement été noté que le changement du montage initial pour un montage avec une grille de transparence 90% soudée sur le repousseur d'ions ou encore un montage faisant intervenir la présence d'une plaque intermédiaire, était accompagné d'une baisse de sensibilité d'un facteur d'au moins trois. Cette baisse est due à la diminution du nombre d'atomes métastables qui pénètrent en source. Les atomes métastables dans le cas du premier montage se désactivent par collisions de ces derniers sur les mailles que constitue la structure de la grille. Dans le deuxième cas, l'ajout d'une plaque supplémentaire augmente la distance que les atomes métastables ont à parcourir de la décharge jusqu'au volume d'ionisation. Par conséquent, le flux d'atomes métastables en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation est diminué par rapport au montage initial.

Due à cette baisse de sensibilité en mode positif, et même s'il est apparu expérimentalement que la pénétration des lignes de champs du défauteur était supprimée par la présence de la grille ou l'ajout d'une plaque intermédiaire, nous n'avons donc pas cherché à poursuivre plus longuement dans cette voie. Il est évident que nous tenons à ce que la solution retenue règle le problème de la pénétration des lignes de champs du défauteur en mode positif et négatif, sans pour

autant entraîner une diminution de la sensibilité de la source. Expérimentons maintenant les derniers montages que nous avons proposés précédemment.

#### **IV.2.5. Montage A et B**

Nous avons donc proposé deux types de montages pour supprimer la pénétration des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation. Le premier montage (montage A) consiste à ce que le potentiel imposé sur le repousseur d'ions et le déflecteur soit le même, le deuxième (montage B) consiste à ne faire plus qu'une seule et même plaque du repousseur et du déflecteur.

##### **IV.2.5.1. Mode positif**

Pour vérifier si le potentiel du déflecteur dans ces deux montages avait une incidence sur l'extraction des ions, nous avons répété l'expérience type présentée pour le montage initial. Les résultats sont présentés aux figures IV-14 et 15 pour les décharges de néon, argon et krypton, et l'entité analysée reste le nitrobenzène.

Les mêmes tendances pour les deux nouveaux types de montages sont observées. Les intensités absolues des pics des ions du nitrobenzène ne varient pas en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour un intervalle de potentiel allant de  $-680\text{V}$  à un potentiel seuil de  $-280\text{V}$  ou  $-400\text{V}$  suivant le type de gaz de décharge envisagé. Il est à noter qu'entre chaque valeur de potentiel de déflecteur, la source est réglée de manière à obtenir un signal maximum en intensité. La valeur que le repousseur d'ions peut prendre, n'a aucun effet sur l'intensité du signal. A partir du potentiel seuil, les intensités absolues des ions du nitrobenzène commencent à varier. Le fait que l'intensité des ions ne varie pas sur l'intervalle  $-680\text{V}$ -Potentiel Seuil, que le potentiel imposé sur le repousseur d'ions n'ait pas une influence importante sur le réglage de la source, appuie définitivement les conclusions que nous avons tirées dans la première partie de ce chapitre. Pour de tels montages, la pénétration des lignes de champs du déflecteur ne possède plus aucune réalité, et ne perturbe ainsi plus l'extraction des ions.

Si les deux montages montraient clairement le fait que la pénétration des

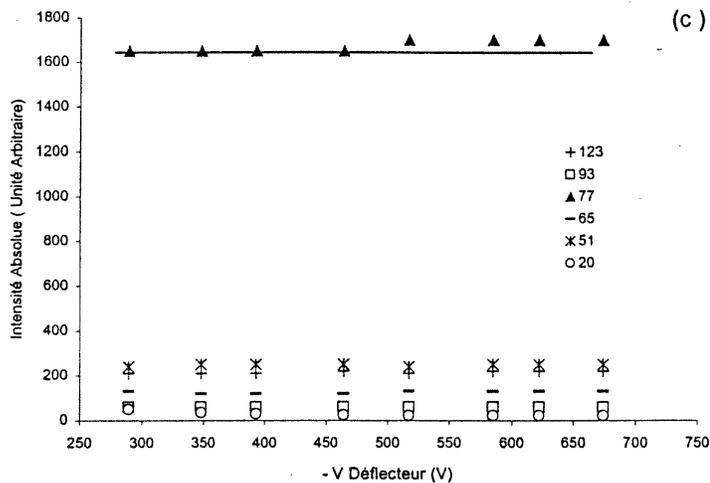
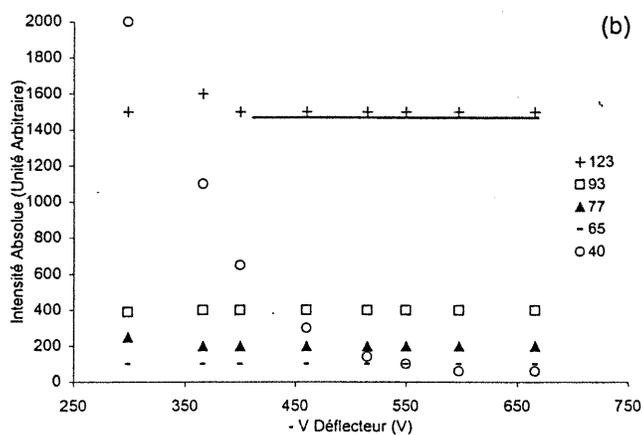
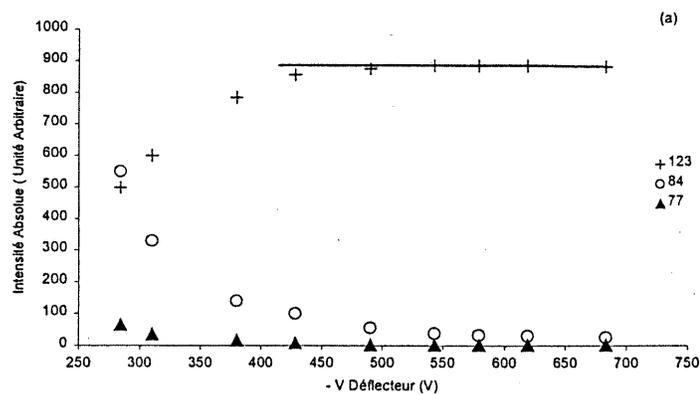


Figure IV-14 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode positif en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon, le repousseur et le déflecteur sont au même potentiel, Montage A

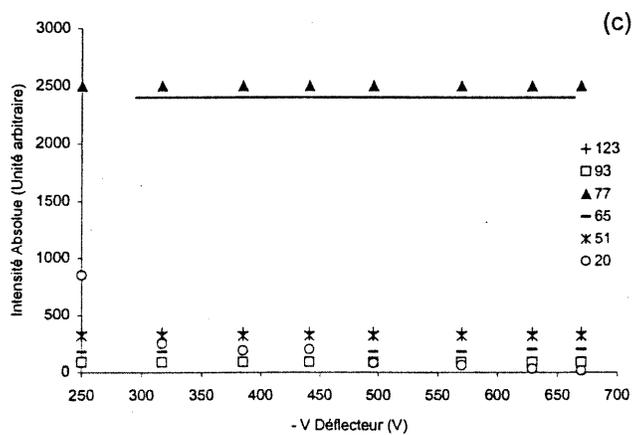
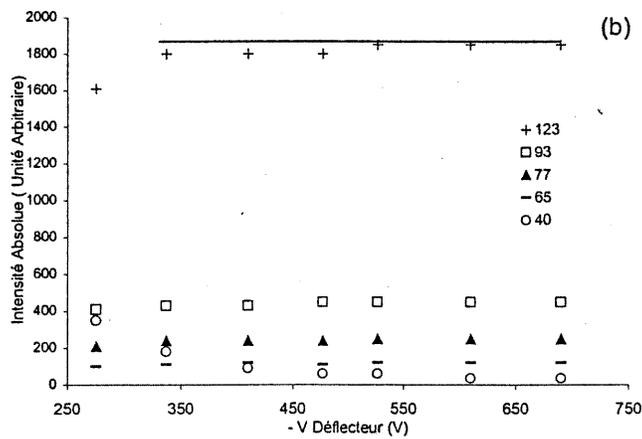
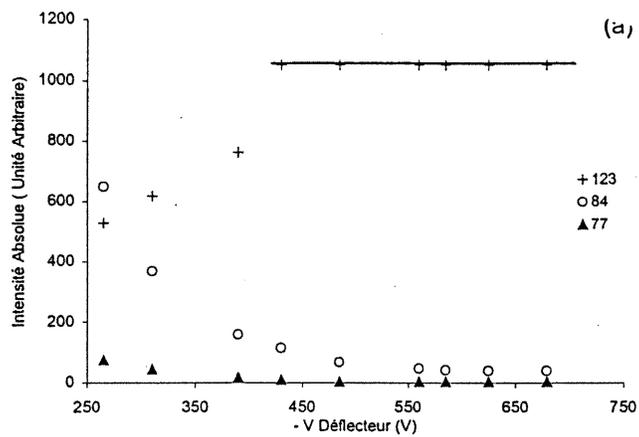


Figure IV-15 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode positif en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon, le repousseur et le déflecteur sont fusionnés en une même plaque, Montage B

«lignes de champs du déflecteur n'ait plus cours, » est important de définir quel est le montage que présente la meilleure sensibilité. Nous avons donc analysé une série de trois biphényles polychlorés 1,2,4. Le rapport des aires des pics correspondant aux analytes est reporté dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV-2 Sensibilité des BPC choisis pour les montages A et B

Rapport des Aires Intégrées des pics chromatographiques		
	Montage (A) / Montage Initial	Montage (B) / Montage Initial
1	2,2	2,9
2	2,5	3
4	2,4	2,7

La sensibilité absolue du montage où le déflecteur et le repousseur sont au même potentiel est en moyenne 2.4 fois supérieure à la sensibilité du montage initial. La sensibilité absolue du montage où le déflecteur et le repousseur forment une même entité, est en moyenne 2.9 fois supérieure à la sensibilité du montage initial.

Il est donc clair que diminuer la distance qui sépare le volume d'ionisation en fusionnant repousseur d'ions et déflecteur, a deux effets principaux. Premièrement, la pénétration des lignes de champs du déflecteur permet ainsi d'être évitée, deuxièmement, la sensibilité est augmentée pratiquement par un facteur trois. L'augmentation de la sensibilité de la source MAB est plus importante pour le montage B que pour le montage A. C'est pour l'ensemble de ces raisons, que nous avons choisi de travailler avec le montage B, et avons vérifié que le mode négatif répondait de la même façon que le mode positif.

#### IV.2.5.2. Mode Négatif

Les montages A et B ont été étudiés. Il s'est avéré, au cours de ces études, que les tendances d'évolution de l'intensité absolue des ions en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur, étaient similaires. La différence a été notée au niveau de l'intensité absolue des ions formés du nitrobenzène pour les deux montages.

L'intensité des ions est deux fois plus importante pour le montage B que pour le montage A pour une quantité de deux microlitres de nitrobenzène injectés dans le réservoir. C'est pourquoi nous présenterons uniquement les résultats obtenus avec le montage B où déflecteur et repousseur d'ions ne forment plus qu'une seule lentille.

Nous avons donc vérifié pour les décharges de krypton, argon, néon, l'évolution de l'intensité absolue des pics des ions du nitrobenzène en fonction de la valeur imposée sur le potentiel, figure IV-16. Pour ne pas compliquer l'interprétation de nos données, nous avons opéré dans des conditions où le tampon était absent du volume d'ionisation. De cette manière, nous n'étions pas confrontés en plus de l'interprétation concernant la pénétration éventuelle des lignes de champs du déflecteur dans le volume d'ionisation, à l'interprétation du rôle du gaz tampon sur la formation des ions négatifs.

Avec un tel montage, il a été possible d'obtenir un signal d'ions négatifs dans des conditions de réglage de source que l'on considère comme "normal". La tension appliquée sur le repousseur d'ions suivant l'état de propreté de la source, possède en effet, une valeur comprise entre  $-2V$  et  $-8V$ . La valeur négative indique qu'il est effectivement utilisé pour repousser les ions négatifs vers la fente de sortie. Nous constatons, d'autre part, que l'intensité absolue des ions en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur reste relativement constante. Cet effet indique que la très légère pénétration des lignes de champs du déflecteur, pour un tel montage, ne perturbe pas ou très peu l'extraction des ions et la formation des ions négatifs. Nous avons donc retenu ce montage pour l'étude de la formation des ions négatifs avec le mode MAB.

Les simulations SIMION nous ont, dans un premier temps, permis de vérifier que la source MAB dans son montage initial n'était pas un montage idéal en mode positif comme en mode négatif : les lignes de champs issues du déflecteur pénètrent dans le volume d'ionisation. Les répercussions de cette pénétration résident au niveau l'extraction dans les deux modes d'ionisation, mais résident également au niveau du temps de résidence de l'agent ionisant du mode négatif, les électrons.

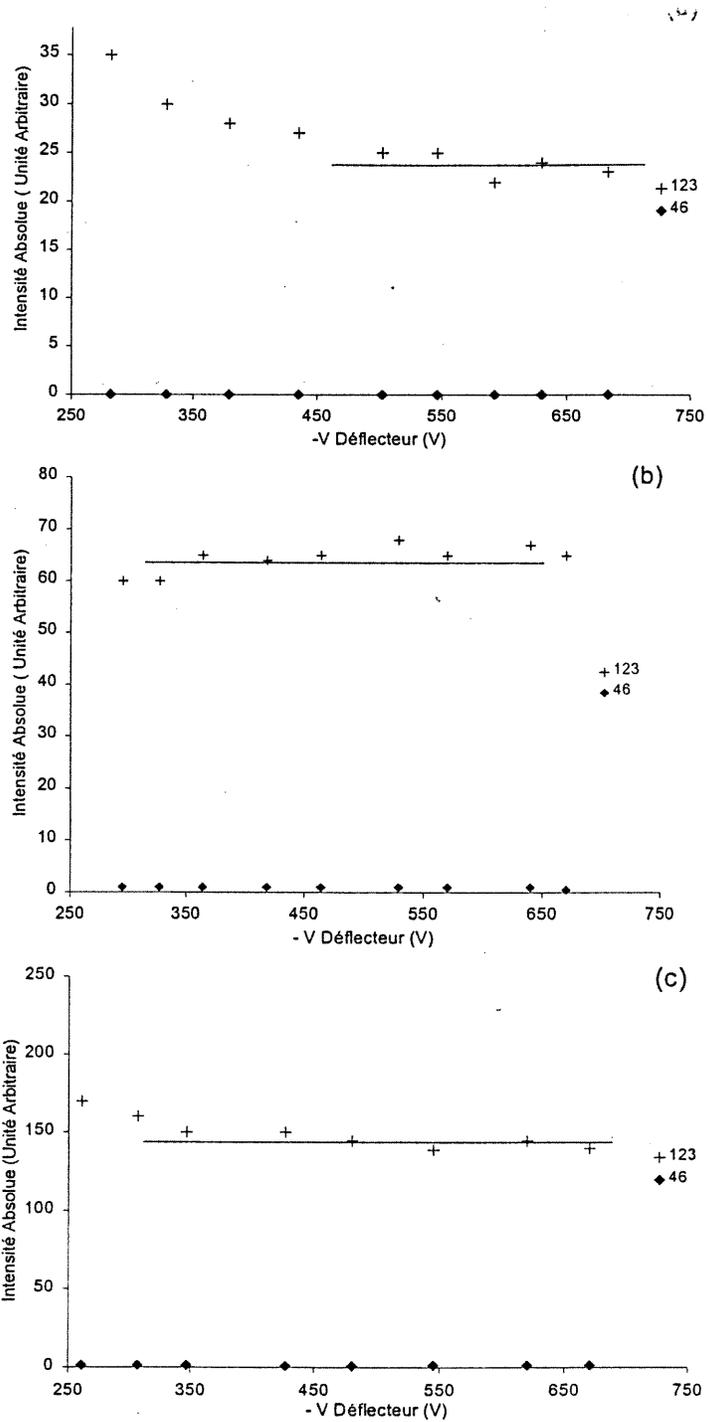


Figure IV-16 Variation de l'intensité absolue des ions du nitrobenzène en mode négatif en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de (a) krypton, (b) argon, (c) néon, le repousseur et le déflecteur ont été fusionnés en une même plaque

Cet état de fait a été vérifié expérimentalement dans les deux modes. Il était donc, avant de poursuivre notre étude en mode négatif, indispensable de résoudre ce problème.

Plusieurs solutions ont été introduites dans ce but. Ces solutions ont elles aussi été analysées par simulations et pratiquement. Quatre solutions ont été proposées : grille montée sur le repousseur d'ions, plaque supplémentaire située entre le déflecteur et le repousseur d'ions qui permet de blinder la source, repousseur d'ions et déflecteur sont au même potentiel, et fusion du repousseur d'ions et du déflecteur en une même entité. De ces quatre solutions, seule la dernière a été retenue. En effet de ces quatre solutions, seule la dernière permet à la fois d'allier le fait que la pénétration des lignes de champs du déflecteur n'a plus cours dans le volume d'ionisation, donc plus aucune influence sur l'extraction des ions, et permet d'augmenter la sensibilité liée à l'exploitation de cette source en mode positif et négatif d'un facteur de 2,9 en mode positif et 2 en mode négatif.

Nous pouvons maintenant nous concentrer sur l'étude du mode négatif, et vérifier la véracité de nos approches évoquées au chapitre II. Nous tenterons de répondre au cours du chapitre V aux questions suivantes : est-il possible d'obtenir des ions négatifs avec un tel type de source par capture d'électrons ? Quelle est l'origine des électrons responsables de la formation des ions négatifs, sommes-nous en mesure d'expliquer la réactivité, l'enchaînement des réactions qui se déroulent dans le volume d'ionisation ?

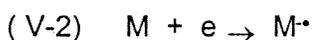
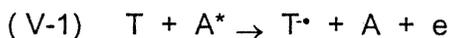
# CHAPITRE V

## CHAPITRE V LA SOURCE MAB EN MODE NÉGATIF

Nous venons d'optimiser la configuration du canon MAB. Dans cette configuration, la pénétration des lignes de champs du potentiel imposé sur le déflecteur ne vient perturber ni l'extraction, ni la formation même des ions négatifs. Nous nous sommes maintenant en mesure de nous intéresser aux phénomènes dans la source MAB, de formation des ions négatifs.

Les deux approches, A et B, de formation des ions négatifs formulées au chapitre II constituent les deux principales parties du chapitre. Si elles reposent toutes deux sur une réaction de capture d'électrons de faible énergie cinétique, elles diffèrent sur un point fondamental : l'origine des électrons responsables de la formation des anions radicalaires. Ces derniers peuvent en effet provenir de l'ionisation Penning de molécules tampon ou encore être issus de la décharge.

L'approche A est basée donc sur l'efficacité de deux réactions consécutives. La première étape consiste donc à produire des électrons de faible énergie cinétique par ionisation Penning de molécules tampon ; l'énergie cinétique de ces électrons est alors théoriquement contrôlée par la différence qui existe entre l'énergie d'ionisation de la molécule tampon et l'énergie d'excitation de l'atome métastable utilisé dans la décharge. La deuxième étape est celle de la capture par le composé d'affinité électronique positive, de l'électron précédemment formé.



A\*: gaz rare dans l'état d'excitation x, et d'énergie d'excitation E(A\*)

T: molécule tampon, dont l'énergie d'ionisation est IE(T)

M: molécule possédant une affinité électronique positive

En premier lieu, nous avons vérifié la possibilité de produire des ions négatifs. Le potentiel imposé sur le déflecteur est maintenu à - 500V par rapport à l'anode de manière à être certain que les électrons issus de la décharge ne pénètrent pas dans le volume d'ionisation, Chapitre IV. Nous avons ensuite voulu distinguer les différents phénomènes qui se déroulaient en source, essayer de mieux comprendre

les tenants et les aboutissants de la présence des molécules tampon, des ions positifs formés par ionisation Penning sur la formation des ions négatifs. Nous avons ainsi envisagé les différentes réactions qui pouvaient se dérouler dans le volume d'ionisation (réactions de recombinaison, de dissociation entre les différentes espèces présentes en source, de désactivation des atomes métastables par les électrons issus de l'ionisation Penning du tampon) afin de « modéliser » la production des ions négatifs suivant une telle approche de formation. Nous nous sommes finalement intéressés à l'efficacité de formation des ions négatifs avec la source MAB.

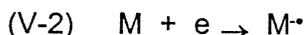
L'approche B repose sur la capture d'électrons issus de la décharge. Nous avons vu au Chapitre IV que la diminution du potentiel imposé sur le déflecteur permet une entrée massive dans le volume d'ionisation des espèces chargées de la décharge, ions positifs et électrons. Cette situation constituera la deuxième partie de ce chapitre, où la différence de potentiel imposée entre le déflecteur et l'anode sera maintenue à une différence de potentiel inférieure à celle qui existe entre l'anode et la cathode. Rappelons ici que le courant de la décharge est de quelques dizaines de milliampères, par conséquent, la densité d'électrons susceptibles de pénétrer dans le volume d'ionisation est éventuellement importante. Nous avons, à nouveau, tenté de mettre en évidence les réactions prédominantes qui avaient alors lieu en source, la répercussion qu'elles pouvaient avoir sur les spectres de masse des molécules analysées en mode négatif. Nous espérons dans de telles conditions expérimentales, améliorer la sensibilité de formation des ions négatifs avec la source MAB. Finalement, nous nous interrogerons sur le parallèle qu'il est possible de faire avec les conditions de capture électronique en ionisation chimique positive, ECNI.

## **V.1. APPROCHE A : FORMATION DES IONS NÉGATIFS PAR CAPTURE D'ELECTRONS ISSUS DE L'IONISATION PENNING D'UN GAZ TAMPON**

Faisons un rapide rappel concernant l'approche A qui a déjà été évoquée au chapitre II, section II.2.1.

### V.1.1. Rappels concernant l'approche A

L'approche A est basée sur le fait qu'aucune espèce chargée de la décharge n'est en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation (le potentiel imposé sur le déflecteur est maintenu à -500V par rapport à l'anode). Suivant notre approche A, la formation des ions négatifs serait alors issue de l'enchaînement de deux réactions prédominantes, la réaction Penning du gaz tampon suivie de la capture de l'électron ainsi formé par la molécule d'affinité électronique positive.



$A^*$  : gaz rare dans l'état d'excitation possédant une énergie d'excitation  $E(A^*)$

$T$  : molécule tampon, dont l'énergie d'ionisation est  $IE(T)$

$M$  : molécule possédant une affinité électronique positive

Le système doit remplir un certain nombre d'exigences. L'énergie d'excitation des atomes  $A$  se doit d'abord d'être supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule à ioniser. Il est préférable que cette dernière reste le plus près possible de l'énergie d'ionisation du tampon, afin que les électrons libérés au cours de l'ionisation Penning aient la plus faible énergie cinétique possible. L'énergie cinétique de l'électrons libérés au cours de l'ionisation Penning est comprise théoriquement dans l'intervalle :

$$(V-3) \quad E_{\text{Cinétique}}(e) [0 \text{ eV}; E(A^*) - IE(T) \text{ eV}]$$

$E(A^*)$  : Energie d'excitation de  $A$

$IE(T)$  : Energie d'ionisation de l'analyte-tampon.

Nous avons évoqué au cours du paragraphe II.2.1, que la distribution en énergie cinétique des électrons libérés au cours de l'ionisation Penning du tampon  $T$  n'était pas aussi simple que ce que reflète l'équation (V-3). Elle dépend de l'atome excité  $A^*$ , de la nature du tampon ( atome ou molécule). Dans le cas d'ionisation Penning d'atomes, la distribution en énergie cinétique des électrons libérés au cours de l'ionisation Penning est discrète, elle tend vers une distribution continue pour des molécules polyatomiques<sup>48</sup>.

Ce qui nous intéresse dans notre cas particulièrement est de favoriser la formation d'électrons de faible énergie cinétique. Effectivement, la capture résonnante d'un électron de faible énergie cinétique par une molécule ayant une affinité électronique positive permet d'aboutir à la formation d'un radical anion  $M^{\bullet-}$  de faible énergie interne donc stable<sup>58</sup>.

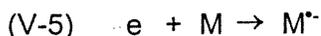
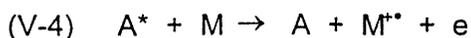
Nous avons, d'autre part, évoqué au Chapitre II, que l'électron formé au cours de l'ionisation Penning était susceptible de s'engager dans d'autres réactions que celle de la capture d'électrons : réaction de désactivation des atomes métastables au cours de collisions inélastiques, d'ionisation d'atomes métastables, ainsi que réaction de neutralisation d'atomes positifs. Seule l'expérience est en mesure de prouver que la réaction de capture électronique est suffisamment efficace par rapport aux autres voies de réaction, pour être en mesure d'observer des ions négatifs.

### **V.1.2. Obtention d'ions négatifs**

Pour étudier le mode négatif avec la source MAB suivant l'approche A, nous avons choisi comme premier système d'étude le système le plus simple que l'on puisse imaginer, où tampon et analyte sont les mêmes entités. De cette façon, l'électron produit au cours de l'ionisation Penning peut uniquement collisionner avec le nitrobenzène ou le gaz de décharge. Nous travaillerons ensuite avec des systèmes plus complexes, où substrat et gaz tampon sont des entités différentes, ce qui nous permettra de mieux comprendre les événements qui ont lieu en source.

#### **V.1.2.1. Le composé à analyser joue également le rôle de tampon**

Nous avons donc décidé, pour la première expérience en mode négatif, de travailler dans les conditions expérimentales suivantes : gaz tampon et analyte sont en fait la même molécule.



A\* : gaz rare dans l'état d'excitation métastable,

M : molécule analyte-tampon

Le choix de prendre un composé à analyser et tampon comme une seule entité permet de contourner un certain nombre de problèmes. Pour un tel système, il n'y a en aucun cas besoin de se soucier de la compétition entre l'ionisation Penning du tampon et de l'analyte. Le seul devenir de l'atome métastable qui pénètre dans le volume de source, à moins qu'il ne se désactive, est d'ioniser l'unique molécule présente en source, (analyte = tampon), et de générer un électron de faible énergie cinétique. En choisissant de travailler avec un tel système, la compétition des processus d'ionisation Penning ne peut avoir lieu. D'autre part, la probabilité de collision entre une molécule d'analyte et un électron thermique issu de l'ionisation Penning est maximisée, car seul l'analyte et le gaz de décharge sont présents dans la source. Il n'est donc plus nécessaire de se soucier si le rapport des pressions partielles du tampon et analyte sont effectivement adéquates.

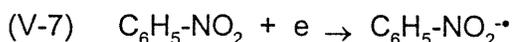
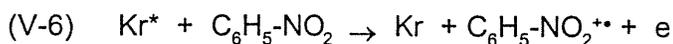
Le but de cette première expérience était donc, en se plaçant dans les conditions expérimentales les plus simples possibles, de savoir si nous pouvions former des ions négatifs avec la source MAB. Si la source MAB a largement été étudiée en mode positif et a su démontrer toute sa puissance analytique, aucune étude n'a été menée en mode négatif. Il restait jusqu'à présent un aspect complètement inexploité de la source MAB.

#### V.1.2.1.1. Choix du système

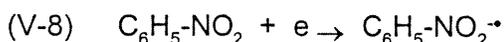
Le choix de l'analyte-tampon à utiliser dans ce premier type d'expérience, s'est porté sur le nitrobenzène pour plusieurs raisons. D'une part, le nitrobenzène possède une forte affinité électronique, 1 eV<sup>53</sup>. Il est donc susceptible de capter des électrons, et sa section efficace de capture est maximum pour une énergie cinétique d'électrons proche de 0 eV<sup>148</sup>. L'énergie d'ionisation (9,86 eV)<sup>151</sup> de cette molécule est en parfaite correspondance avec l'énergie d'excitation des métastables du

krypton, ( ${}^3P_2$  : 9,92eV,  ${}^3P_0$  : 10,56eV). Ainsi au cours de l'ionisation Penning du nitrobenzène, des électrons quasi thermiques sont formés, l'énergie cinétique varie entre 0 eV et 0,7 eV maximum. Il est à souligner ici que le krypton dans l'état métastable  ${}^3P_2$  est présent en très grande majorité, la proportion de  ${}^3P_0 / {}^3P_2$  est de 1/35<sup>89</sup>. Par conséquent, une très faible partie des électrons peut atteindre théoriquement l'énergie de 0,7 eV. Malheureusement, aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant l'ionisation Penning du nitrobenzène par le krypton, nous n'avons pas de renseignements sur la distribution en énergie cinétique des électrons formés au cours de l'ionisation Penning du nitrobenzène.

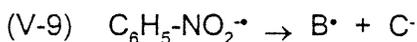
Lorsque le krypton est utilisé comme gaz de décharge et l'analyte-tampon est le nitrobenzène, nous nous attendons, à observer principalement en mode négatif la formation de l'ion moléculaire suivant l'enchaînement des réactions (V-6 et 7).



Nous nous attendons, d'autre part, à une absence de fragmentation pour plusieurs raisons. La première raison est due aux données thermodynamiques (l'endothermicité ou l'exothermicité de la réaction de formation des ions fragments issus de la décomposition de l'anion moléculaire) que nous avons été en mesure de recueillir. Pour qu'il y ait fragmentation possible, il faut que la variation de l'enthalpie de formation  $\Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2^{\bullet})$  soit inférieure à la variation de l'enthalpie de formation des ions  $\Delta H(\text{lons})$  :



$$\Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2^{\bullet}) = \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2^{\bullet}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2) = -AE(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2)$$



$$\Delta H_f(\text{lons}) = \Delta H_f(\text{B}^{\bullet}) + \Delta H_f(\text{C}^{\bullet}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2^{\bullet})$$

La figure V-1 résume les données thermodynamiques que nous avons été en mesure de réunir<sup>151</sup>. Toutes les réactions qui permettent d'aboutir à la formation des ions  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{O}^-$  sont plus endothermiques d'au moins 70 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport à la réaction de formation de l'ion moléculaire  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2^{\bullet}$ . Elles pourront

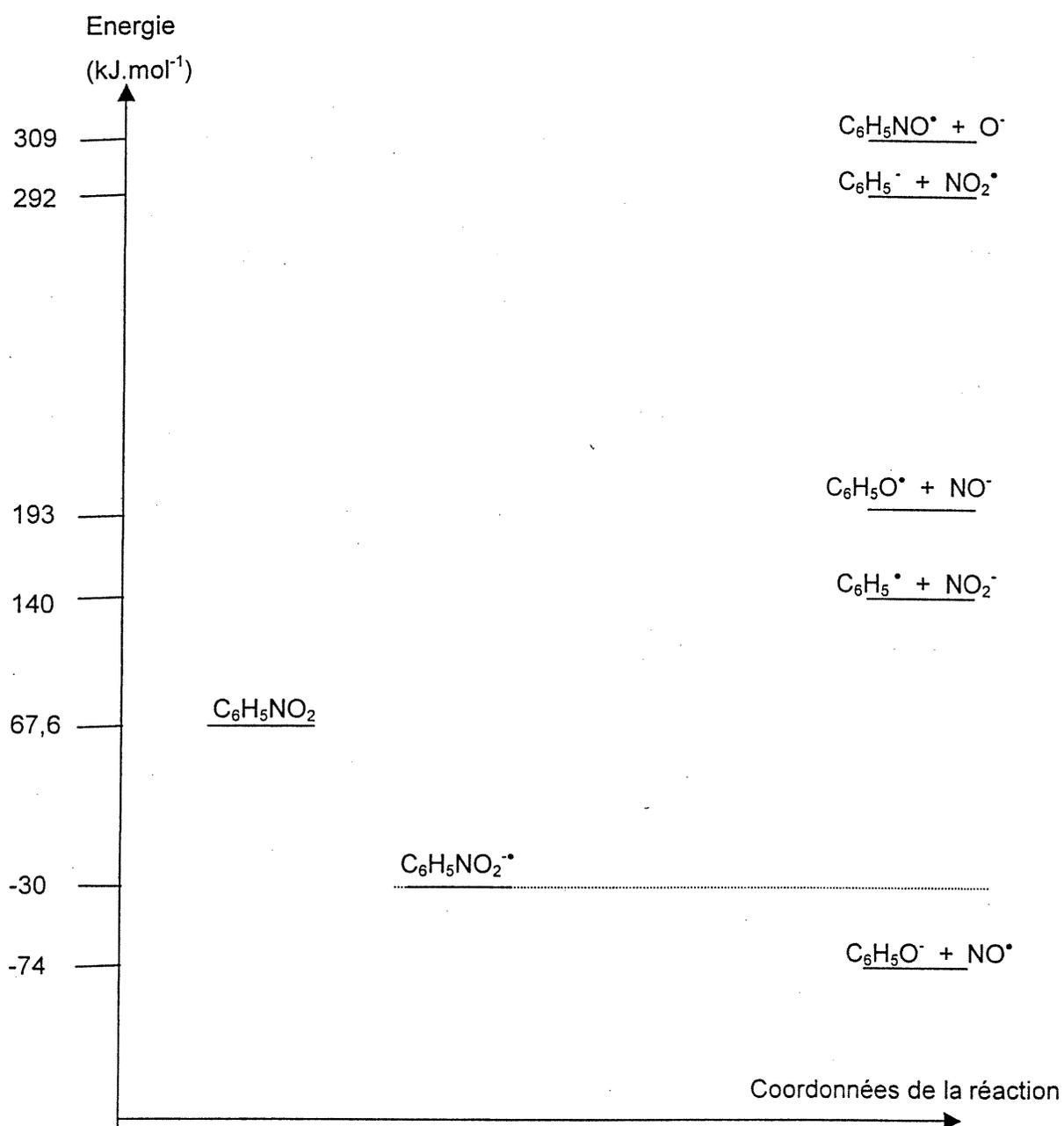


Figure V-1 Bilan énergétique de la formation des ions fragments du nitrobenzène

avoir lieu uniquement si les électrons responsables de la capture sont suffisamment énergétiques pour compenser cette endothermicité. La réaction qui aboutit à la formation de l'ion  $C_6H_5O^-$  est exothermique, et par conséquent il est possible que nous soyons en mesure d'observer cet ion. Il est, cependant, à noter que la formation de l'ion  $C_6H_5O^-$  provient d'une réaction d'isomérisation. L'isomérisation peut avoir lieu par processus thermique avant ionisation ou après formation de l'ion moléculaire. Dans les deux cas, elle correspond à un réarrangement intramoléculaire de l'azote et de l'oxygène du groupement nitro qui entraîne la formation d'un intermédiaire réactionnel à trois centres<sup>26</sup>. Nous ne savons pas quelle énergie d'activation demande une telle réaction. Nous ne sommes pas assurés d'être en mesure d'observer cet ion pour des raisons d'ordre cinétique. Nous ne disposons pas de la variation d'enthalpie de formation de l'ion  $C_6H_5NO$ , et ne pouvons, par conséquent, par rapport à la thermodynamique, rien prévoir en ce qui concerne la formation de cet ion.

Les résultats obtenus dans la littérature appuient les données thermodynamiques rapportées ci-dessus. L'étude des ions négatifs du nitrobenzène par capture électronique dans la littérature a fait l'objet de nombreuses publications<sup>153,23,41,55,65,118,148</sup> et le lien entre énergie cinétique des électrons et fragmentation a été fait.

Szulejko et al.<sup>233</sup> ont examiné pour des conditions d'ECNI les changements du spectre de masse du nitrobenzène introduits par l'augmentation de la pression dans le volume d'ionisation. Lorsque de l'argon est ajouté dans le volume d'ionisation jusqu'à une valeur approximative de  $7.5 \cdot 10^{-2}$  mbar (0,1 Torr), le courant total ionique relatif à tous les ions négatifs du nitrobenzène formés augmente d'un facteur de 66. L'aspect du spectre de masse est d'autre part profondément modifié, car l'ion moléculaire  $M^+$  devient majoritaire et l'intensité relative du pic  $NO_2^-$  passe de 100% à 26%. Ces résultats mettent en avant le fait que l'introduction du gaz tampon en source permet de réduire l'énergie cinétique des électrons émis par le filament par collisions élastiques avec les molécules tampon, de réduire l'énergie interne des ions moléculaires formés également par collisions avec les molécules tampon. La conséquence immédiate de ce changement de conditions énergétiques du système est d'entraîner la formation d'une plus grande proportion d'ions moléculaires. Le

degré de fragmentation du nitrobenzène est donc une première indication de l'énergie des électrons.

L'étude de nitrobenzène par monochromateur d'électrons<sup>148</sup> a permis plus clairement faire le lien qui existe entre l'énergie cinétique de l'électron et l'efficacité de production de certains ions. La technique d'analyse consiste à faire varier l'énergie cinétique des électrons grâce à un monochromateur d'électrons, pour analyser les ions formés par spectrométrie de masse. Il est alors possible de corréler l'énergie cinétique des électrons et les états de résonance des anions formés. Laramée et al.<sup>148</sup> montrent que la formation de l'ion moléculaire maximum du nitrobenzène se produit pour une énergie cinétique d'électrons de 0,06, 3,3 et 6,9 eV correspondant à différents états de résonance de l'ion radical. Il est clair que plus l'énergie de l'électron est faible, plus la probabilité de former un ion négatif est forte : l'ion moléculaire est, par exemple, formé suivant les proportions 420:5:1 pour des énergies cinétiques d'électrons de 0,06; 3,3 et 6,9eV. Ces proportions sont explicables par le fait que la section efficace de la réaction de capture électronique,  $\sigma_e$ , est inversement proportionnelle à la racine carrée de l'énergie cinétique de l'électron,  $\epsilon_e$ , qui sert à ioniser la molécule<sup>32</sup>. D'autre part, les ions négatifs formés avec des électrons de plus faible énergie cinétique sont plus stables, et sont moins prompts à donner une réaction d'auto détachement<sup>60</sup>.

L'étude réalisée pour le nitrobenzène avec le monochromateur signale l'existence des ions fragments comme l'ion nitro  $\text{NO}_2^-$ ,  $m/z$  46, et l'ion phényl,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $m/z$  77. L'abondance relative de ces ions est maximale respectivement pour des électrons ayant une énergie cinétique de 1,2 eV et 3,5eV (dans des rapports 1 :1,1) pour l'ion nitro, et 3,6eV et 6eV pour l'ion phényl dans des rapports 1:2.

Si nous sommes en mesure d'observer un faisceau ionique négatif, il sera le point de départ de notre étude du mode négatif en vue d'une optimisation. L'allure générale du spectre de masse présence ou l'absence de l'ion moléculaire, d'ions fragments, sera alors une mine précieuse de renseignements concernant le contexte énergétique où sont formés les ions négatifs.

### V.1.2.1.2.Résultats-Discussion

Nous avons donc réalisé notre première expérience en mode négatif avec le nitrobenzène comme tampon et analyte. Il est introduit dans le volume d'ionisation à un débit de  $1\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui entraîne une pression dans le volume d'ionisation d'environ 0,2 mbar. Le gaz de décharge utilisé est le krypton. S'il est très difficile dans de tel contexte de contrôler la pression dans le volume d'ionisation, il n'en reste pas moins vrai que c'est dans ces conditions expérimentales, que nous avons enregistré le premier spectre de masse en mode négatif avec la source MAB, figure IV-2. Ce résultat a été très important pour nos travaux. En effet, au cours du Chapitre II, et plus précisément du paragraphe portant sur l'approche A, nous avons évoqué le fait que l'électron présent dans le volume d'ionisation était susceptible de s'engager dans un certain nombre de réactions autre que la réaction de capture électronique :

- réactions de désactivation des atomes métastables par collisions inélastiques,  $e^*(\varepsilon_1) + A^* \rightarrow A + e^*(\varepsilon_2)$  avec  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ ,  $\varepsilon$  : énergie cinétique des électrons),
- réaction d'ionisation des atomes métastables ( $e^*(\varepsilon_1) + A^* \rightarrow A^{**} + 2e^-$ ),
- de neutralisation d'ions positifs ( $e^- + M^+ \rightarrow M$ ).

La littérature ne compare pas directement toutes ces réactions, mais les constantes de vitesse que nous avons recueillies, (elles sont de l'ordre<sup>21,107</sup> de  $10^{-6}$ - $10^{-9}\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  pour les réactions 1 et 2, et de l'ordre<sup>205</sup> de  $10^{-12}\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  pour la réaction 3), montrent qu'il y a compétition entre la réaction de désactivation des atomes métastables par collisions inélastiques électroniques et la réaction de capture électronique. Avant la première expérience menée en mode négatif avec le nitrobenzène, il n'était pas possible de savoir si la réaction de capture électronique serait suffisamment efficace pour que nous puissions être en mesure d'enregistrer un spectre de masse. Elle a été la preuve que même si l'électron présent dans le volume d'ionisation s'engageait dans différentes réactions annexes, la réaction de capture d'électron est suffisamment favorisée pour que l'on détecte des ions négatifs. Il nous est toutefois difficile d'évaluer l'efficacité de la réaction de capture d'électrons par rapport aux autres réactions dans lesquelles l'électron est en mesure de s'engager.

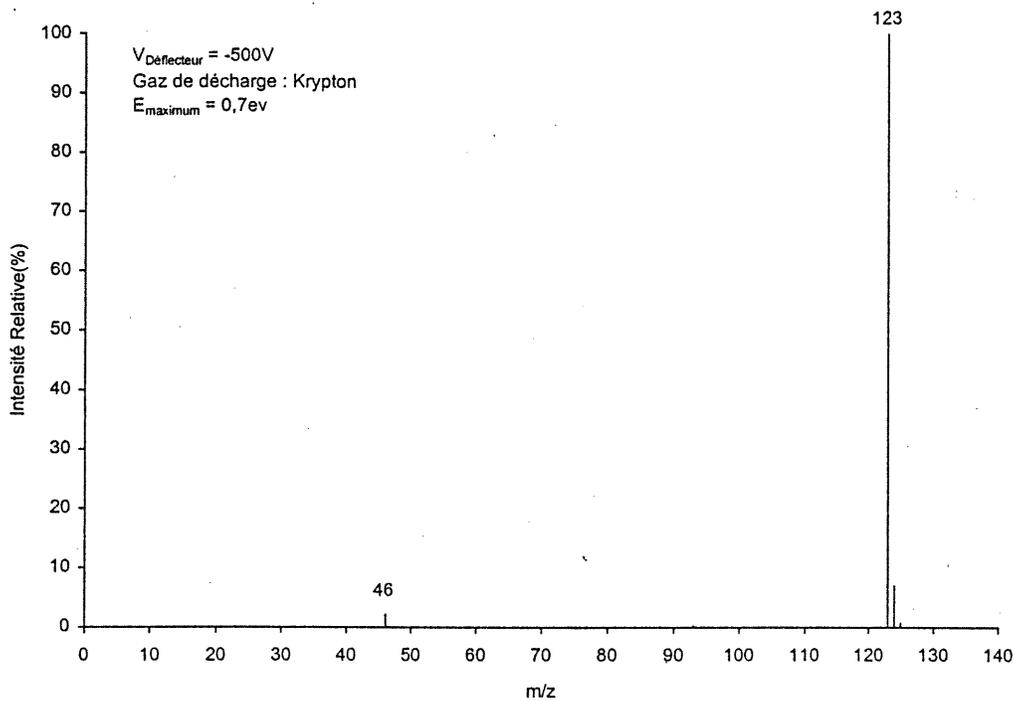


Figure V-2 Spectre de masse du nitrobenzène en mode négatif

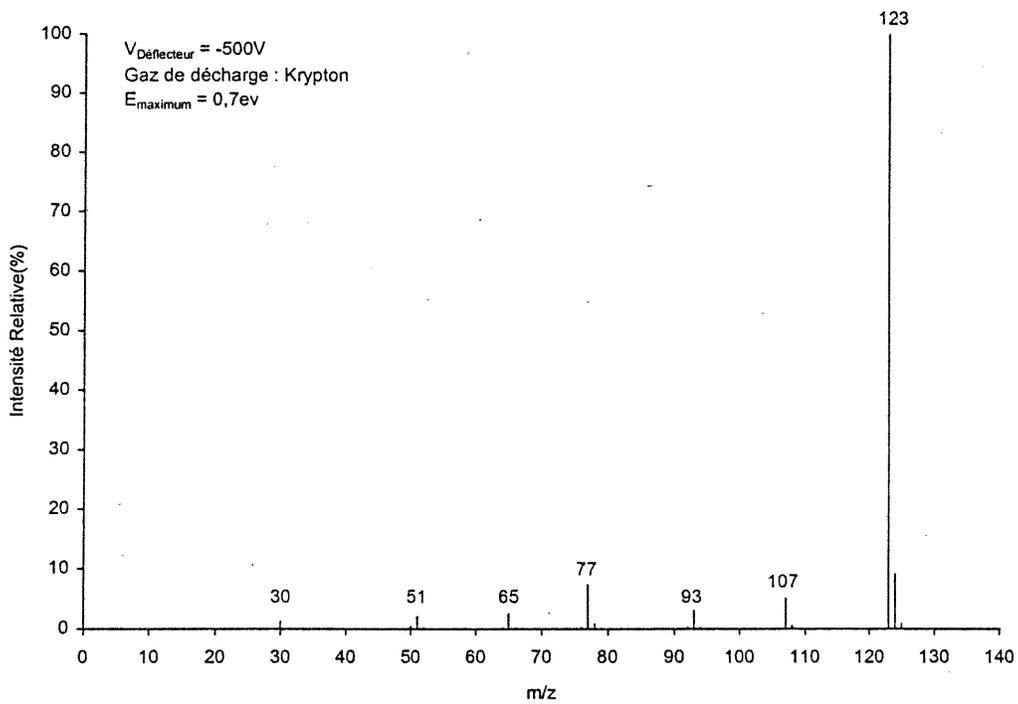
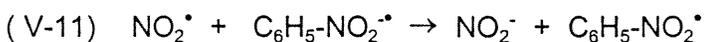
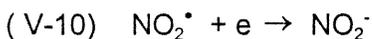


Figure V-3 Spectre de masse du nitrobenzène en mode positif

Regardons maintenant plus en détail le spectre de masse du nitrobenzène obtenu en mode négatif. Il est constitué majoritairement de l'ion moléculaire  $m/z$  123  $M^+$  (100%) et de l'ion  $m/z$  46  $NO_2^-$  (2%). La présence presque unique de l'ion moléculaire indique que les électrons présents dans le volume d'ionisation et responsables de la capture électronique ont une énergie cinétique faible. S'il ne nous est pas possible à cette étape de notre travail d'affirmer de façon définitive que les électrons responsables des réactions de capture électronique ont pour principale origine la réaction d'ionisation Penning, le fait que l'ion moléculaire du nitrobenzène soit principalement présent dans le spectre de masse, ne contredit pas notre approche de départ. Les électrons responsables de la capture électronique ne semblent pas avoir une énergie cinétique suffisante ( $<2,3\text{eV}$ ) pour entraîner la formation de l'ion  $m/z$  77  $C_6H_5^-$  qui reste absent du spectre de masse.

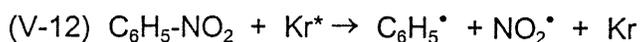
La présence de l'ion  $NO_2^-$  peut avoir plusieurs explications. La première reposerait sur la présence d'électrons d'énergie cinétique supérieure à une énergie thermique. Nous avons noté précédemment que l'énergie cinétique maximum des électrons issus de l'ionisation Penning du nitrobenzène par le krypton excité dans l'état  $^3P_0$ , pouvait atteindre 0,7 eV. Si nous regardons d'un point de vue purement thermodynamique, la formation de ces fragments nécessitent un apport minimal de 0,75 eV pour vaincre l'endothermicité de la réaction de fragmentation  $C_6H_5NO_2^+ \rightarrow C_6H_5^+ + NO_2^-$ , mais dans ce cas, nous ne tenons pas compte de l'énergie cinétique des particules. D'après l'étude faite par Laramée et al.<sup>148</sup> sur le nitrobenzène par monochromateur d'électrons, une énergie cinétique de 0,7 eV est en mesure d'entraîner la formation de fragments  $NO_2^-$  et  $C_6H_5^+$ .

Une deuxième explication concernant l'origine de formation de l'ion  $NO_2^-$ , repose sur la capture d'un électron par le radical  $NO_2^+$  ou la réaction d'échange de charge avec le nitrobenzène. Ce dernier a effectivement une très forte affinité électronique (2,3 eV) supérieure à celle du nitrobenzène (1 eV)<sup>53</sup>.



Le radical  $NO_2^+$  peut avoir plusieurs origines. Il est susceptible d'être issu de

la décomposition thermique de la molécule ou encore d'une réaction de surface ou encore la rupture homolytique du nitrobenzène comme indiquée dans l'équation (V-12). L'énergie d'excitation du krypton (9,92 et 10,5 eV) est en effet assez grande pour rompre la liaison C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NO<sub>2</sub> (3,05 eV). L'affinité électronique (2,3 eV) du NO<sub>2</sub><sup>•</sup> étant supérieure à celle du C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup> (1eV), NO<sub>2</sub><sup>•</sup> devrait être formée préférentiellement à C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup>.



La dernière explication concernant la formation de l'ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, pourrait être liée à la fragmentation de l'ion moléculaire M<sup>•</sup> au niveau de la fente de sortie. Nous rappelons ici les conditions expérimentales de l'expérience : le nitrobenzène sous forme liquide est introduit en source par une colonne capillaire à un débit de 1 μL.min<sup>-1</sup>. Il est vaporisé au niveau de l'interface GC et entraîne une pressurisation du volume d'ionisation supérieure à 0,2 mbar. Il existe donc une zone de pression relativement haute devant la fente de sortie. De plus, la différence entre le potentiel de la source et de la première lentille d'extraction est de plus de ±1000V (mode positif ou négatif). La zone entre la fente de sortie et la lentille d'extraction peut en fait être assimilée à une « cellule de collision », où l'anion M<sup>•</sup> se fragmente grâce aux échanges d'énergie qui ont lieu au cours des collisions avec les molécules présentes<sup>109</sup>. L'ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> que nous observons, serait donc formé dans cette zone et non dans le volume d'ionisation. La preuve que cette approche est envisageable, est contenue dans le spectre de masse du nitrobenzène enregistré en mode positif, figure V-3. Les atomes de krypton dans les états excités (<sup>3</sup>P<sub>2</sub> : 9,92eV, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> : 10,56eV) issus de la décharge<sup>89</sup> suivant un rapport <sup>3</sup>P<sub>0</sub> / <sup>3</sup>P<sub>2</sub> de 1 pour 35, ne contiennent pas suffisamment d'énergie d'excitation pour aboutir à la formation d'ions fragments positifs, l'énergie d'ionisation du nitrobenzène étant de 9,86 eV. Or dans le spectre de masse du nitrobenzène obtenu en mode positif dans les mêmes conditions que précédemment, nous sommes en mesure d'observer la présence des ions fragments m/z 107 (M-O)<sup>+</sup>, m/z 93 (M-NO)<sup>+</sup>, m/z 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, m/z 65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, m/z (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 51. La fragmentation en mode positif observée dans des conditions expérimentales où le nitrobenzène est introduit à un débit de 1 μL.min<sup>-1</sup>, ne peut que

provenir de la décomposition de l'ion  $M^*$  dans la « cellule de collision » située au niveau de la fente de sortie. Il en serait de même pour la formation de l'ion négatif  $m/z$  46  $NO_2^-$  en mode négatif : il proviendrait donc de la décomposition de l'ion moléculaire  $M^*$ . Sa faible intensité serait due au fait que le transfert d'énergie moyen, en mode négatif, au cours d'une activation collisionnelle est d'autant plus grand que la collision a lieu à faible énergie<sup>56,109</sup>. A plus haute énergie, l'ion négatif activé au cours de la collision tente de redonner la molécule neutre et un électron par réaction d'auto-détachement, ou encore donner lieu à des réactions de neutralisation et réionisation<sup>65,165</sup>.

La présence de l'ion  $NO_2^-$  dans le spectre de masse du nitrobenzène en mode négatif peut être attribuée à une des trois explications que nous venons de donner. Il nous est cependant impossible de trancher pour une de ces trois solutions de manière catégorique, et il semble vraisemblable de penser que ces trois situations ont une certaine réalité. Nous soulignerons que quelle que soit l'interprétation que nous pouvons donner à la formation de l'ion  $NO_2^-$ , elle est beaucoup moins favorisée que la formation de l'ion moléculaire, et reste un processus mineur. La capture électronique résonnante en mode négatif dans ce contexte expérimental particulier est la réaction prédominante.

Le fait qu'il ait été possible d'obtenir le spectres de masse du nitrobenzène en mode négatif dans les conditions particulières où analyte et tampon ne forment qu'une seule et même molécule, indique que la réaction de capture électronique qui aboutit à la formation d'anions radicalaires, se déroule en source. Le spectre de masse est constitué en très grande majorité de l'ion moléculaire  $M^*$ , et caractérise des réactions de capture d'électrons ayant une très faible énergie cinétique. Ces résultats nous ont porté à croire que nous pouvions aller plus loin dans l'étude des ions négatifs avec une telle source d'ionisation. Si intuitivement nous supposons que les électrons responsables de la capture électronique proviennent effectivement de l'ionisation Penning des molécules tampon, il est cependant impossible à cette étape de nos travaux, de démontrer l'origine réelle de ces électrons. Ces systèmes ont simplement servi de point de départ à la réflexion concernant la possibilité de

formation d'ions négatifs avec la source MAB. Il est maintenant important de savoir si l'obtention d'ions négatifs est concevable pour des systèmes où molécules à analyser et tampon différent. Si c'est le cas, il sera alors possible de vérifier la véracité de l'approche A à savoir que la formation des ions négatifs provient deux réactions consécutives, l'ionisation Penning d'une molécule tampon au cours de laquelle il y a libération d'un électron, suivie d'une réaction de capture de l'électron ainsi libéré par un analyte d'affinité électronique positive. Nous pourrions alors mettre clairement en évidence l'origine des électrons responsables de la réaction de capture électronique.

#### **V.1.2.2. Utilisation de plusieurs systèmes tampon – métastables**

Suite aux résultats encourageants précédemment obtenus, il est maintenant important de voir si la réaction de capture d'électrons et d'ionisation Penning du tampon, est suffisamment efficace pour le cas où analyte et tampon sont deux entités de différente nature. Contrairement au cas précédent, la probabilité que l'électron libéré au cours de l'ionisation Penning soit capté, n'est plus maximum. En effet, l'électron présente la possibilité d'interagir soit avec les molécules à analyser, soit avec les molécules du gaz tampon. Il peut tout comme précédemment neutraliser les ions positifs présents dans la source, ou encore désactiver les atomes métastables. D'autre part, nous noterons que la molécule à analyser peut être soumise à de nombreuses réactions : ionisation Penning, formation d'ions négatifs par capture électronique, mais également une réaction d'échange de charge avec le tampon ionisé. Il est difficile, à priori, de prédire l'enchaînement et l'efficacité des différentes réactions dans la source.

L'étude de différents systèmes gaz de décharge- tampon a été réalisée dans un premier temps simplement pour vérifier si l'utilisateur de la source MAB est effectivement en mesure d'obtenir un signal d'ions négatifs dans de telles conditions expérimentales. Ces systèmes étudiés sont choisis avec soin et doivent remplir les conditions suivantes :

- Du point de vue chimique. Le tampon, par ionisation Penning, a pour principal rôle de fournir des électrons nécessaires à la formation d'ions négatifs. Il est

souhaitable idéalement qu'il possède des caractéristiques telles qu'il ne puisse réagir avec les molécules à analyser( réactions d'échange de charge, etc).

- Du point de vue énergétique. Les couples métastables-tampon sont choisis de telle façon que l'énergie des électrons produits au cours de l'ionisation Penning soit la plus faible possible théoriquement ( $E(A^*)-IE(T)$ ).

Nous nous sommes donc intéressés à un certain nombre de systèmes gaz de décharge- tampon dont nous rappelons les caractéristiques dans le tableau V-1. Chaque système possède ses caractéristiques énergétiques. Suivant les systèmes choisis, nous sommes théoriquement en mesure d'atteindre des énergies d'électrons qui varient de 0 (dans le cas hypothétique où le tampon emmagasine toute l'énergie excédentaire de la réaction sous forme d'énergie interne), à un maximum qui correspond à la différence qui existe entre l'énergie d'excitation du gaz de décharge et de l'énergie d'ionisation du tampon. Nous discuterons plus tard de la distribution en énergie cinétique des électrons obtenus au cours de l'ionisation Penning suivant les différents cas de figures, et verrons s'ils sont en mesure d'influencer les spectres de masse obtenus.

Pour chacun de ces systèmes, nous avons été en mesure de mettre clairement en évidence un signal d'ions négatifs plus ou moins intense, prouvant ainsi la possibilité de former des ions négatifs dans un contexte où tampon et analyte sont deux entités de nature différentes. Nous présentons, à titre d'exemple, les spectres de masse des molécules suivantes 1-4 dinitrobenzène ( $EA : 2,0 \text{ eV}$ )<sup>140</sup>, 1-4 bromo nitrobenzène ( $EA : 1,29 \text{ eV}$ )<sup>134</sup>, 9 nitroanthracène ( $EA : 1,43 \text{ eV}$ )<sup>140</sup>, 4-4' dibromooctofluorobiphényle ( $EA : 0,91 \text{ eV}$ )<sup>134</sup> obtenues avec les systèmes gaz de décharge- gaz tampon néon-argon, azote-xylène.

Les spectres de masse généralement obtenus présentent peu de fragmentations et l'ion moléculaire reste quelles que soient les conditions énergétiques de couple gaz tampon- gaz de décharge, l'ion majoritaire. Ces observations mettent en avant le fait que le milieu réactionnel possède des électrons de faible énergie cinétique qui conduisent à une réaction de capture électronique résonnante.

Gaz de décharge, A (Energie de l'état excité) <sup>[2]</sup> (eV)	Molécules Tampon, T (Energie d'ionisation) <sup>[3]</sup> (eV)	E(A*)- IET)(eV)	EA(Tampon)(eV)
Xénon( <u>8,31</u> -9,45)	Diéthylamine(8,01) <sup>[1]</sup>	<u>0,3</u> -1,44	-
Krypton( <u>9,92</u> -10,5)	Xylène(8,56) <sup>[1]</sup>	<u>1,36</u> -1,94	-1.12
Azote			
(6,17-7,32-8,52-8,67-9,02, 11,88)	Xylène(8,56) <sup>[1]</sup>	✓-✓-✓-0,11-0,46-3,32	-1.12
Néon( <u>16,62</u> -16,72eV)	Hélium(24,6)	✓	-0.56
Néon( <u>16,62</u> -16,72eV)	Néon(21,57)	✓	-1,6
Néon( <u>16,62</u> -16,72eV)	Argon(15,75)	<u>0,87</u> -0,97	-0,3
Néon( <u>16,62</u> -16,72eV)	Krypton(14,00)	<u>1,62</u> -1,72	-0.5
Néon( <u>16,62</u> -16,72eV)	Dioxyde de Carbone(13,77)	<u>2,85</u> -2,95	-3.2
Hélium( <u>19,82</u> -20,61eV)	Méthane(12.51)	<u>7,31</u> -8,1	-3.2

Tableau V-1 Différents Systèmes Tampon-Métastable étudiés

<sup>[1]</sup> : L'utilisation de liquide comme molécule tampon n'est pas idéale, car il est très difficile de contrôler la pression qui règne en source et d'avoir un débit continu de tampon qui pénètre dans le volume d'ionisation.

<sup>[2]</sup> : Les atomes excités soulignés sont présents dans le volume d'ionisation à un pourcentage supérieur à 80%.

<sup>[3]</sup> : Les énergies d'ionisation correspondent à des énergies adiabatiques et non pas verticales.

Ces spectres de masse contiennent également des ions fragments. Nous ne chercherons cependant pas ici à interpréter la formation des ions fragments, mais reviendrons au paragraphe V.1.3.1.1 sur cette interprétation. Nous cherchons juste à décrire les spectres et surtout à souligner le fait qu'il nous est possible d'obtenir, dans des conditions expérimentales où le tampon est une entité distincte de l'analyte, des spectres de masse en mode négatif avec la source MAB.

Le spectre de masse du 1-4 dinitrobenzène figure V-4, contient l'ion moléculaire  $m/z$  168  $M^+$  (100%), l'ion  $m/z$  152  $(M-O)^+$  (2%), l'ion fragment  $m/z$  138 (15%)  $(M-30)^+$ ,  $NO_2^-$  (<2%). L'ion  $m/z$  152  $(M-O)^+$  a déjà été observé pour les composés de la famille des dérivés nitrobenzéniques<sup>248</sup>, mais aucune donnée thermodynamique ou cinétique n'est actuellement disponible concernant cet ion. L'ion  $(M-30)^+$  a par contre fait l'objet d'un certain nombre d'études<sup>39,40,108,198,260</sup> et il a été prouvé que cet ion  $(M-30)^+$  pouvait provenir de deux types de réactions :

- Une décomposition de l'ion  $M^+$ . L'ion  $(M-30)^+$  correspond ici à l'ion  $(M-NO)^+$  et est issu d'une réaction de réarrangement, qui implique l'isomérisation nitrite-nitro suivie de la perte d'oxyde nitrique<sup>108,197</sup>.
- Une réduction de groupement  $-NO_2$  en  $-NH_2$ <sup>224</sup>. L'ion  $(M-30)^+$  correspond alors à l'ion  $(M-2O+2H)^+$ . La réaction de réduction met en jeu la présence d'hydrogène d'une part dont l'origine peut être le tampon lui-même ou encore la présence d'impuretés en source. Elle est catalysée par la paroi métallique où les atomes d'hydrogènes ont la possibilité de pouvoir s'adsorber.

La réaction de réduction dépend de la concentration de l'échantillon, de l'humidité de la source, de la propreté de la source, et du mode d'introduction de l'échantillon<sup>197,224</sup>. L'origine de formation de l'ion  $(M-30)^+$  peut être mise en évidence par différentes expériences. La première que l'on peut envisager est le marquage isotopique à l'azote 15. Si l'ion  $(M-30)^+$  provient de réduction de l'ion moléculaire, deviendra  $(M-29)^+$ , alors que s'il est issu d'une perte de NO, il deviendra l'ion  $(M-31)^+$ . La deuxième expérience à laquelle il est possible de faire appel est celle d'une étude en pression du tampon. Plus la pression augmente, plus les ions issus de la réaction de réduction diminuent, car le temps nécessaire aux analytes, pour se rendre aux parois de la source augmente.

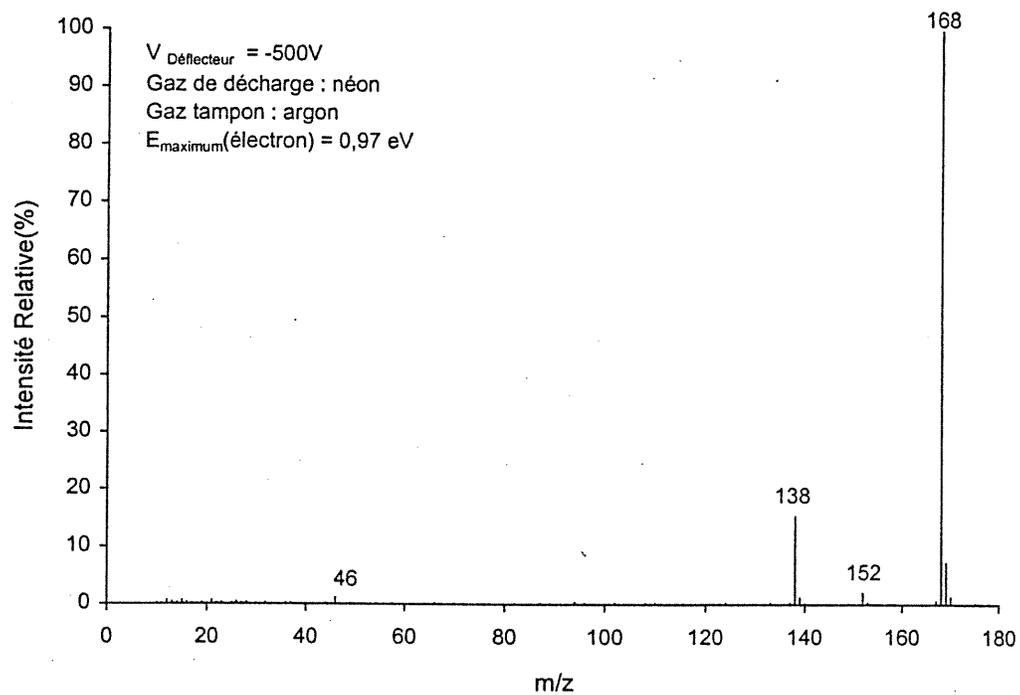


Figure V-4 Spectre du 1-4 dinitrobenzène en mode négatif

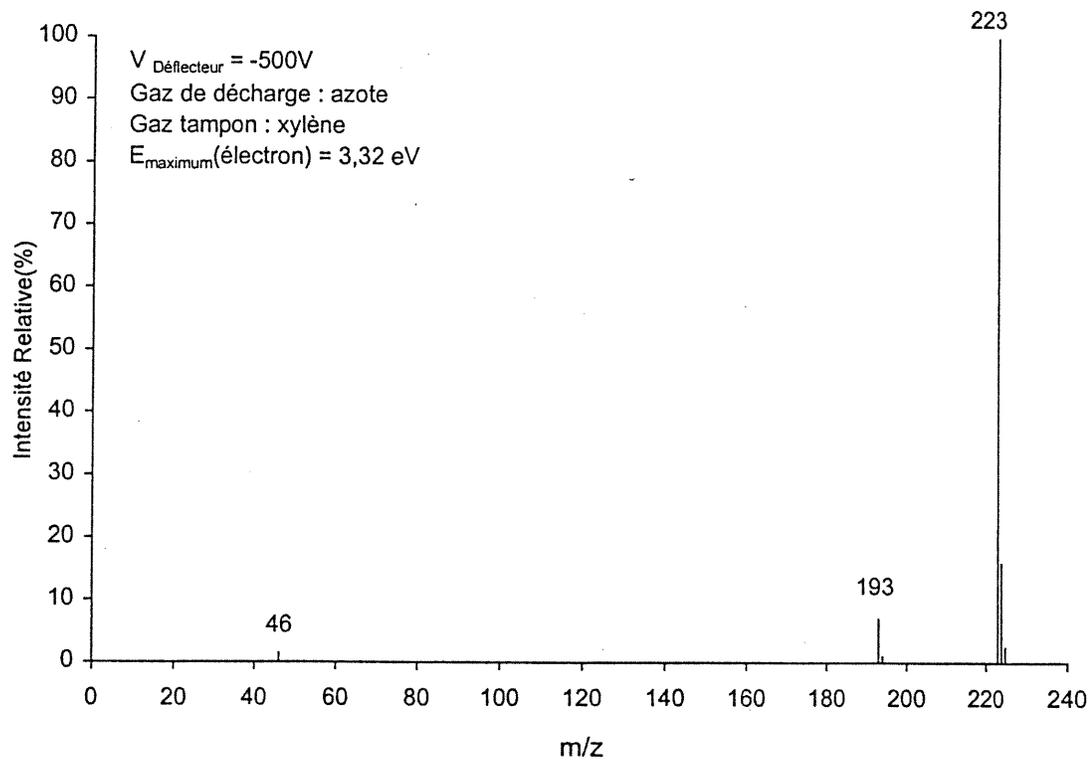


Figure V-5 Spectre du 9 nitroanthracène en mode négatif

Pour élucider la nature de l'ion, nous avons décidé de déterminer la masse exacte de l'ion (M-30)<sup>-</sup>. De cette manière, nous pourrions clairement montrer la nature de l'ion (M-30)<sup>-</sup> ici produit. Les mesures concernant la masse exacte de l'ion (M-30)<sup>-</sup> montrent clairement que cet ion est issu de la perte de NO et non pas de la réduction du 1-4 dinitrobenzène car la différence qui existe entre la masse exacte de l'ion (M-30)<sup>-</sup> et la masse de l'ion M<sub>[M-NO]</sub> est inférieure à 5 ppm. La réaction d'isomérisation, qui transforme la fonction nitro en nitrite, a donc lieu pour le 1-4 dinitrobenzène. Le groupement attracteur inductif et attracteur mésomère du NO<sub>2</sub> en para stabilise l'ion NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O<sup>-</sup> et a certainement une incidence sur l'énergie d'activation de l'isomérisation de la molécule. L'abondance de l'ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> reste inférieure à 2%.

Le 9-nitroanthracène, figure V-5 donne lieu un spectre de masse qui contient l'ion moléculaire m/z 223 (100%) ainsi que l'ion fragment m/z 193 (<8%) (MNO)<sup>-</sup> et l'ion m/z 46 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (<2%). De même que pour le 1-4 dinitrobenzène, nous avons montré que l'ion m/z 193 ne provient pas de la réduction de 9 nitroanthracène en anthramine, mais provient de la perte du radical NO<sup>•</sup>. La structure des trois cycles benzéniques de l'anthracène permet de stabiliser l'ion C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sup>-</sup>.

Le spectre de masse du 1-4 bromonitrobenzène, figure V-6, est constitué principalement de l'ion moléculaire m/z 201 et de l'ion fragment m/z 79 (>60%), qui correspond à l'ion Br<sup>-</sup>, ainsi qu'un ion fragment m/z 185 [M-O]<sup>-</sup> d'intensité relative inférieure à 2%. La coupure de la liaison C-X se retrouve communément en mode négatif pour des composés de type halogénés : elle conduit suivant la nature de la molécule étudiée à la formation de l'ion X<sup>-</sup> ou encore (M-X)<sup>-</sup> <sup>43</sup>, dans notre cas ici à la formation de Br<sup>-</sup>. Nous noterons l'absence du spectre de l'ion NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Pour le composé 4-4' dibromooctofluorobiphényle, figure V-7, l'ion moléculaire m/z 454 reste l'ion majoritaire. L'ion fragment m/z 375 n'est autre que (MBr)<sup>-</sup> (75%), et l'ion m/z 79 Br<sup>-</sup> (5%). Il a été remarqué que pour les composés benzéniques polyhalogénés, l'ion F<sup>-</sup> n'est pas observé<sup>225</sup>.

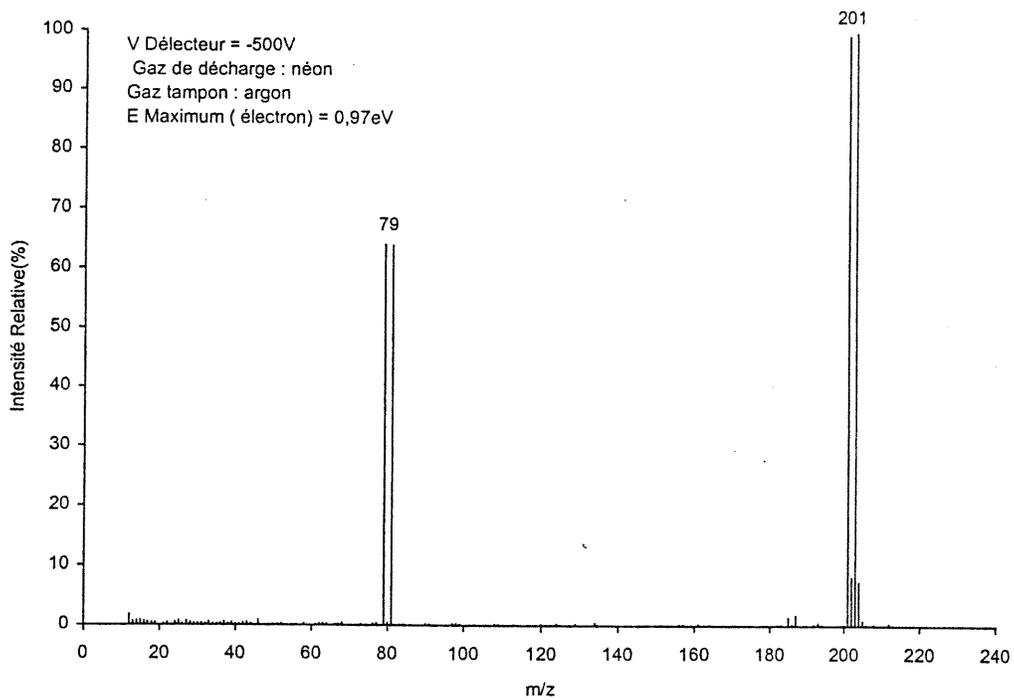


Figure V-6 Spectre de masse du 1-4 bromonitrobenzène en mode négatif

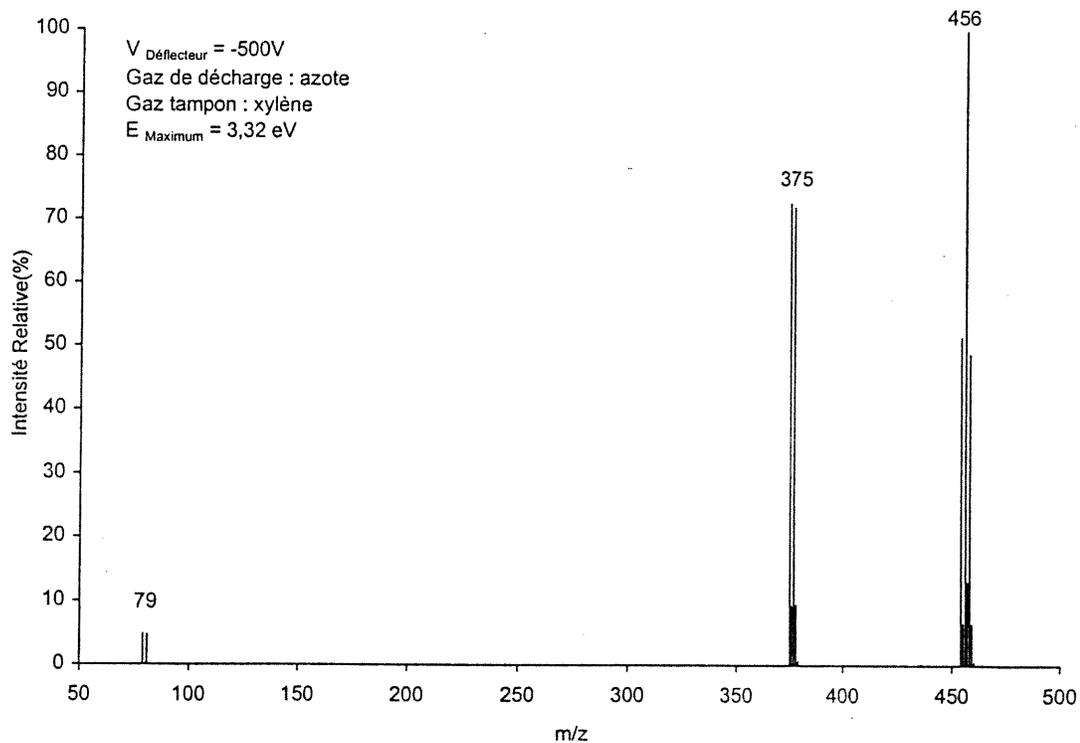


Figure V-7 Spectre de masse du 1-6 dibromo octofluoro biphenyle en mode négatif

L'obtention de spectres de masse dans les conditions où tampon et analyte sont des molécules distinctes, montre que nous sommes en mesure de former des ions négatifs avec la source MAB. L'allure générale des spectres de masse, où l'ion moléculaire est généralement présent majoritairement, indique que les ions négatifs sont créés par capture d'électrons de faible énergie cinétique. A cette étape de notre compréhension de la source MAB, il est néanmoins difficile de connaître l'origine exacte des électrons responsables de la formation des ions négatifs, ni des mécanismes de fragmentation. S'il apparaît logique de penser que ces électrons lents, sont issus de l'ionisation Penning des molécules tampon, et que par conséquent l'approche de formation des ions négatifs formulée précédemment est correcte, il reste cependant à la prouver de façon systématique et rigoureuse .

### **V.1.3. Agents ionisant responsables de la formation des ions négatifs**

Lorsque nous avons envisagé rigoureusement toutes les possibilités concernant la formation des ions négatifs, nous avons pris conscience qu'un certain nombre de réactions « parasites » pouvaient être l'origine de la formation des ions négatifs dans le volume d'ionisation. Ces réactions peuvent d'abord faire intervenir des particules issues de la décharge de différentes natures : les électrons de la décharge et les atomes de Rydberg. Si ces deux espèces sont en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation avec une densité suffisamment importante, il est tout à fait envisageable que la collision de ces derniers avec les analytes puisse aboutir à la formation d'ions négatifs. Une vérification, afin de savoir si ces particules, pénètrent dans le volume d'ionisation s'impose donc.

#### **V.1.3.1. Les entités issues de la décharge**

##### **V.1.3.1.1. Les électrons de la décharge**

Nous tenons ici juste à faire un rappel du chapitre IV section IV-2. Les électrons issus de la décharge ne peuvent pas pénétrer dans le volume d'ionisation ou du moins pénètrent d'une façon très limitée, figure III-MAB. Il existe, en effet, une plaque déflectrice située entre le volume d'ionisation et la décharge en couronne, sur

laquelle un potentiel est imposé, de manière à éliminer les espèces chargées de la décharge<sup>47</sup>. Le potentiel négatif imposé sur le déflecteur par rapport à l'anode, a comme mission de repousser les électrons au niveau de la décharge et d'attirer les ions positifs produits. La différence de potentiel qui règne entre l'anode et le déflecteur, est supérieure à la différence de potentiel qui règne entre la cathode et l'anode, et de ce fait, il est impossible que les espèces chargées pénètrent dans le volume d'ionisation. Seuls des électrons très rapides seront en mesure de passer le potentiel du déflecteur en suivant des lignes de champs équipotentielles. Les électrons de la décharge lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur est de  $-500\text{V}$ , ne participent pas de façon significative à la formation des ions négatifs.

#### **V.1.3.1.2. Atomes de Rydberg**

Nous exposerons un récapitulatif sur les atomes de Rydberg afin de pouvoir expliquer pourquoi nous nous sommes intéressés à ces espèces dans la formation des ions négatifs.

##### **Définition et Propriétés des atomes de Rydberg**

Cermak a été un des premiers à mettre expérimentalement les atomes de Rydberg en évidence<sup>201</sup>. Ils correspondent à des atomes excités électroniquement. Le passage d'une entité dans son état fondamental à des états de Rydberg passe par l'accession d'un électron situé dans une des orbitales atomiques de l'état fondamental caractérisée par un nombre quantique principal  $n$ , à une orbitale plus haute en énergie, caractérisée par un nombre quantique  $n+i$ . L'ensemble de ces états excités constitue les séries de Rydberg. La plus haute des orbitales atomiques que l'électron excité de l'atome est en mesure d'atteindre, correspond à l'état limite d'ionisation de l'atome. Les états de Rydberg ne concernent pas uniquement les atomes, mais également les molécules<sup>180,196</sup>.

Deux séries de Rydberg sont définies dans la littérature : la première où la valeur de  $n$  est comprise entre 1 et 10, c'est ce que l'on appelle les bas états de Rydberg et la seconde qui englobe tous les états de Rydberg dont  $n$  est supérieur à 10. Suivant le nombre quantique principal des atomes de Rydberg envisagés, les caractéristiques de ces espèces, comme le rayon moyen des orbitales atomiques

dans lesquelles se trouve l'électron de Rydberg, l'énergie de liaison de l'électrons de Rydberg peuvent varier<sup>159</sup>. Il est entendu que l'énergie cinétique de l'électron de Rydberg aura l'énergie de liaison que nous venons de définir. La durée de vie de ces espèces varie également en fonction du nombre quantique principal n. Pour des nombres quantiques principaux faibles, les atomes de Rydberg sont en mesure de peupler d'autres états excités par des procédés radiatifs, il en résulte ainsi une durée de vie relativement courte ( $<10^{-5}$ s). Pour des états de Rydberg dont le nombre quantique principal est supérieur à 20, le temps de vie de ces espèces est beaucoup plus long et atteint l'ordre de la seconde. Si n est égal à 100, le temps de vie de l'atome de Rydberg est de 17s et arrive à  $7,3 \cdot 10^4$ s pour une valeur de n égal à 1000. La dernière propriété des atomes de Rydberg que nous évoquerons concerne le comportement des atomes de Rydberg dans un champ électrique<sup>135</sup>. Les atomes de Rydberg peuvent être ionisés s'ils évoluent dans un champs électrique suffisamment fort. La valeur du champ électrique nécessaire à l'ionisation des atomes de Rydberg, dépend du nombre quantique principal n, tableau V-2

Tableau V-2 Champ électrique nécessaire pour entraîner l'ionisation des atomes de Rydberg suivant leur nombre quantique principal, et énergie de l'électron de Rydberg<sup>159</sup>

APPLICATION NUMÉRIQUE					
	En fonction de n	n=1	n=10	n=100	n=1000
Energie qui lie l'électron de Rydberg avec le noyau (eV)	$n^{-2}$	13,6	0,136	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$13,6 \cdot 10^{-6}$
Champ électrique capable d'ioniser l'atome de Rydberg ( $V \cdot cm^{-1}$ )	$n^4$	$3,2 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^4$	3,2	$3,2 \cdot 10^{-4}$

Les données contenues dans le tableau V-2 soulignent le fait que plus l'énergie qui lie l'électron de Rydberg au noyau est faible, plus les atomes de Rydberg correspondants sont susceptibles d'être ionisés par un champ électrique.

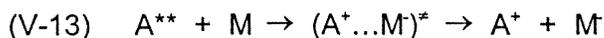
Les atomes de Rydberg sont donc considérés comme des espèces stables en mesure d'aboutir à un certain nombre de réactions<sup>159</sup> :

- réactions d'auto-ionisation de l'atome de Rydberg par collisions avec un ion, par interaction avec un photon.
- réaction de désexcitation changement de l'état excité par collision avec d'autres entités, ionisation de molécules.

La technique de Neutralisation-Réionisation<sup>113,165</sup> par spectrométrie de masse (NRMS) reprend l'utilisation de cette réaction. En effet, au cours de la neutralisation des ions  $A^+$  par collision à haute énergie avec des molécules neutres B, il y a formation de molécules  $A^{**}$  dans des états de Rydberg, qui sont à nouveau ionisés par collision avec des particules neutres. Une telle étude permet de caractériser la structure des molécules étudiées.

- réaction de transfert d'électrons.

Cette dernière réaction a lieu entre l'électron de Rydberg et la molécule d'affinité électronique positive et est représentée par l'équation suivante :



$A^{**}$  : atome de Rydberg,

$M$  : analyte ( $EA > 0 \text{ eV}$ )

Les atomes de Rydberg, dans un haut degré d'excitation, sont considérés comme constitués par deux «entités» : l'électron excité de Rydberg, vu comme un électron libre de très faible énergie cinétique<sup>177</sup> et son ion associé. Une telle réaction a une grande section efficace, car le procédé de capture électronique est maximum lorsque l'énergie cinétique des électrons mise en jeu est thermique. Hotop et al.<sup>137</sup> ont comparé, pour les molécules d'hexafluorure de soufre et iodure d'hydrogène, les constantes de vitesse de capture d'un électron de Rydberg,  $k_{\text{Rydberg}}$  par rapport à celle de capture d'un électron libre,  $k_e$  dont l'énergie est comprise entre 0 et 40 meV. Dans les deux cas, les constantes de vitesse sont de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant, le fait que l'énergie cinétique des électrons des atomes de Rydberg soit quantifiée permet d'éviter les problèmes de thermalisation qui sont rencontrés en ionisation chimique négative. De plus, l'énergie cinétique des électrons des atomes de Rydberg est discrète et dépend uniquement de la valeur du nombre quantique

principal n.

Les ions négatifs formés par une telle réaction possèdent les caractéristiques suivantes :

- L'électron de Rydberg n'ayant qu'une très faible énergie cinétique permet de communiquer à la molécule un minimum d'énergie interne au composé cible.
- Le temps de vie du radical anion  $M^-$  formé diminue avec l'état n : plus celui-ci est faible, plus le temps de vie de l'anion est faible également<sup>29</sup>.

Une telle réaction est donc en mesure d'éviter des réactions successives de fragmentation et en fait un puissant outil d'analyse pour un certain type de produits, ainsi que pour l'investigation de mécanismes de fragmentation des ions moléculaires négatifs formés<sup>258</sup>. Bien que des applications<sup>30,182</sup> aient été développées (analyse de certains polluants, de certains dérivés nitrobenzéniques), le champ d'applications de telles réactions est resté en milieu analytique peu important.

### **Les atomes de Rydberg et la source MAB**

Les atomes de Rydberg peuvent être formés suivant différentes méthodes. Les plus généralement utilisées sont l'excitation photonique laser de longueurs d'onde adéquates, et le bombardement électronique (les électrons ont une énergie cinétique comprise entre 40 et 50 eV)<sup>77</sup>. Il est bien évident que dans la décharge luminescente en couronne que nous utilisons, une des réactions les plus importantes est la réaction d'impact d'électrons sur le gaz tampon. Elle aboutit à la formation d'espèces ioniques, d'atomes excités dans un état métastable et naturellement d'atomes de Rydberg. Pour des raisons matérielles, il ne nous est pas possible de mesurer la proportion d'atomes métastables versus la proportion d'atomes de Rydberg à la sortie de la source. De plus, la littérature reste pauvre en informations à ce sujet<sup>77</sup>. Dans le cas où cette densité serait importante, nous nous sommes assurés que notre montage expérimental empêchait ces derniers de pénétrer dans le volume d'ionisation. Nous avons à plusieurs reprises signalé la présence d'une plaque, nommée déflecteur, sur laquelle un potentiel de -500V par rapport à l'anode est appliqué. Ce potentiel sert d'une part à éliminer les espèces chargées de la décharge, mais il peut également avoir comme mission, s'il est suffisamment intense, d'éliminer les atomes de Rydberg. La distance qui existe entre l'anode et le

défecteur est de 1 mm. Nous sommes ici obligés de faire une approximation dans notre raisonnement. Nous considérerons que l'anode est équivalente à une plaque afin de pouvoir évaluer la force du champ électrique générée par la différence de potentiel entre l'anode et le défauteur. En réalité, les lignes de champs ne sont pas réparties uniformément dans l'espace situé entre l'anode et le défauteur. Avec une telle approximation, la valeur du champ électrique, due à ce potentiel est d'environ  $5000 \text{ V.cm}^{-1}$ . Les atomes de Rydberg dont le nombre quantique est supérieur à 10, placés dans un tel champ, ne demeurent en aucun cas dans leur état excité mais sont ionisés<sup>83</sup>. Ils ne peuvent par conséquent pas atteindre le volume d'ionisation où ils auraient pu participer à la formation d'ions négatifs en cédant leur électron aux composés ayant une affinité électronique positive comme nous l'avons vu précédemment. Nous avons vérifié expérimentalement la présence ou non des atomes de Rydberg dans le volume d'ionisation par le montage suivant.

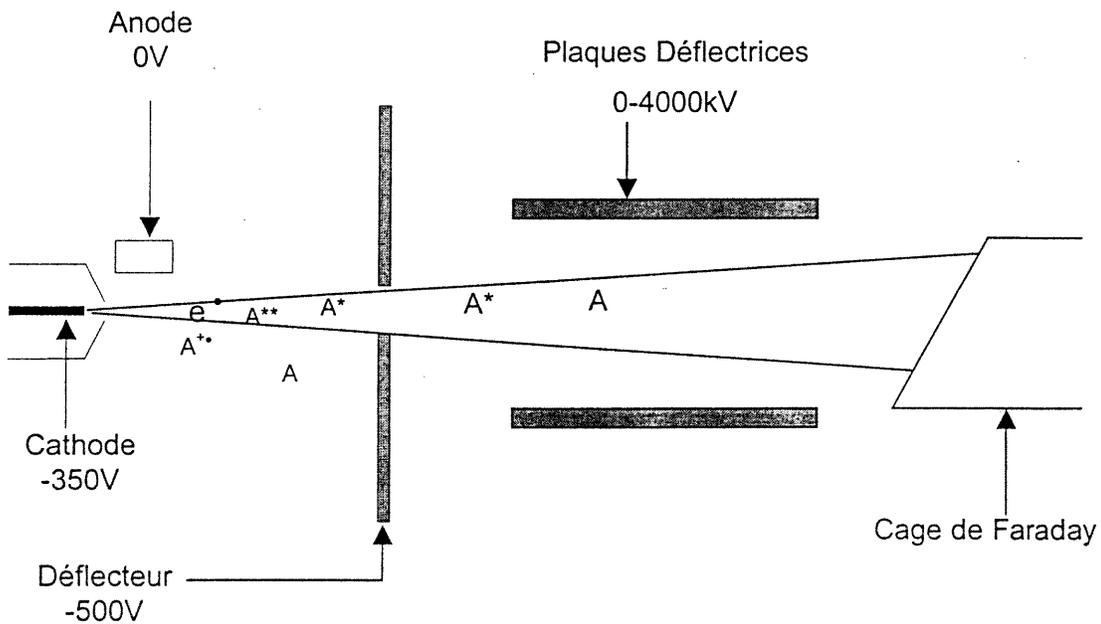


Figure V-8 Montage relatif à la détection des atomes métastables<sup>63</sup>

Nous avons utilisé un montage spécifique afin de mesurer le courant d'espèces dans un état excité<sup>63</sup>. Il est principalement constitué d'une cage de Faraday<sup>62</sup>. Elle est un des moyens efficace et relativement simple d'utilisation pour détecter des

espèces excitées. D'autre part, entre le déflecteur et le détecteur de particules énergétiques, des plaques parallèles sur lesquelles il est possible de maintenir une différence de potentiel compris entre 0 et 4 kV.cm<sup>1</sup>, ont été installées<sup>165</sup>. Ces plaques ont pour but de créer un champ de forte intensité et de supprimer les atomes de Rydberg dont le nombre principal est supérieure à 10. Le courant collecté sur la cage de Faraday a donc été lu dans deux situations : la première où le potentiel imposé sur les deux plaques parallèles étaient de 0V et la deuxième où le potentiel imposé était de 4kV.cm<sup>1</sup>. Le courant recueilli sur l'ampèremètre ne varie pas de façon significative, prouvant ainsi que les atomes de Rydberg dont le nombre quantique principale est supérieur à 10, sont éliminés au niveau du déflecteur.

Le court temps de vie des atomes de Rydberg<sup>83</sup> dont le nombre quantique principal est faible ( $n < 10$ ), entre  $10^{-9}$  et  $10^{-5}$ s, ne permet pas à ces derniers d'être acheminés en totalité dans le volume d'ionisation de la source MAB. Si l'on considère que l'ordre de grandeur de la vitesse moyenne des atomes neutres dans un tel type de décharge<sup>98</sup> est de  $1000 \text{ m.s}^{-1}$ <sup>211</sup> et que la distance à parcourir entre la décharge et le volume d'ionisation est de 6 mm, le temps que mettront les atomes de Rydberg pour parcourir la distance anode-déflecteur est approximativement  $6 \cdot 10^{-6}$ s. Seuls ceux dont le temps de vie est compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$ s sont en mesure d'atteindre le volume d'ionisation.

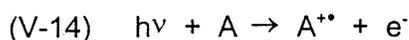
Les atomes de Rydberg qui ont un temps de vie suffisamment long pour se rendre jusqu'au volume d'ionisation ne sont pas en mesure de former des ions négatifs d'une façon efficace. En effet, la constante de vitesse diminue très rapidement avec le nombre quantique principal  $n$  et le nombre quantique secondaire  $l$ ,<sup>83,265</sup>. Cette décroissance s'explique par le fait que pour des faibles valeurs de  $n$ , le nuage électronique qui correspond aux électrons de Rydberg, est moins accessible aux molécules à analyser. Pour des raisons géométriques, la probabilité qu'une molécule capture alors un électron de Rydberg diminue, et entraîne une baisse de l'efficacité d'une telle réaction.

Lorsque le déflecteur a un potentiel de -500V par rapport à l'anode, la formation des ions négatifs ne peut découler de façon significative de la collision d'atomes de Rydberg avec les analytes présents car la majorité d'entre eux

n'atteignent pas le volume d'ionisation et sont éliminés par le potentiel imposé sur le déflecteur. Ceux qui sont en mesure d'atteindre le volume d'ionisation (leur nombre quantique principal est inférieur à 10) ne sont pas en mesure de réagir efficacement avec les analytes ayant une affinité électronique positive pour former des anions radicaux.

#### V.1.3.1.3. Les photons issus la décharge

Les photons issus de la décharge pourraient également être en mesure de d'ioniser les molécules présentes en source, et de libérer ainsi un électron :



L'électron ainsi produit suivant son énergie cinétique pourrait être en mesure, d'être capté par un analyte ayant une affinité électronique positive. Cette réaction a-t-elle une réalité dans notre cas ? La littérature<sup>176</sup> rapporte que pour une décharge corona similaire à celle que nous utilisons, environ 3% du faisceau de particules énergétiques est constitué de photons ou de particules rapides<sup>4</sup>. Le processus d'ionisation par bombardement de photons reste donc un événement très minoritaire dans le volume d'ionisation.

Les études menées en mode positif<sup>69</sup> par Denis Faubert durant son doctorat, ont clairement démontré que les photons ne participaient pas de façon significative à l'ionisation des analytes, le procédé d'ionisation Penning est majoritaire dans le volume d'ionisation.

Nous venons de montrer que les entités issues de la décharge, électrons, atomes de Rydberg et photons, ne pénètrent pas ou en très faible proportion dans le volume d'ionisation. Ils ne sont pas, par conséquent, impliqués dans la formation des ions négatifs.

Nous allons maintenant nous intéresser aux réactions qui ont lieu dans le volume d'ionisation afin de déterminer l'origine des électrons responsables de l'ionisation négative.

### **V.1.3.2. Electrons qui proviennent de réactions réalisées en source**

Les électrons responsables des réactions de capture électronique peuvent avoir plusieurs origines suivant les conditions expérimentales utilisées. Ils peuvent être formés au cours :

- de la désactivation des atomes dans un état d'excitation métastable sur la paroi de la source;
- de l'ionisation Penning de l'analyte. La plupart des systèmes qui ont été utilisés, sont tels que les atomes métastables formés en décharge ont suffisamment d'énergie pour ioniser les molécules tampon et les analytes. Le choix que nous pouvons faire concernant le gaz tampon est en effet assez limité;
- les électrons formés au cours de l'ionisation Penning du tampon.

Il est important de pouvoir définir clairement les implications de chacune des différentes sources d'électrons. Car si les électrons responsables de la formation des ions négatifs ne sont pas en grande majorité originaires de l'ionisation Penning des molécules du gaz tampon, mais proviennent de l'ionisation Penning des analytes ou encore de la désactivation des atomes métastables sur la paroi de la source, l'applicabilité de la source MAB au mode négatif sera restreinte. Nous nous sommes donc intéressés au rôle que jouait l'introduction du gaz tampon dans la source sur la formation des ions négatifs. Nous avons commencé par évaluer l'influence de la pression du tampon introduit dans le volume d'ionisation sur l'intensité du courant total (TIC) des ions négatifs.

#### **V.1.3.2.1. Etude du courant ionique total en fonction de la pression du gaz tampon pour un gaz de décharge donné**

Nous utiliserons comme gaz de décharge le néon. L'atome néon dans les états excités  $3^3P_2$  et  $3^3P_0$ , possède des énergies de 16.62-16.72 eV. Le rapport des atomes de néon  $3^3P_0/3^3P_2$  issus de la décharge en couronne est de 1 pour  $5^{204}$ . Ils sont, par conséquent, en mesure d'ioniser les trois gaz tampon argon, krypton,

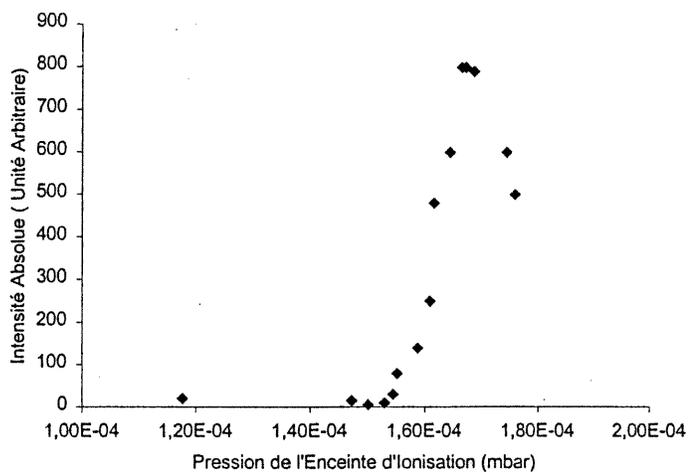
dioxyde de carbone, ainsi que l'analyte. Le nitrobenzène est l'analyte (IE : 9,86eV) choisi pour l'expérience.

L'allure générale des courbes du courant ionique totale en fonction de la pression imposée dans le volume d'ionisation reste similaire quelque soit le gaz tampon utilisé, figure V-9. Elle se présente de la manière suivante. Lorsqu'aucun tampon n'est introduit en source, un faible signal est détecté. L'entrée du tampon le volume d'ionisation est accompagné d'une croissance de l'intensité totale du courant des ions négatifs, TIC. Il augmente de manière à atteindre un maximum qui correspond ici à une pression moyenne dans l'enceinte d'ionisation d'environ  $1,6-1,8 \cdot 10^{-4}$  mbar. Cette croissance est due à une croissance de l'efficacité de production des ions négatifs dans le volume d'ionisation. L'intensité totale du courant ionique est supérieure d'un facteur 15-40 (dépendant des systèmes envisagés gaz de décharge- gaz tampon, et des conditions expérimentales) à celle qui a été enregistrée lorsqu'aucune molécule tampon ne pénètre dans le volume d'ionisation. A la croissance de l'intensité du signal des ions négatifs se succède une décroissance du TIC. Quelle interprétation pouvons nous donner à une telle courbe?

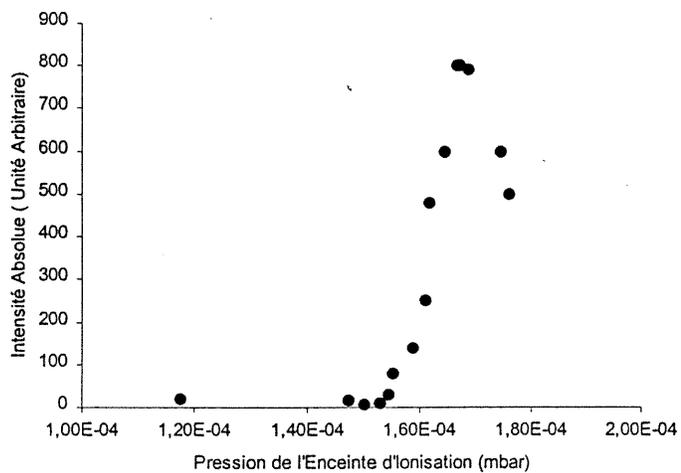
La possibilité de détecter des ions négatifs formés dans le volume d'ionisation au moment où aucun tampon n'est introduit en source, est une indication de la réaction de capture d'électrons dont l'origine ne peut être rapprochée que de l'ionisation Penning des analytes eux-mêmes ou de la désactivation des espèces excitées sur la paroi. Suite à cette observation, nous pouvons interpréter la croissance du courant ionique totale de deux façons.

Si nous considérons que la formation des ions négatifs provient principalement de la capture d'électrons issus de l'ionisation Penning des analytes, ou de la désactivation des atomes métastables sur la paroi, la croissance du courant total ionique engendrée par la croissance de la pression en tampon dans la source, correspond uniquement à un phénomène de thermalisation en énergie cinétique des électrons. Les électrons originaires de l'ionisation Penning du nitrobenzène par les métastables de néon, ont théoriquement une énergie cinétique comprise entre 0 et 6,76 eV. La faible pression qui règne au début de l'expérience dans la chambre d'ionisation, de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar, ne permettrait alors pas de thermaliser les

(a)



(b)



(c)

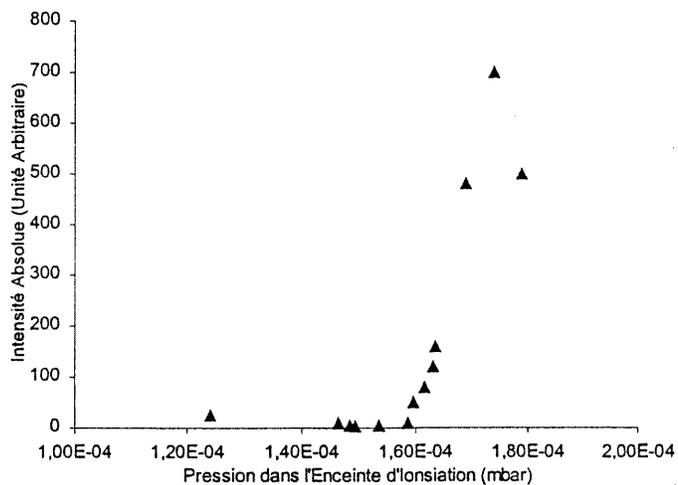


Figure V-9 Variation du courant total anionique du nitrobenzène pour une décharge de néon en fonction de la pression du tampon (a) argon ( $E_{\text{maximum}}(e) = 0,97 \text{ eV}$ ), (b) dioxyde de carbone ( $E_{\text{maximum}}(e) = 2,95 \text{ eV}$ ), (c) krypton ( $E_{\text{maximum}}(e) = 1,72 \text{ eV}$ )

électrons, mais permettrait simplement une stabilisation des anions radicaux. Notre d'ionisation, de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar, ne permettrait alors pas de thermaliser les électrons, mais permettrait simplement une stabilisation des anions radicaux. Notre signal de départ en serait une preuve. Deinzer et al.<sup>16,149</sup> indiquent en effet que la stabilisation des anions radicaux par collisions avec un gaz tampon est maximisée pour d'une gamme de pression de  $1-3 \cdot 10^{-2}$  mbar. C'est donc pour une pression de  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar dans l'enceinte d'ionisation, qui correspond en fait à une pression d'environ  $10^{-1}$  mbar, que l'intensité du courant ionique totale est maximum. Cette pression est en parfaite corrélation avec la gamme de pression indiquée par la littérature pour rendre l'énergie cinétique des électrons thermique<sup>60</sup> (0,13 à 1,33 mbar).

La principale raison pour laquelle nous doutons de la véracité de cette interprétation repose sur une simple observation. Le courant ionique total, lorsqu'aucun tampon n'est introduit dans le volume d'ionisation, est formé uniquement par l'ion moléculaire  $m/z$  123,  $\text{NO}_2^-$  apparaît à une intensité relative inférieure à 2% et  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  n'est pas détecté. Nous rappellerons rapidement que la formation de l'ion  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  à partir de la décomposition de l'ion moléculaire sont des réactions endothermiques. Elles nécessitent la présence d'électrons d'énergie cinétique minimum de 0,76 eV, et 2,02 eV. Or les électrons issus de l'ionisation Penning de l'analyte ont une énergie théorique comprise entre 0 et 6,76 eV et devraient être en mesure de former l'ion fragment  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ . La non-observation de l'ion fragment  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  et la faible abondance de l'ion  $\text{NO}_2^-$ , nous porteraient donc à croire que la capture des électrons issus de l'ionisation Penning de l'analyte n'est pas efficace. Mais ces indications ne sont pas suffisantes pour prouver définitivement que nous ne nous trouvons pas dans ce type de cas de figure.

La deuxième possibilité que nous avons évoquée ci-dessus quant à la croissance du signal en fonction de la pression du gaz tampon introduit dans le volume d'ionisation rejoint notre approche de départ. La formation des ions négatifs provient, en grande majorité, de la capture d'électrons issus de l'ionisation Penning des molécules du tampon. L'introduction progressive de tampon dans le volume d'ionisation permet une augmentation des molécules disponibles dans le volume

d'ionisation susceptible de subir l'ionisation Penning. Plus la quantité de molécules tampon augmente, plus la quantité d'électrons disponibles dans la source augmente. Tout en fournissant un nombre croissant d'agents ionisants, l'augmentation de la pression permettrait éventuellement de stabiliser et de thermaliser les électrons issus de l'ionisation Penning du tampon.

A ce niveau du raisonnement, nous ne possédons pas suffisamment de renseignements pour pouvoir trancher sur l'origine des électrons.

#### **V.1.3.2.2.Vérification de l'approche A**

Pour vérifier que les électrons responsables de la formation d'ions négatifs proviennent de l'ionisation Penning des molécules tampon, nous avons procédé à plusieurs types d'expériences.

##### **V.1.3.2.2.1 Choix d'un système où le gaz de décharge ne peut ioniser l'analyte**

Nous avons expérimenté un système où l'énergie d'ionisation de l'analyte est supérieure à l'énergie des atomes excités ( $^3P_2$  et  $3P_0$ ) du gaz de décharge. Par conséquent aucun électron ne peut être issu de l'ionisation Penning de l'analyte. Si aucun ion n'est détecté, la preuve est définitivement faite que les ions négatifs obtenus proviennent de la capture d'électrons issus de l'ionisation Penning de l'analyte. Si nous sommes en mesure de détecter des ions négatifs, nous avons une indication que l'enchaînement des deux réactions, production des électrons par ionisation Penning des molécules du gaz tampon ou par désactivation des atomes métastables sur la paroi métallique, et réaction de capture de ces électrons par les analytes, est réel.

Le système que nous avons choisi est le suivant : le gaz de décharge est le Xénon (8.32 et 9.45eV), le diéthylamine est utilisé comme molécule tampon. Le diéthylamine a une énergie d'ionisation de 8,31eV, et les électrons issus de l'ionisation Penning de ces molécules varient entre 0 et 1,14 eV. L'analyte utilisé dans cette expérience est le 1-4 nitrobenzaldéhyde, car son énergie d'ionisation est de 10,27 eV. Elle est donc supérieure de 1,95 et 0,82 eV par rapport aux énergies

d'excitation des atomes Xe ( $^3P_0$  et  $^3P_2$ ). Il est impossible que ces derniers soient en mesure d'ioniser l'analyte. Nous noterons, d'autre part, que la température de la source est de 293K. Suivant la théorie des gaz parfaits, les analytes ont une énergie due à l'agitation thermique de  $0.04\text{eV}^{154}$ .

Le 1-4 nitrobenzaldéhyde analysé dans de telles conditions expérimentales, figure V-10, a pu être détecté en mode négatif. Le spectre de masse est constitué de l'ion moléculaire  $M^+$   $m/z$  151 (100%), de l'ion fragment  $m/z$  121 ( $M-NO$ ) $^+$  (3,2%) et ainsi que de l'ion  $m/z$  46  $NO_2^-$  (1,1%). Nous ne voulons pas ici commenter l'allure général du spectre de masse (ions présents), mais souligner le fait qu'il ait été possible d'obtenir un spectre de masse comportant des ions caractéristiques de la molécule de 1-4 nitrobenzaldéhyde. Cela donne en effet une indication sur les procédés de formation des ions négatifs : les électrons qui sont à l'origine de la réaction de capture électronique ne proviennent pas majoritairement de l'ionisation Penning de l'analyte. A cette étape de notre raisonnement, nous ne pouvons cependant toujours pas affirmer sans avoir un doute de l'origine de l'obtention des ions négatifs. Ils ont toujours la possibilité de provenir de la capture des électrons issus de l'ionisation Penning des molécules tampon ou de la désactivation des atomes métastables sur les parois.

#### **V.1.3.2.2 Choix d'un système où le gaz tampon ne peut être ionisé par les atomes métastables de la décharge**

Pour prouver définitivement que la formation des ions négatifs provient essentiellement de la capture d'électrons issus de l'ionisation Penning des molécules tampon, nous avons observé la variation du courant ionique total d'un composé ayant une forte affinité électronique en fonction de la pression introduite dans le volume d'ionisation, mais dans des conditions expérimentales très particulières. Dans ce cas, le gaz tampon est choisi de telle façon qu'il ne peut être ionisé par les atomes excités de la décharge, son énergie d'ionisation est supérieure à l'énergie d'excitation des atomes excités. Son introduction a pour unique visée de pressuriser la chambre d'ionisation afin de réduire, s'il y a lieu, l'énergie cinétique des électrons issus de l'ionisation Penning de l'analyte ou de la désactivation des atomes

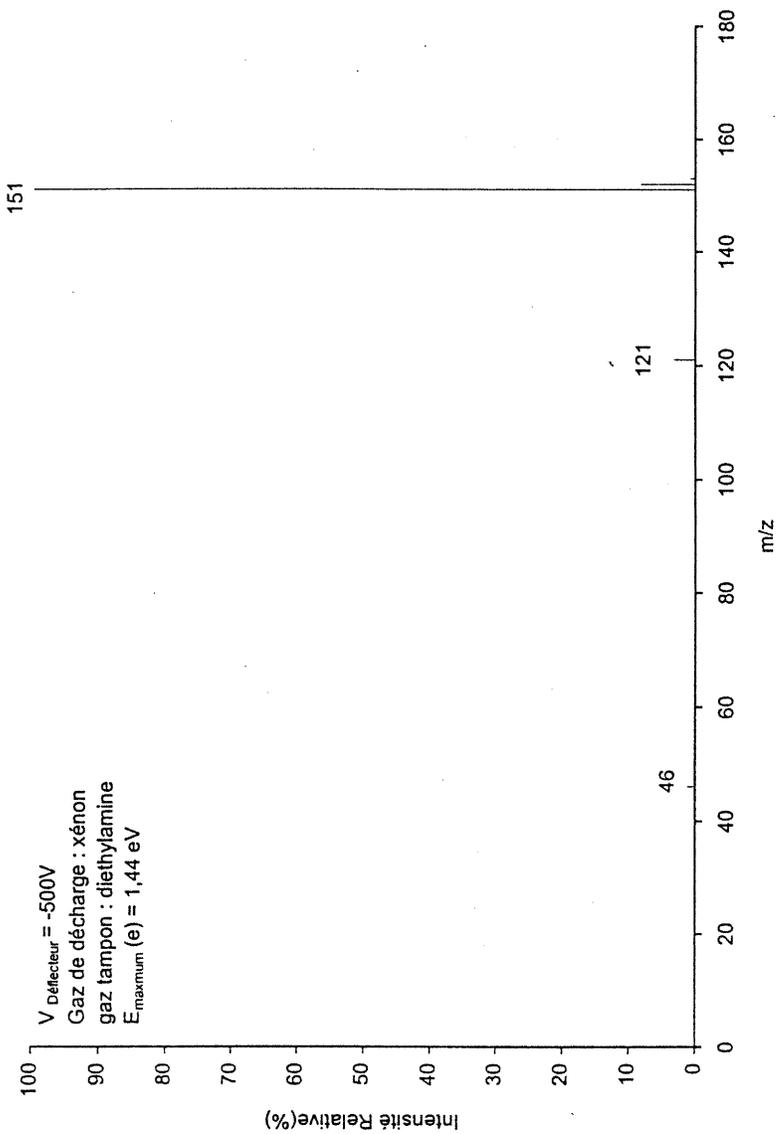
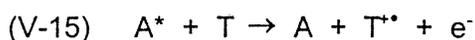


Figure V-10 Spectre du Nitrobenzaldehyde en mode négatif

d'énergie d'excitation dans un état métastable sur la paroi par collisions inélastiques. Si nous sommes en mesure d'observer une croissance de courant ionique total et de l'ion moléculaire, nous faisons ainsi la preuve de cet état de fait. Dans le cas contraire, nous mettons définitivement en évidence la participation du tampon comme source d'électrons. Nous serons alors en droit d'affirmer que la croissance du courant ionique en mode négatif que nous avons enregistré lorsque le gaz tampon est ionisé par les atomes excités de la décharge, provient essentiellement de la capture des électrons issus de la réaction suivante :



L'expérience a donc été menée tour à tour avec deux gaz tampon, l'hélium et le néon, alors que le néon était requis comme gaz de décharge. Le nitrobenzène est l'analyte utilisé. Dans les deux cas, les résultats obtenus restent similaires : l'intensité du courant total des ions négatifs ne varie absolument pas au fur et à mesure que la pression de gaz tampon varie dans l'enceinte d'ionisation et passe de  $10^{-2}$  à  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar. L'ajout de tampon n'est non seulement pas accompagné d'une croissance du signal, mais il aurait plutôt tendance à entraîner une diminution de ce dernier. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que l'introduction de molécules tampon fait écran au faisceau d'atomes métastables d'une part, et finit par entraîner une défocalisation du faisceau ionique.

Les résultats de cette dernière expérience nous ont permis de démontrer que la grande majorité du courant des ions négatifs formés en mode négatif provient essentiellement de la capture d'électrons issus de l'ionisation Penning du gaz tampon. Les électrons issus de l'ionisation de l'analyte ainsi que de la désactivation des atomes métastables sur les parois de la source ne participent que peu à la formation des ions négatifs (le signal initial du nitrobenzène lorsqu'aucun gaz tampon n'est introduit en source, représente moins de 5 % du signal maximum du courant ionique total).

#### **V.1.4. Caractéristiques du milieu réactionnel où sont formés les ions négatifs**

Il est important de voir maintenant si le gaz tampon a un rôle autre que de fournir les électrons nécessaires à la formation d'anions radicaux, s'il n'intervient pas dans la distribution en énergie cinétique des électrons libérés au cours de l'ionisation Penning, ou la formation de nouveau ion fragment, car la présence du tampon en source entraîne une multitude de réactions chimiques qui rendent le milieu réactionnel complexe et de compréhension plus ou moins aisée.

##### **V.1.4.1. Contrôle de l'énergie des électrons formés par ionisation Penning**

L'approche de formation des ions négatifs par capture électronique des électrons issus de l'ionisation Penning d'un gaz tampon, sous-entend que l'énergie des électrons est comprise dans l'intervalle 0 eV et la différence d'énergie d'excitation du gaz de décharge,  $E(A^*)$ , moins énergie d'ionisation du tampon,  $IE(T)$ . Elle est de 0 eV dans le cas idéal où toute la variation d'enthalpie de la réaction Penning est transférée à la molécule tampon ionisée T sous forme d'énergie interne, elle est au maximum de  $E(A^*)-IE(T)$  eV, si l'énergie interne de l'ion  $T^*$  est nulle. Dans l'approche de départ où le déflecteur est maintenu à -500V par rapport à l'anode, il avait été envisagé que par un choix judicieux de couple métastable – tampon, l'utilisateur de la source MAB serait en mesure de contrôler l'énergie des électrons libérés. Si cette condition était vraie, nous pourrions nous attendre à ce que la source MAB ait des propriétés similaires à un monochromateur d'électrons.

L'énergie cinétique des électrons varierait simplement en fonction du système d'étude gaz de décharge- gaz tampon que l'utilisateur emprunterait. La source MAB aurait ainsi un contrôle de l'énergie de ses agents ionisants en mode positif (l'énergie des métastables est quantifiée), et en mode négatif. Le contrôle d'un tel paramètre est d'une importance capitale, car il a une incidence sur la reproductibilité de la formation des ions négatifs en phase gazeuse et sur la fragmentation des ions formés. Il a été montré que les spectres de masse obtenus par capture électronique

dans des conditions d'ECNI, dépendaient de la reproductibilité de la distribution en énergie des électrons. Cette dernière est dépendante de la pression du gaz tampon<sup>191,227</sup>, de la nature du gaz tampon<sup>247</sup>, plus ou moins apte à thermaliser les électrons émis par le filament de la source CI et stabiliser les anions formés. Si avec l'introduction d'un tampon dans une source ECNI, il est possible d'obtenir des électrons de très faible énergie, il n'en reste pas moins vrai que la distribution en énergie cinétique de ces derniers est large. La procédure mise au point par Hunt et Crow<sup>123</sup> pour déterminer la distribution en énergie cinétique des électrons dans une source CI montre que plus de 50% des électrons a une énergie thermique, et plus de 40 % ont une énergie supérieure à 0,2 eV.

Il était donc intéressant de voir si l'on se trouvait effectivement dans des conditions expérimentales telles que l'utilisateur contrôle l'énergie cinétique des électrons émis au cours de l'ionisation Penning, par le simple choix du couple Tampon-Métastable. Nous avons donc étudié deux systèmes qui diffèrent uniquement par la nature du gaz tampon, argon et dioxyde de carbone. La molécule analysée reste le nitrobenzène dans les deux cas et le gaz de décharge le néon. Nous nous sommes intéressées d'abord aux données que contenaient la littérature concernant l'énergie cinétique des électrons libérés au cours du procédé Penning pour les deux systèmes. Une fois que nous avons eu ces données, nous avons pu interpréter les spectres de masse de la molécule analysée en mode négatif. Quels sont les types de fragments formés, sont-ils en corrélation avec l'énergie cinétique des électrons prévue pour les différents tandems atome excité A et gaz tampon T?

#### **V.1.4.1.1. Distribution en énergie cinétique des électrons formés au cours de l'ionisation Penning de l'argon et du dioxyde de carbone par les atomes métastables du néon**

Nous avons donc choisi les systèmes d'étude suivants.

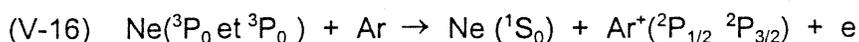
Tableau V-3 Systèmes d'études utilisés pour appréhender la distribution en énergie cinétique des électrons dans la source MAB en mode négatif

	Système 1	Système 2
Gaz de décharge	néon(16,62 et 16.72eV)	néon(16.62 et 16.72eV)
Gaz tampon	argon (IE : 15.75eV)	dioxyde de carbone( IE : 13,77eV)
Analyte	nitrobenzène	nitrobenzène

Les systèmes sont différenciés uniquement par le choix du gaz tampon, le dioxyde de carbone et l'argon.

La distribution en énergie cinétique des électrons formés au cours de l'ionisation Penning diffère suivant l'espèce métastable utilisée et la molécule tampon ionisée<sup>168,176</sup>. Elle est le plus souvent étudiée par PIES, (Electrons issus de l'ionisation Penning). Si l'ion formé au cours de l'ionisation Penning, n'était formé que dans son état fondamental, l'énergie des électrons libérés au cours de l'ionisation Penning dans le cas de l'argon posséderait des valeurs discrètes de 0,87eV et 0,97eV et 2,85eV- 2,95eV dans le cas du dioxyde de carbone. Les études menées par PIES ont montré clairement que la situation concernant la distribution énergie des électrons n'est pas aussi simple.

L'ionisation Penning de l'argon par les atomes métastables néon ( $^3P_0$  et  $^3P_2$  : 16.72 et 16.62eV) aboutit à la formation de l'ion  $Ar^{**}$  dans deux états excités  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  (15,76 et 15,94 eV)<sup>48</sup>.



La distribution en énergie cinétique des électrons s'étend donc de 0,60 à 1,05 eV avec des maximums à 0,78; 0,9; 0,98; 1,08 eV.

L'ionisation Penning du dioxyde de carbone par le néon conduit essentiellement à la formation de l'ion  $CO_2^{**}$  les états excités électroniquement  $X^2\Pi_g$  et vibrationnellement  $v=0,1,2,3,4,5$ . La distribution électronique s'étend de 0,15eV à 3 eV avec des maximums pour les valeurs suivantes, qui correspondent aux états excités nommés précédemment : 2,88;2,72;2,55;2,39;2,22;2,05 eV. Il existe ensuite

une population d'électrons dont l'énergie varie entre 2 et 0,15 eV qui ne peut être corrélée avec des états ioniques excités particuliers par manque de résolution de l'énergie cinétique des électrons.

La littérature indique clairement que dans les deux systèmes, l'énergie cinétique des électrons varie de 0,6 à 1,05 eV pour l'ionisation Penning de l'argon par le néon et de 0,15 eV à 3 eV pour celle du dioxyde de carbone par le néon toujours. Lorsque l'argon est choisi comme gaz tampon, l'ion  $\text{NO}_2^-$  ne devrait être formé qu'en très faible abondance. Nous rappelons ici que l'ion fragment  $\text{NO}_2^-$  apparaît à partir d'une énergie cinétique d'électrons de 0,7 eV et atteint un maximum pour les énergies 1,2 eV et 3,5 eV<sup>148</sup>. Dans le cas où le dioxyde de carbone est utilisé, l'ion  $\text{NO}_2^-$  devrait être en mesure de se former car l'énergie cinétique des électrons formés au cours de l'ionisation Penning du dioxyde de carbone atteint 3 eV. Si l'approche de départ que nous avons énoncée, était correcte, il est bien évident que le deuxième spectre du nitrobenzène enregistré avec le dioxyde de carbone comme tampon, devait présenter l'ion fragment  $\text{NO}_2^-$  en proportion plus importante que dans celui enregistré avec le gaz tampon argon.

#### **V.1.4.1.2. Résultats discussion**

Le spectre de masse du nitrobenzène est enregistré pour les deux systèmes que nous venons d'évoquer, figure V-11. Avec les deux types de tampon argon et dioxyde de carbone, des spectres de masse très similaires sont obtenus. Ils sont constitués essentiellement par l'ion moléculaire qui indique la présence majoritaire d'électrons de faible énergie cinétique. Les ions fragments sont  $m/z$  46  $\text{NO}_2^-$  (<3%), et l'ion  $m/z$  107  $(\text{M-O})^-$  (<3%). Nous ne possédons pas de données thermodynamiques ou cinétiques qui nous permettent d'expliquer la présence de l'ion  $m/z$  107  $(\text{M-O})^-$ .

Dans le cas du système  $\text{Ne}^*\text{-CO}_2$ , l'énergie cinétique des électrons formés par ionisation Penning est censée varier entre 0,15 eV et 3 eV. Si la distribution en énergie cinétique des électrons suivait les données trouvées dans la littérature, il est bien évident que le spectre de masse devrait contenir l'ion  $\text{NO}_2^-$  de façon

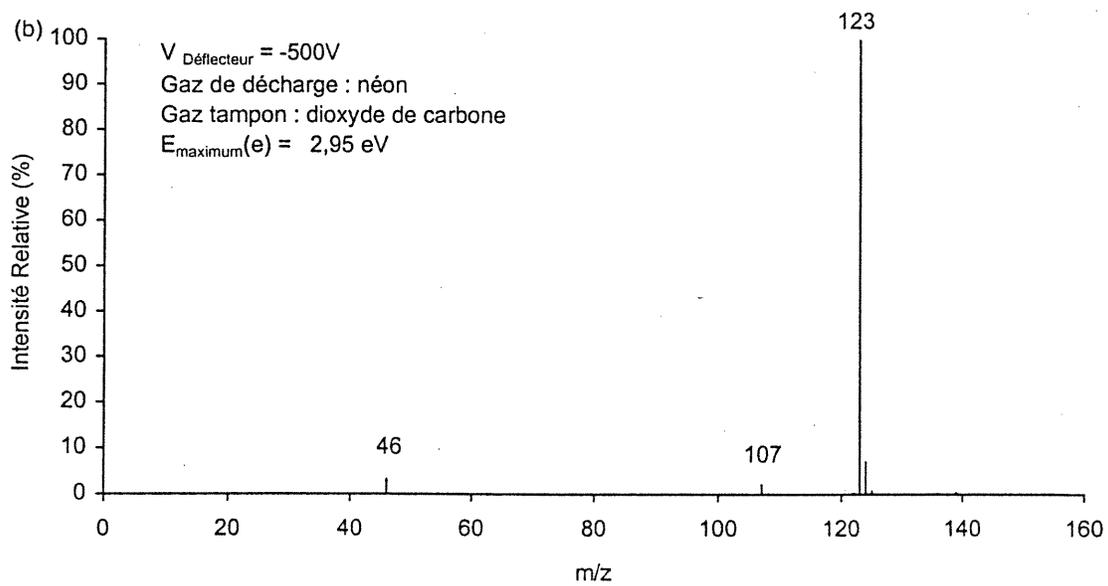
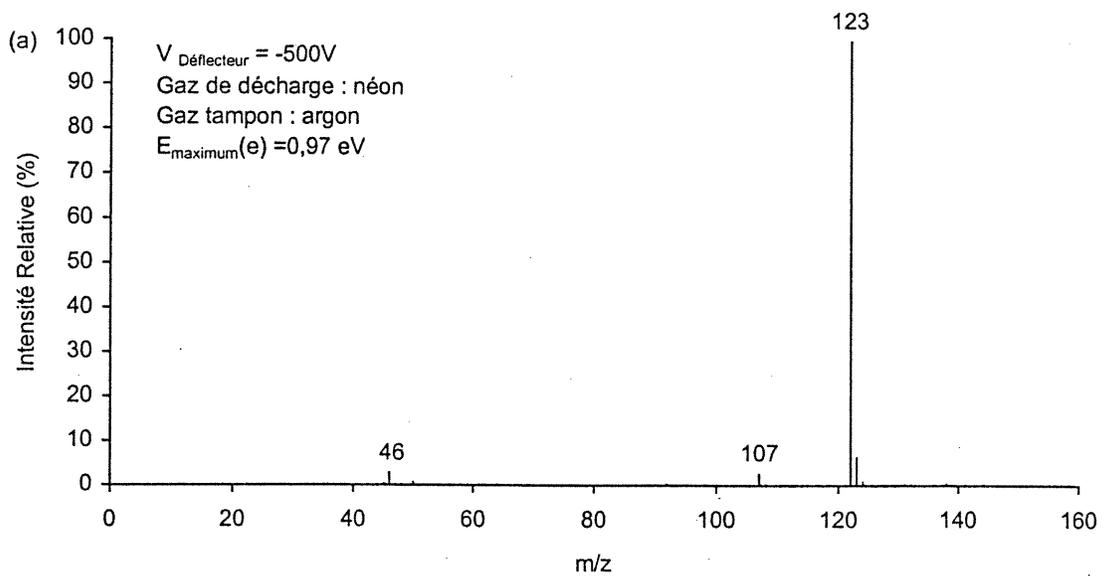


Figure V-11 Spectre de masse du nitrobenzène, gaz de décharge néon, (a) Gaz tampon, Ar (b) Gaz tampon,  $\text{CO}_2$

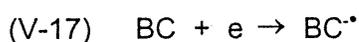
relativement importante. Nous avons vu précédemment que la formation de l'ion  $\text{NO}_2^-$  n'est possible que pour une capture d'électrons d'énergie cinétique comprise entre 0,7 et 6,5 eV<sup>148</sup>. La très faible présence de l'ion  $\text{NO}_2^-$  (<3%) reflète le fait que les électrons ne possèdent plus la même distribution en énergie que celle indiquée dans la littérature. L'énergie cinétique des électrons diminue à cause des collisions subies avec le tampon. Il y a donc thermalisation des électrons ainsi que stabilisation de l'anion moléculaire qui ne possède alors pas suffisamment d'énergie interne pour se décomposer en ions fragments. La pression qui règne dans le volume d'ionisation, environ quelques dixièmes de mbar, est en effet suffisante pour permettre à ces deux phénomènes de se réaliser. Peu importe le système départ, et la différence entre l'énergie d'ionisation du gaz tampon et l'énergie de l'atome métastable, les électrons se retrouvent en grande majorité avec une énergie cinétique permettant à ces deux phénomènes de se réaliser. Peu importe le système départ, et la différence entre l'énergie d'ionisation du gaz tampon et l'énergie de l'atome métastable, les électrons se retrouvent en grande majorité avec une énergie cinétique proche de 0 eV.

Nous venons de mettre en évidence qu'il n'était pas possible pour le choix judicieux d'un couple gaz de décharge-gaz tampon de contrôler l'énergie des électrons. En effet, une pression de  $10^{-1}$  mbar doit être atteinte pour que l'efficacité de formation des électrons issus de l'ionisation Penning soit maximum. A cette pression, il est évident que les électrons dans le volume d'ionisation subissent suffisamment de collisions pour atteindre une énergie cinétique proche de 0 eV. Pour confirmer le fait que les électrons issus de l'ionisation Penning sont thermalisés en grande majorité, nous avons repris l'exemple du 1-4 bromonitrobenzène analysé avec comme gaz de décharge le néon et le gaz tampon l'argon et avons regardé le type d'ions fragments formés. Son spectre de masse a été montré précédemment à la figure V-5. Nous ferons un rapide rappel des différents ions contenus dans ce spectre de masse.

Tableau V-4 Spectres de masse du 1-4 bromonitrobenzène obtenus avec le néon et l'argon comme gaz de décharge et gaz tampon

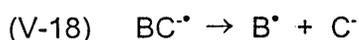
Ions présents dans le spectre de masse	
(para) Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup> (63,9%)- (M-O) <sup>-</sup> (1,8%) - M <sup>+</sup> (99,4%)

Envisageons pour chacune de ces deux molécules, toutes les réactions de fragmentation possibles du type :



$$\text{avec } \Delta H_{r(V-17)} = -AE(BC)$$

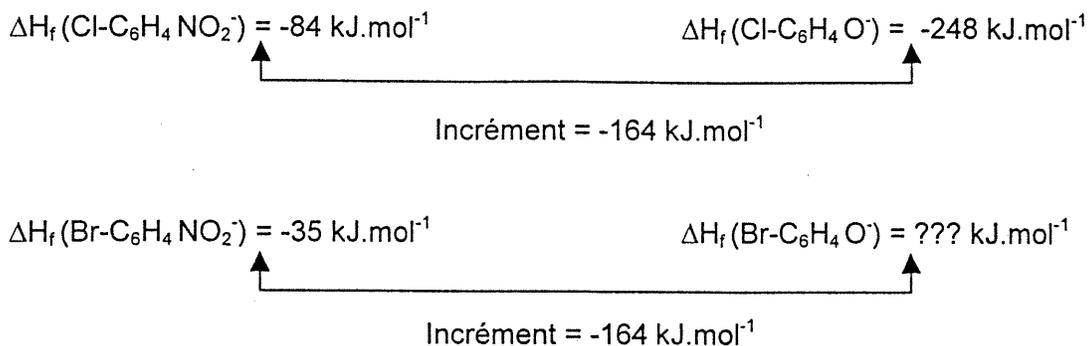
$$\Delta H_{r(V-17)} < 0$$



$$\text{avec } \Delta H_r(\text{Ions}) = \Delta H_f(B^{\bullet}) + \Delta H_f(C^{\bullet}) - \Delta H_f(BC^{\bullet})$$

$$\Delta H_r(\text{Ions}) > 0$$

Si  $|\Delta H_{r(V-17)}|$  est inférieure à  $|\Delta H_r(\text{Ions})|$ , l'anion fragment C<sup>•</sup> ne sera formé que si BC<sup>•</sup> possède une certaine énergie interne qu'il aura acquis au cours de la capture d'électrons. L'énergie cinétique minimum que devra avoir cet électron, pour pouvoir entraîner la formation de l'ion fragment, correspond à la somme  $\Delta H_r(\text{Ions}) + \Delta H_f(BC^{\bullet})$ . Nous avons donc calculé pour le 1-4 bromonitrobenzène les variations d'enthalpie des réactions du type  $\Delta H_r(\text{Ions})$ . Toutes les données de variation d'enthalpie de formation des radicaux ou d'anions nécessaires au calcul du  $\Delta H_r(\text{Ions})$  n'étaient pas disponibles dans la littérature, mais nous avons été, par différents moyens, en mesure de les estimer. Le  $\Delta H_f(C_6H_4-NO_2^{\bullet})$  a été calculé à partir du  $\Delta H_{\text{acide}}(C_6H_5-NO_2)^{54}$  de valeur 377 kJ.mol<sup>-1</sup>. Nous avons d'autre part estimé les autres variations d'enthalpie,  $\Delta H_f(\text{ion})$  par une méthode de calcul utilisant des incréments. Présentons, à titre d'exemple, le calcul du  $\Delta H_f(Br-C_6H_4O^{\bullet})$ . Nous admettons que l'effet de Br et Cl sur NO<sub>2</sub><sup>•</sup> est le même que celui de Br et Cl sur O. De la littérature<sup>151</sup>, nous connaissons  $\Delta H_f(Br-C_6H_4NO_2^{\bullet})$ ,  $\Delta H_f(Cl-C_6H_4NO_2^{\bullet})$ ,  $\Delta H_f(Cl-C_6H_4O^{\bullet})$ .



Le  $\Delta H_f(\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{O}^-)$  est donc égale à  $-199 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Nous avons été en mesure de calculer toutes les variations d'enthalpie standard des anions ou encore des radicaux. Il nous est cependant impossible de faire le moindre calcul sur la formation de l'ion  $(\text{M-O})^-$ , car il n'existe aucune donnée thermodynamique.

Tableau V-5 Variation d'enthalpie standard de formation des anions fragments du 1-4 bromonitrobenzène

Réactions	$\Delta H_f$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2 + e \rightarrow \text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^-$	-124
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^\bullet$	+131
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^\bullet \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^-$	+190
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^\bullet \rightarrow \text{BrC}_6\text{H}_4^\bullet + \text{NO}_2^\bullet$	+262
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^\bullet \rightarrow \text{BrC}_6\text{H}_4^\bullet + \text{NO}_2^-$	+320
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^\bullet \rightarrow \text{BrC}_6\text{H}_4\text{O}^- + \text{NO}^\bullet$	-71
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^\bullet \rightarrow \text{BrC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet + \text{NO}^-$	218

La formation de l'ion  $\text{Br}^-$ , passe par la capture résonnante d'un électron d'énergie de moins de 0,1 eV. La présence de cet ion dans le spectre de masse de 1-4 bromonitrobenzène est donc logique même s'il y a thermalisation des électrons issus de l'ionisation Penning du gaz tampon. En effet, la population d'électrons

présents dans le volume d'ionisation ont une certaine distribution en énergie cinétique.

La non-présence de l'ion  $\text{Br-C}_6\text{H}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  est également logique car la formation de ces ions nécessite la capture résonnante ou dissociative d'un électron d'énergie cinétique minimum de 1,43 eV; 2,03 eV. L'énergie cinétique des électrons libérés au cours de l'ionisation Penning du tampon étant comprise entre 0,6 eV et 1,05 eV, n'est pas suffisante pour permettre la formation des ions  $\text{Br-C}_6\text{H}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ . La formation de l'ion fragment  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^-$  et  $\text{NO}^-$  passe par la réaction de capture résonnante (décomposition de l'ion moléculaire) ou dissociative d'un électron d'énergie cinétique d'au moins 0,68 eV et 0,97 eV. Le fait qu'il ne soit pas observé dans le spectre de masse indique clairement le phénomène de thermalisation des électrons. En effet, si les électrons n'étaient pas thermalisés, ils auraient suffisamment d'énergie pour induire la rupture de la liaison C-Br et former l'ion  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2^-$  et  $\text{NO}^-$ . Il reste cependant à noter que même si les électrons avaient une énergie cinétique suffisante pour aboutir à la formation de l'ion  $\text{NO}$ , cet ion ne serait pas forcément détectable car il est instable : son affinité électronique est très faible 0,02 eV<sup>151</sup>.

Le dernier point que nous soulèverons est la non-présence de l'ion  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{O}^-$  bien que la thermodynamique soit favorable à sa formation. Nous rappelons que cet ion est issu d'une réaction de réarrangement de manière à transformer le groupement nitro en nitrite, il faut donc une certaine énergie d'activation pour que cette réaction soit réalisée. Cette réaction est favorisée thermodynamiquement mais présente un facteur cinétique défavorable.

Nous venons de voir que la pressurisation du volume d'ionisation par le gaz tampon avait un certain nombre d'impacts sur la formation des ions négatifs. Elle permet d'abord d'augmenter la densité d'électrons dans le volume d'ionisation. Elle permet, d'autre part, de thermaliser les électrons issus de l'ionisation Penning et de stabiliser les anions moléculaires formés.

Dans le cas de la source MAB, l'introduction d'un tampon entraîne la formation d'un plasma où une multitude de réactions se déroulent, ionisation Penning du tampon et de l'analyte, réactions de capture d'électrons, réactions d'échange de charge entre les ions positifs du gaz tampon  $\text{T}^+$  et l'analyte BC, réaction de

recombinaison entre un ion positif et un électron, réactions entraînant la formation de radicaux libres par rupture homolytique. Le milieu réactionnel est donc très complexe, d'où la difficulté de le modéliser de façon claire, de prévoir les réactions prédominantes qui ont lieu en source<sup>206</sup>. Le spectre de masse observé est le reflet de la moyenne de tous ces processus et son allure général est influencé si une réaction prédomine. Nous nous sommes questionnés sur l'impact de l'introduction du tampon dans le volume d'ionisation sur l'origine des ions formés ? Plus précisément, nous nous sommes demandés si les réactions d'échange de charge entre les ions positifs du gaz tampon et les analytes n'entraînaient pas la présence de radicaux susceptibles de capter un électron.

#### **V.1.4.2. Influence de la présence du gaz tampon sur les ions fragments formés**

La molécule du nitrobenzène nous a, à nouveau, servi de référence, le néon de gaz tampon et l'argon de gaz de décharge. Nous avons simplement observé l'évolution des intensités relatives des différents ions  $m/z$  123  $M^+$ ,  $m/z$  107  $(M-O)^+$ , et  $m/z$  46  $NO_2^+$ , en fonction de la pression qui règne dans l'enceinte d'ionisation tableau V-6.

Nous constatons, au travers du tableau ci-dessous, que l'intensité relative de l'ion  $NO_2^+$  augmente, et passe successivement de 1,1 % à 4,1% pour un système  $Ne^+-Ar$  lorsque la pression dans l'enceinte d'ionisation varie de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mbar. La variation de l'intensité relative de l'ion  $m/z$  107 est plus faible et évolue de 1,3 à 2%. Nous allons pour commencer, nous intéresser à l'évolution du pourcentage de l'ion  $m/z$  46  $NO_2^+$ .

Tableau V-6 Variation de l'intensité relative des ions du nitrobenzène en fonction de la pression du tampon introduit dans le volume d'ionisation

Pression dans l'enceinte d'ionisation(mbar)	%M <sup>•</sup>	%(M-O) <sup>•</sup>	%NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
1,5.10 <sup>-4</sup>	97,6	1,3	1,1
1,8.10 <sup>-4</sup>	96,4	1,3	2,3
1,90.10 <sup>-4</sup>	96,4	1,2	2,4
2,0.10 <sup>-4</sup>	95,7	1,6	2,7
2,1.10 <sup>-4</sup>	95,6	1,6	2,7
2,2.10 <sup>-4</sup>	96	1,2	2,8
2,6.10 <sup>-4</sup>	94,3	2	3,7
2,8.10 <sup>-4</sup>	93,7	2,5	3,8
2,90.10 <sup>-4</sup>	92,7	3,2	4,1

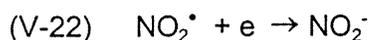
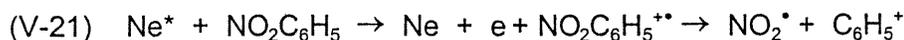
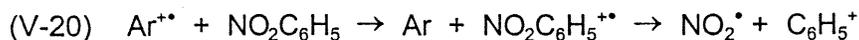
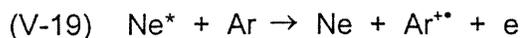
Le courant ionique total en fonction de la pression du gaz tampon a été observé préalablement dans le paragraphe V.1.3.2.1. Nous avons vu, au cours de cette section que le fait d'augmenter la pression dans le volume d'ionisation entraînait d'une part une augmentation des électrons disponibles dans le volume d'ionisation, et la thermalisation en énergie cinétique des électrons issus de l'ionisation Penning. Il n'est, ainsi, pas envisageable que l'évolution de l'intensité relative de l'ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> soit due à la présence d'électrons d'énergie cinétique suffisante (0,7 eV) pour entraîner la formation de l'ion fragment NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. La croissance de l'abondance relative de l'ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> est attribuée à un autre phénomène. En augmentant la pression dans le volume d'ionisation, le temps de résidence des ions s'allongent entraînant une plus grande probabilité que des réactions secondaires aient lieu. Quelles sont les différents types de réactions qui se déroulent en source, et sont en mesure d'entraîner la présence d'ions dans le volume d'ionisation?

Le tableau V-7 contient l'ensemble des réactions susceptibles d'être influencées par la proportion et la nature du gaz tampon.

Tableau V-7 Différentes réactions ayant lieu en source sensibles à la pression qui règne en source.

Ionisation Penning du tampon	$A^* + T \rightarrow T^{**} + e^-$
Thermalisation des électrons donc formation des ions négatifs	$T + e^-(\epsilon_1) \rightarrow T^* + e^-(\epsilon_2)$ avec $\epsilon_1 > \epsilon_2$ $BC + e^-(\epsilon_2) \rightarrow BC^*$ $BC + e \rightarrow B^* + C$ ou $C^* + B$
Réactions d'échange de charge	$T^{**} + BC \rightarrow T + BC^{**}$ $BC^{**} \rightarrow T + B^* + C^*$ ou $C^* + B^*$

Plus la pression augmente dans le volume d'ionisation, plus le nombre par unité de volume de l'ion  $T^{**}$  croît. Il est alors envisageable qu'un certain nombre de réactions de transfert de charge en mode positif ait lieu en source et conduise à la formation de radicaux susceptibles de capter un électron. C'est cette interprétation que nous allons envisager. Elle fait intervenir un certain nombre de réactions consécutives dans la source.



Nous avons d'abord vérifié que la réaction (V-20) est possible thermodynamiquement en calculant l'enthalpie de formation de l'ion  $NO_2C_6H_5^{**}$  par réaction d'échange de charge avec le cation  $Ar^{**}$ , et l'enthalpie de formation de l'ion  $C_6H_5^+$  et du radical  $NO_2^*$  à partir de l'ion moléculaire  $NO_2C_6H_5^{**}$ .

$$\begin{aligned} \Delta H_{(V-20-a)} &= \Delta_f(Ar) + \Delta_f(C_6H_5NO_2^{**}) - \Delta_f(Ar^{**}) + \Delta_f(NO_2C_6H_5) \\ &= -567,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(V-20-b)} &= \Delta_f(C_6H_5^+) + \Delta_f(NO_2^*) - \Delta_f(C_6H_5NO_2^{**}) \\ &= 140 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction d'échange de charge entre le cation argon et le nitrobenzène est assez exothermique ( $\Delta H_{(V-20-a)} = -4\Delta H_{(V-20-b)}$ ) pour que l'ion moléculaire, ainsi formé,

accumule une énergie interne suffisante et aboutisse par décomposition à la formation de l'ion phényle et en radical nitro. De part la forte pression qui règne dans le volume d'ionisation (0,1- 0,3 mbar), nous pourrions imaginer que le cation moléculaire  $C_6H_5NO_2^{+}$  se relaxe au cours de collisions avec les molécules du gaz tampon. L'exothermicité de la réaction (V22-a) ( $-567,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) semble trop importante pour qu'il y ait relaxation complète de l'énergie interne communiquée à la molécule de nitrobenzène. La formation du radical  $NO_2^{\bullet}$  devrait avoir lieu.

Si la formation de  $NO_2^{\bullet}$  provient effectivement de l'enchaînement des réactions(V-20) et (V-22), nous devrions être en mesure de mettre en évidence ces réactions de façon claire. Il est forcé que l'aspect des spectres de masse obtenus en mode positif se modifie au fur et à mesure que le gaz tampon est introduit dans le volume d'ionisation.

La figure V-12 montre les effets de l'introduction d'un gaz tampon sur l'abondance relative des ions du nitrobenzène en mode positif. L'abondance relative de l'ion phényle  $m/z 77 C_6H_5^+$  augmente au fur et à mesure que la pression en argon croît dans le volume d'ionisation. Pour obtenir l'abondance relative des ions fragments et de l'ion moléculaire de la molécule étudiée, nous ne tenons pas compte de l'intensité de l'ion  $Ar^{+}$ . Le pourcentage de l'ion phényle passe ainsi de 73% à 90,9% alors que celui de l'ion moléculaire décroît de 10,8% à 0,6%. Le reste du courant ionique étant constitué des ions  $m/z 107(M-O)^+$ ,  $m/z 93 (M-NO)^+$ ,  $m/z 65 (C_5H_5)^+$ ,  $m/z 51 (C_4H_3)^+$ , et  $30 (NO)^+$ . Nous constatons que les abondances relatives des ions  $m/z 107$ ,  $65$ , et  $30$  restent relativement stables alors que celles de l'ion  $m/z 93$  et  $51$  diminuent.

Il est bien évident que l'introduction du gaz tampon dans le volume d'ionisation n'a absolument aucune répercussion sur le nombre d'atomes métastables qui pénètrent dans le volume d'ionisation. La croissance de la pression dans le volume d'ionisation ( $10^{-2}$  à  $1,33.10^{-1}$  mbar), modifie par contre la nature des réactions d'ionisation ( $10^{-2}$  à  $1,33.10^{-1}$  mbar), modifie par contre la nature des réactions qui ont lieu en source. Plus la pression augmente, plus les ions  $Ar^{+}$  sont formés de façon efficace par réaction Penning et, par conséquent, plus la réaction d'échange de charge entre les ions du gaz tampon  $Ar^{+}$  devient importante dans le volume

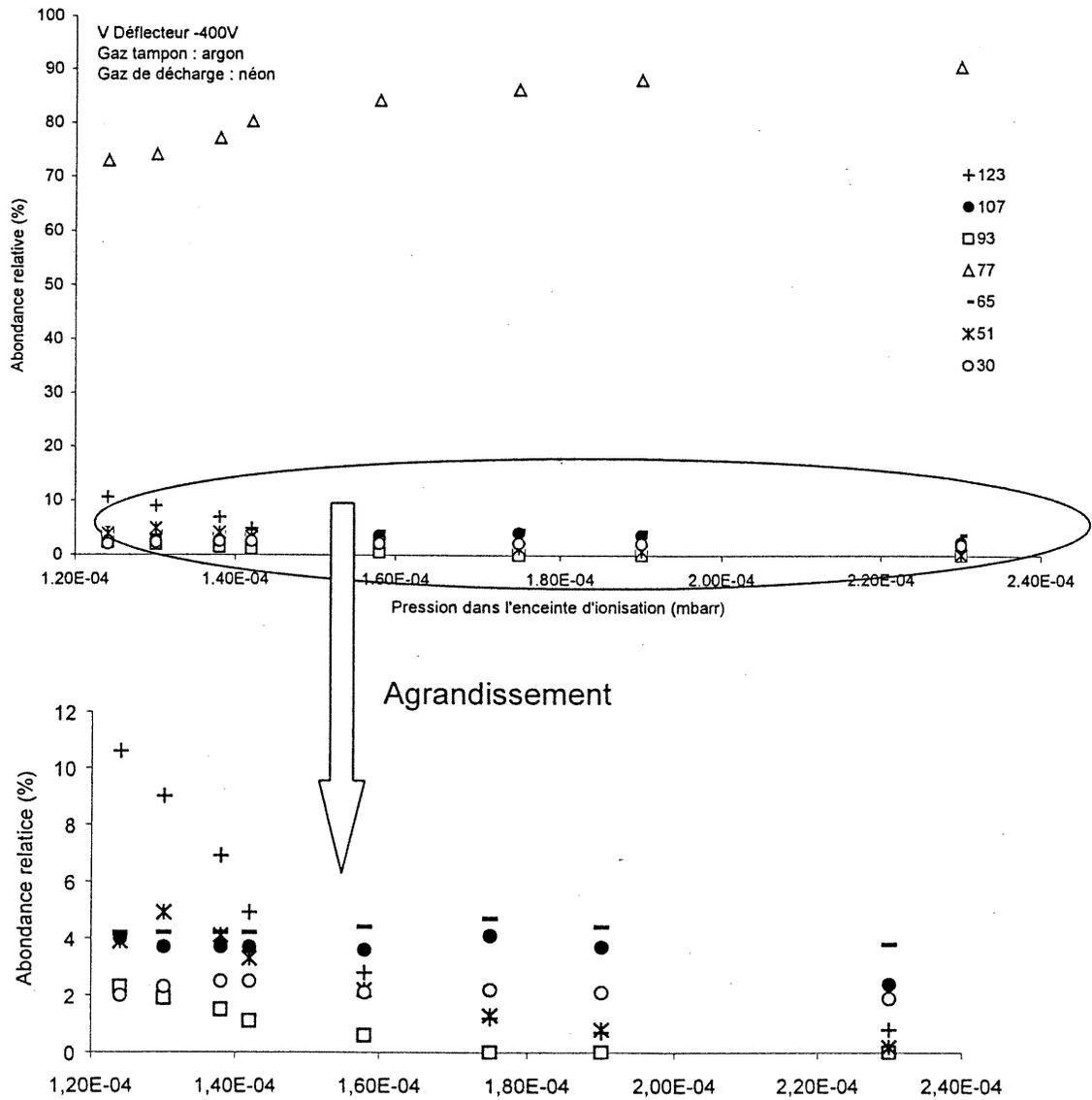
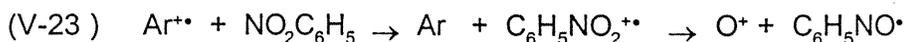


Figure V-12 Variation en mode positif de l'abondance relative des ions du nitrobenzène en fonction de la pression qui règne dans le volume d'ionisation

de l'ion moléculaire, 10,6 à 0,8% indiquent que l'ion phényl est formé en majorité au dépend de l'ion moléculaire par une réaction d'échange de charge. La proportion du radical  $\text{NO}_2\cdot$  augmente alors, et le radical ainsi formé  $\text{NO}_2\cdot$ , grâce à sa forte affinité électronique<sup>151</sup>, est en mesure de capter un électron et de former ainsi l'ion  $\text{NO}_2^-$ .

La croissance de l'abondance relative de l'ion  $\text{NO}_2^-$  en fonction de la pression est donc due à une modification du plasma dans le volume d'ionisation et à un enchaînement de réactions à l'intérieur de ce dernier. Les ions  $\text{T}^+$  du tampon sont susceptibles d'entraîner des réactions d'échange de charge qui augmentent la densité de radicaux. Si les radicaux ont une affinité électronique positive, ils seront en mesure de former les radicaux anions correspondant par réaction de capture d'électrons. Ce mécanisme de formation d'ions n'est pas majoritaire et reste, dans le cas du nitrobenzène et de l'ion m/z 46, inférieure à 5%. Il indique simplement que des réactions secondaires peuvent avoir lieu dans le volume d'ionisation.

La croissance de l'anion m/z 107  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^-$  est un peu plus faible que celle de l'ion m/z 46. L'abondance relative de l'ion m/z 107 ne dépasse pas les 3%. Tout comme pour l'ion m/z 46  $\text{NO}_2^-$ , nous aurions pu imaginer que la formation de l'ion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^-$  provienne de l'enchaînement des deux réactions suivantes :



Or, si nous considérons la faisabilité de la réaction d'échange de charge (V-23) d'un point de vue thermodynamique :

$$\begin{aligned} \Delta H_{(V-23-a)} &= \Delta_f(\text{Ar}) + \Delta_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{++}) - \Delta_f(\text{Ar}^{++}) + \Delta_f(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \\ &= -567,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(V-23-b)} &= \Delta_f(\text{O}^+) + \Delta_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}\cdot) - \Delta_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{++}) \\ &= +745 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction (V-23-b) est donc plus endothermique (745 kJ.mol<sup>-1</sup>) que la réaction (V-23-a) n'est exothermique (-567 kJ.mol<sup>-1</sup>). L'ion moléculaire formé au cours d'une réaction d'échange de charge avec l'ion  $\text{Ar}^{++}$  ne peut donc pas contenir une énergie interne suffisante pour se décomposer en ion  $\text{O}^+$  et radical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}\cdot$ .

Par conséquent, la formation de l'anion  $m/z$  107 ( $C_6H_5NO$ )<sup>-</sup> ne peut être attribuée à la capture électronique du radical  $C_6H_5NO\cdot$ . Si la littérature signale dans de nombreuses publications la présence de l'ion  $C_6H_5NO$  pour certains composés nitrobenzéniques<sup>28,38,192,233</sup>, et l'attribue à la perte de l'oxygène du groupement nitro, aucune indication précise du mécanisme de formation n'est donnée. La croissance de l'anion  $m/z$  107( $C_6H_5NO$ )<sup>-</sup> en fonction de la pression du gaz tampon pourrait éventuellement être assimilée à la stabilisation de l'ion par collision avec les molécules tampon<sup>267</sup>, à la diminution de la constante d'auto-détachement de l'ion fragment formé<sup>202</sup>. Mais nous ne pourrions trancher pour une ou l'autre de ces propositions ne possédant pas assez de données.

Nous avons jusqu'à présent clairement mis en évidence l'origine des électrons responsables de la formation des ions négatifs, électrons issus de l'ionisation Penning, leur thermalisation, et finalement l'interaction du gaz tampon avec les analytes. Nous n'avons, toutefois jusqu'à présent, aucune idée de la sensibilité de formation des ions négatifs. Cette question de sensibilité de la méthode d'ionisation est maintenant abordée, non pour une étude exhaustive, mais simplement pour obtenir un ordre de grandeur concernant l'efficacité de la méthode d'ionisation.

#### **V.1.5. Sensibilité obtenue pour le composé 2,4 dinitrotoluène et 1,4 dinitrobenzène en mode négatif**

Aucun étalon interne n'a été utilisé au cours des analyses qui vont suivre, car nous ne cherchons pas à réaliser une quantification des échantillons, mais évaluer la sensibilité de la méthode d'ionisation.

Dans des conditions expérimentales optimales, pour un couple gaz de décharge-gaz tampon Néon-Argon, et une valeur de déflecteur de - 500V, nous avons été en mesure de détecter une quantité de 40 ng pour le dinitrobenzène. La courbe de calibration est présentée à la figure suivante. L'échantillon est introduit dans le volume d'ionisation à l'aide de la sonde solide, figure V-13.

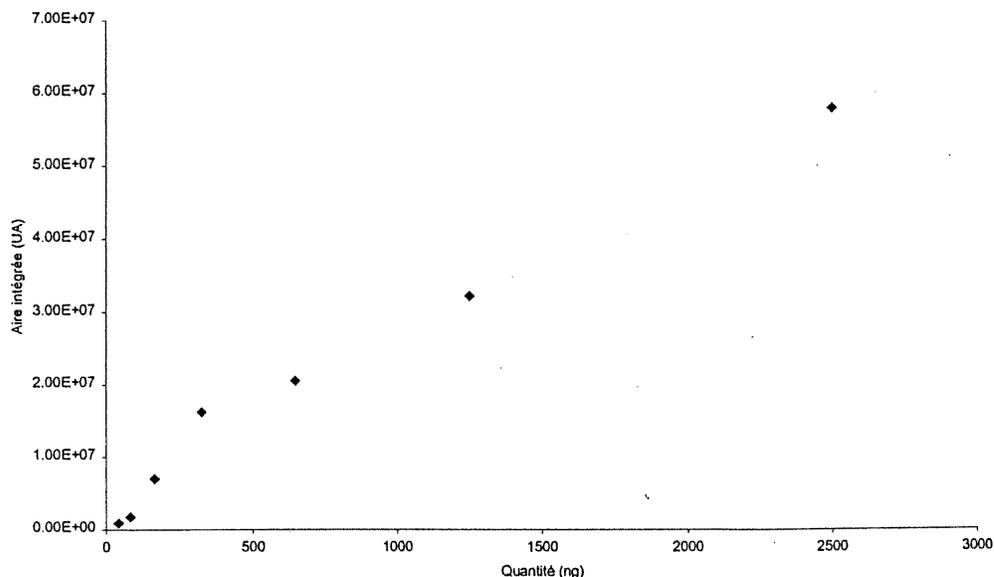


Figure V-13 Courbe de sensibilité du 1-4 dinitrobenzène avec comme gaz de décharge le néon et comme gaz tampon l'argon, V Déflecteur = -500V

Le courant ionique total est proportionnel à la quantité introduite du 1-4 dinitrobenzène. Nous observons cependant deux domaines de linéarité. Si la quantité introduite à la sonde solide est supérieure à 312,5 ng, la réponse du courant ionique totale diminue. Ce phénomène est dû à une saturation, à un manque d'électrons de faible énergie cinétique susceptible de réagir avec les molécules à analyser. Il est, d'autre part, à noter que la limite de détection est atteinte ici non pas à cause d'un manque de sensibilité de la technique d'ionisation, mais à cause du mode d'introduction des échantillons choisis. En dessous d'une quantité de 40 ng, il est effectivement difficile d'introduire de manière efficace, les échantillons en source au moyen de la sonde solide.

Nous avons couplé un chromatographe gazeux avec la source MAB. Une quantité limite de 2-4 dinitrotoluène, 1,8 ng soit  $10^{-11}$  mole, a ainsi pu être détectée. Une certaine instabilité du faisceau rend ces expériences difficiles, et ne nous a pas permis de descendre en dessous de ce seuil. Nous supposons qu'une meilleure stabilité du faisceau ionique extrait nous permettrait de pouvoir améliorer notre limite

de détection. Il est tout de même à noter que notre méthode d'ionisation n'est pas véritablement efficace comparée aux limites de détection que l'on est susceptible d'atteindre en NICI, de l'ordre de la dizaine d'attomoles<sup>192</sup>.

Au cours de cette partie, nous avons démontré qu'il était possible de former des ions négatifs avec la source MAB augmentant ainsi son champ d'application. Il a été prouvé que les espèces chargées issues de la décharge, électrons et espèces positives, atomes de Rydberg ne peuvent pénétrer en aucun cas dans le volume d'ionisation, car un potentiel de -500V imposé sur le déflecteur les confine au niveau de la décharge en couronne. Il est alors évident que la possibilité que ces espèces participent à la formation des ions négatifs, est nulle ou du moins très faible. Il a, en outre, été montré que les ions négatifs formés proviennent principalement de la capture d'électrons issus de l'ionisation Penning du gaz tampon; les électrons dont l'origine provient de la désactivation des atomes métastables sur les parois de la source ainsi que de l'ionisation Penning des analytes, participent pour moins de 10% du courant ionique total créé. Les électrons formés au cours de l'ionisation Penning, collisionnent avec les molécules du gaz tampon qui a pour principale conséquence de rendre l'énergie cinétique des électrons thermique. Les ions présents dans le spectre de masse des analytes que nous avons étudiés peuvent provenir de la capture résonnante d'électrons, de capture d'électrons dissociative.

D'autre part, l'ionisation Penning du tampon T a pour principale conséquence de créer un plasma complexe dont la modélisation est complexe. L'efficacité des réactions possibles dans le volume d'ionisation ne sont pas facilement déterminés. Il nous a cependant été possible de mettre en évidence un certain nombre de réactions en chaîne( ionisation Penning du tampon suivi d'une réaction d'échange de charge entre le tampon T\* et l'analyte) entraîne la présence de radicaux libres. Par exemple, nous avons vu que le radical  $\text{NO}_2^{\bullet}$  du nitrobenzène, ayant une affinité électronique positive est en mesure de capter un électron et de donner l'ion négatif correspondant. La formation des ions négatif est réalisée dans un plasma complexe par réactions de capture électronique résonnante, dissociative des analytes ou de radicaux libre présent dans la source. Il semblerait que les conditions

expérimentales dans lesquelles nous travaillons soit relativement proches des conditions expérimentales d'ionisation chimique négative par capture d'électrons. Une quantité limite de  $10^{-11}$  mole de 2-4 dinitrotoluène a pu être détectée. Nous n'avons pu descendre au-dessous de cette limite de détection pour des raisons de stabilité de plasma. La sensibilité de la source MAB est de plus limitée par la densité des atomes métastables produits dans la décharge en couronne qui contrôle le nombre d'électrons présents dans le volume d'ionisation. Il serait donc important de pouvoir augmenter le rendement de formation des ions négatifs au sein de la source MAB.

Ayant vérifié que la première approche, la formation des ions négatifs découle de la capture d'électrons issus de l'ionisation Penning d'un gaz tampon, était possible mais limitée par l'aspect quantitatif, nous avons voulu poursuivre notre étude concernant la formation des ions négatifs et de la source MAB. Nous avons voulu la poursuivre s'il était envisageable d'augmenter le rendement de formation des ions négatifs par capture d'électrons issus de la décharge en couronne. Nous travaillons alors dans des conditions expérimentales où les espèces chargées provenant de la décharge pénètrent dans le volume d'ionisation. Nous nous intéresserons donc, au cours de cette partie, aux différents processus permettant la formation des ions négatifs, ainsi que les caractéristiques de ces ions formés sous conditions.

## **V.2. APPROCHE B : LES ELECTRONS RESPONSABLES DE LA CAPTURE ELECTRONIQUE PROVIENNENT DE LA DÉCHARGE EN COURONNE**

Nous avons vu au cours du chapitre IV, que diminuer la différence de potentiel qui existe entre l'anode de la décharge en couronne et le déflecteur, à une valeur inférieure à la différence de potentiel que existe entre l'anode et la cathode, avait en mode positif pour conséquence de modifier partiellement ou de façon plus drastique l'allure du spectre de masse enregistré. Par exemple, lorsque le déflecteur est maintenu à  $-500V$ , en mode positif, le spectre de masse du nitrobenzène enregistré

avec un gaz de décharge de krypton est constitué par l'ion moléculaire  $m/z$  123  $M^+$  (100%). Lorsque le potentiel du déflecteur est abaissé à -60V, le spectre de masse du nitrobenzène en mode positif se trouve alors constitué des ions suivants : l'ion  $m/z$  84,  $Kr^+$  (74%), l'ion  $m/z$  123,  $M^+$  (18%), et l'ion  $m/z$  77  $C_6H_5^+$  (8%). Les variations du spectre de masse vont surtout avoir lieu au niveau de la nature des ions de l'analyte, de leur abondance relative, absolue, et de la présence ou non des espèces chargées de décharge en couronne. Ces dernières changent les processus dominants de l'ionisation dans le volume d'ionisation. Lorsque le déflecteur est maintenu à un potentiel inférieur à -300V, nous avons montré au chapitre IV que l'ionisation Penning n'est plus le seul et unique processus d'ionisation, mais des réactions, échanges de charge et éventuellement d'impact électronique (cette dernière ne peut être clairement mis en évidence en mode positif) ont également lieu.

Au cours de cette deuxième partie du chapitre, nous nous interrogerons donc sur la possibilité fictive ou réelle de récupérer les électrons de la décharge dans le volume d'ionisation, et sur la possibilité de capture de ces derniers par des molécules ayant une affinité électronique positive. Nous nous interrogerons également sur l'éventuelle participation des atomes de Rydberg issus de la décharge en couronne dans le processus de formation des ions négatifs.

Nous tenterons de mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu en source, et dans un premier temps l'influence de la diminution du potentiel du déflecteur sur :

- la formation des ions négatifs, et plus précisément sur son rendement
- sur l'allure du spectre de masse enregistré.

Il est alors important de caractériser l'énergie cinétique des électrons issus de la décharge, et de savoir si l'énergie cinétique moyenne de ces derniers est adéquate à la capture électronique. Nous nous demanderons, à la lueur de ces résultats, si l'introduction d'un gaz tampon dans le volume d'ionisation ne serait pas un gain concernant la formation des ions négatifs. Si c'est le cas, nous nous rapprochons des principes de fonctionnement d'une source d'ionisation chimique où la pressurisation de la source permet à la fois de thermaliser les électrons énergétiques issus d'un filament et de stabiliser les ions négatifs formés<sup>123</sup>. Le gaz

tampon est-il donc en mesure d'avoir une incidence sur la distribution en énergie des électrons de la décharge, et par conséquent sur l'efficacité de formation des ions négatifs? S'il s'avère que l'obtention d'ions négatifs par capture des électrons de la décharge nécessite la présence d'un gaz tampon, nous nous interrogerons donc, de la même façon que dans la première partie du chapitre, sur le rôle exact du tampon, de sa nature et de la pression dans le volume d'ionisation. Il sera alors intéressant de faire un parallèle entre la source MAB et la source CI utilisée en mode négatif. De cette manière, nous espérons pouvoir caractériser les phénomènes, l'influence des différentes composantes du système, gaz tampon et électrons de la décharge. Nous finirons ce chapitre par la présentation d'une application du mode négatif avec la source MAB, l'analyse d'un certain nombre de composés appartenant à la famille des explosifs, composés notoirement réfractaires à l'analyse par spectrométrie de masse.

### **V.2.1. Formation d'ions négatifs par réaction de capture d'électrons issus de la décharge**

Tout au long de cette section, la différence de potentiel imposé entre le déflecteur et l'anode est maintenue à  $-60V$  alors que la différence de potentiel entre l'anode et la cathode est d'environ  $-350V$ . Les espèces chargées de la décharge sont susceptibles de pénétrer dans le volume d'ionisation.

Tout comme précédemment, nous commençons à étudier le phénomène de formation des ions négatifs dans des conditions expérimentales les plus simples possibles, dans le but d'isoler les différents événements qui se déroulent en source.

#### **V.2.1.1. Expériences menées sans gaz tampon**

Observons la variation de l'intensité du courant ionique totale et de l'allure générale du spectre de masse en mode négatif lorsqu'aucun gaz tampon n'est introduit dans le volume d'ionisation.

##### **V.2.1.1.1. Evolution du courant ionique total en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur**

Nous avons enregistré pour deux potentiels imposés sur le déflecteur (-500V et de -60V par rapport à l'anode), l'intensité du courant ionique totale (TIC) pour trois molécules, (1-4 fluoronitrobenzène, le fer pentacarbonyle et le nitrobenzène) et trois décharges différentes (néon, argon et krypton). Le courant ionique total des ions négatifs formés croît lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur est diminué à -60V : le rapport  $TIC_{V_{\text{déflecteur}}=-60V} / TIC_{V_{\text{déflecteur}}=-500V}$  varie d'un facteur compris entre 1,2 et 6 suivant le type de décharge et la molécule à analyser. Nous ferons remarquer que nous n'avons pu mettre en évidence un lien logique entre la nature de la décharge utilisée et la variation du rapport  $TIC_{V_{\text{déflecteur}}=-60V} / TIC_{V_{\text{déflecteur}}=-500V}$ . Il semblerait plutôt que ce rapport varie en fonction de l'encrassement du déflecteur, l'encrassement de la source, en fait tout paramètre qui est en mesure de perturber le potentiel imposé sur le déflecteur. Cette croissance est due à une augmentation de la densité des agents ionisants dans le volume d'ionisation, électrons de la décharge ou atomes de Rydberg. A titre d'exemple, nous présentons la variation du courant ionique total du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de néon, figure V-14. Cette allure de courbe reste relativement similaire quelque soit l'analyte ou le gaz de décharge choisis.

Si le potentiel imposé sur le déflecteur varie de -670V à -300V, le TIC reste constant. Il commence à augmenter pour une valeur de potentiel compris dans un intervalle [-300V, 0V]. Les espèces responsables de la formation d'ions négatifs issues de la décharge sont alors en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation. Ces tendances sont en parfait accord avec les tendances obtenues en mode positif dans le chapitre IV. En effet, au cours de la section IV.3.2 et IV.3.3, nous avons vu qu'en mode positif les espèces issues de la décharge ne pénétraient qu'à partir d'un potentiel imposé sur le déflecteur situé aux alentours de -300V. Mais quelles sont ces espèces susceptibles d'aboutir à la formation d'ions négatifs ? Elle peuvent être seulement des électrons ou des atomes de Rydberg. Nous devons poursuivre notre raisonnement pour pouvoir trancher sur le type d'espèces responsables de la formation des ions négatifs. Nous allons maintenant nous intéresser aux conséquences qu'entraîne la pénétration des agents ionisants issus de la décharge dans le volume d'ionisation sur l'allure générale du spectre de masse. Elles seront une indication sur la nature des espèces de la décharge responsables de la

formation d'ions négatifs.

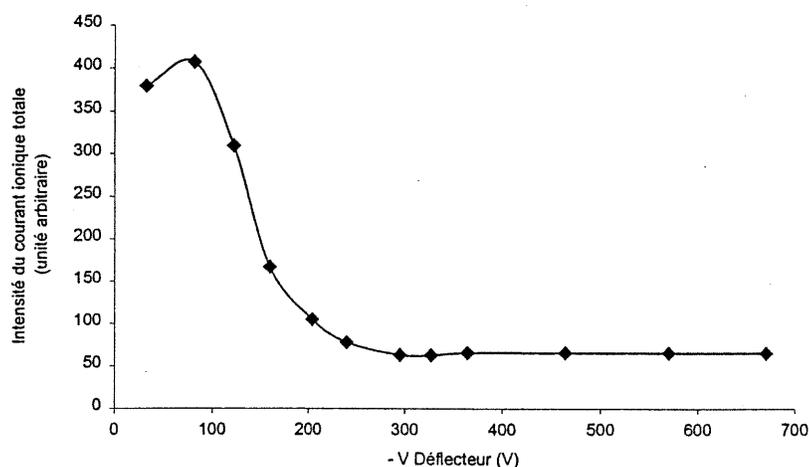


Figure V-14 Variation de l'intensité du courant ionique totale du nitrobenzène en mode négatif en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de néon

#### V.2.1.1.2. Evolution de l'allure du spectre de masse de composés en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur

L'empreinte du spectre de masse, la fragmentation de la molécule, sont différentes suivant le potentiel imposé sur le déflecteur. Le spectre obtenu pour les composés suivant le nitrobenzène, 1-2 dinitro-Benzène, lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur est de -500V, est constitué majoritairement de l'ion moléculaire, les ions fragments ne constituant que qu'un faible pourcentage du courant ionique total. Lorsque le potentiel du déflecteur est abaissé à -70V, il y a apparition de nouveaux fragments ou du moins, il y a augmentation de l'intensité relative des ions fragments existants. Nous présentons dans le tableau V-8 les spectres de masse de ces molécules.

Le changement majeur que l'on observe dans le spectre de masse du nitrobenzène réside dans la croissance de l'ion fragment  $m/z$  46 (1 à 23%) et l'apparition de l'ion issu d'un réarrangement  $m/z$  93 à un pourcentage inférieur à 1,5%. En ce qui concerne le spectre de masse du 1-2 dinitrobenzène,

nous remarquons l'apparition d'ions  $m/z$  122 ( $M\text{-NO}_2^-$ ) (3%),  $m/z$  108 ( $M\text{-2NO}^-$ ) (3%),  $m/z$  92 ( $M\text{-NO}_2\text{-NO}^-$ ) (4%), ainsi que la croissance de l'ion  $m/z$  138 (44 à 90%).

Le fait que les abondances relatives et absolues des ions qui constituent le spectre de masse des molécules à analyser, varient suivant le potentiel imposé sur le déflecteur, met en avant le fait que les agents ionisants issus de la décharge sont différents. Pour une valeur de potentiel de déflecteur égale à  $-60\text{V}$ , les agents ionisants sont plus énergétiques que les électrons responsables de la formation des ions négatifs lorsque le potentiel du déflecteur est égal à  $-600\text{V}$  (électrons issus de l'ionisation Penning des analytes ou de la désactivation des atomes métastables sur la paroi). Nous avons évoqué précédemment, section V.1.3. que les agents ionisants issus de la décharge peuvent être de deux natures : des électrons ou des atomes de Rydberg.

Il est peu probable que les atomes de Rydberg participent majoritairement à la formation des ions négatifs. Si les atomes de Rydberg étaient présents dans le jet supersonique issu de la décharge, nous avons vu dans la section V.1.3.1.1 concernant l'approche A de formation des ions négatifs, qu'ils étaient éliminés par la présence du potentiel imposé sur le déflecteur<sup>83</sup>. Plus le potentiel imposé sur le déflecteur tend vers le potentiel imposé sur l'anode (0 V), plus des atomes de Rydberg de valeurs  $n$  élevées sont en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation. Or plus l'atome de Rydberg a une valeur  $n$  élevée, plus l'électron a une faible énergie cinétique et par conséquent moins il est apte à être à l'origine d'une fragmentation quelconque. Si les atomes de Rydberg étaient responsables, en grande majorité, de la formation des ions négatifs, la fragmentation ne devrait pas augmenter au fur et à mesure que le potentiel du déflecteur se rapproche de 0 V. L'expérience montre clairement que la diminution du potentiel imposé sur le déflecteur s'accompagne d'une croissance de l'abondance relative et absolue des ions fragments.

Par analogie avec les raisonnements que nous avons tenus dans la première partie de ce chapitre, nous proposons deux explications concernant la croissance ou à l'apparition de nouveaux ions. Elle peut être due à la présence d'électrons plus énergétiques issus de la décharge :

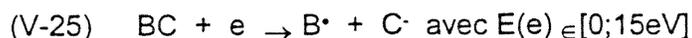
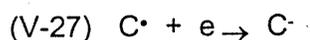


Tableau V-8 Spectres de masse du nitrobenzène, 1-2 dinitrobenzène, obtenus avec une décharge de néon pour un potentiel appliqué sur le déflecteur de -500V et de -60V, aucun gaz tampon n'est introduit dans le volume d'ionisation

Molécules	Ions (m/z)	Structure proposée	Abondance relative (%)	
			V <sub>Défecteur</sub> = -500V	V <sub>Défecteur</sub> = -60V <sup>[1]</sup>
nitrobenzène	123	M <sup>•</sup>	100	100
	107	(M-O) <sup>-</sup>	<1	1
	93	(M-NO) <sup>-</sup>	-	<1,5
	46	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	23
1-2 dinitrobenzène	168	M <sup>•</sup>	100	100
	152	(M-O) <sup>-</sup>	0,5	1
	138	(M-NO) <sup>-</sup>	44	90
	122	(M-NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	-	3
	108	(M-2NO) <sup>•</sup>	-	3
	92	(M- NO <sub>2</sub> -NO) <sup>•</sup> ou N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>•</sup>	-	4
	46	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3	8

[1] : il nous a été impossible de descendre la valeur du déflecteur à 0V car ce dernier prend une charge qui avec le montage électronique actuel ne peut être éliminé

Elle peut également être due au fait que lorsque le potentiel du déflecteur est compris entre -100V et -60V, tous les ions positifs issus de la décharge pénètrent dans le volume d'ionisation. Ces ions positifs sont alors en mesure de produire par échange de charge avec l'analyte des radicaux libres, qui sont à leur tour, s'ils ont une affinité électronique positive, capables de capter les électrons présents dans la source, et de former des ions négatifs.



Nous avons étudié pour une décharge de néon, de façon systématique la variation de l'abondance absolue et relative des ions du nitrobenzène  $m/z$  46  $\text{NO}_2^-$ ,  $m/z$  93 (M-NO) $^-$ ,  $m/z$  107 (M-O) $^-$ ,  $m/z$  123  $\text{M}^{\bullet}$  en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur, figures V-15 et V-16. Nous avons pu constater que les ions fragments en mode négatif n'apparaissent que pour une valeur absolue de potentiel de déflecteur comprise entre -100V et -60V. Or, nous avons vu au cours du chapitre IV paragraphe IV.3.2, que les ions positifs  $\text{Ne}^{+\bullet}$  issus de la décharge apparaissent dès la valeur de -300V, -250V. Il est logique de penser que si la formation des ions  $m/z$  46  $\text{NO}_2^-$ ,  $m/z$  93 (M-NO) $^-$ ,  $m/z$  107 (M-O) $^-$ , en mode négatif provenaient de l'enchaînement des réactions (V-26) et (V-27), la croissance des abondances absolues ions négatifs devrait être calquée sur la croissance de l'intensité absolue des ions positifs  $\text{Ne}^{+\bullet}$  de décharge. En outre, nous devrions pouvoir observer une variation de l'abondance relative et absolue de tous les ions contenus dans le spectre de masse dès que le potentiel du déflecteur varie de -300V à 0V. Ce n'est pas le cas, les anions autres que l'ion moléculaire  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ , n'apparaissent en mode négatif que un potentiel imposé sur le déflecteur situé aux alentours de -100V. Les espèces chargées positives  $\text{Ne}^{+\bullet}$  ne semblent donc pas responsables directement de la formation de la série d'ions fragments observés  $m/z$  46  $\text{NO}_2^-$ ,  $m/z$  93 (M-NO) $^-$ ,  $m/z$  107 (M-O) $^-$ . Ce résultat sera confirmé plus clairement plus loin dans notre discussion. Il semblerait donc que la variation de l'abondance relative et absolue des ions du nitrobenzène en fonction de la valeur du potentiel imposé sur le déflecteur soit due à l'entrée dans le volume d'ionisation d'électrons d'énergie cinétique supérieure à l'énergie thermique. Il était à ce stade de notre étude

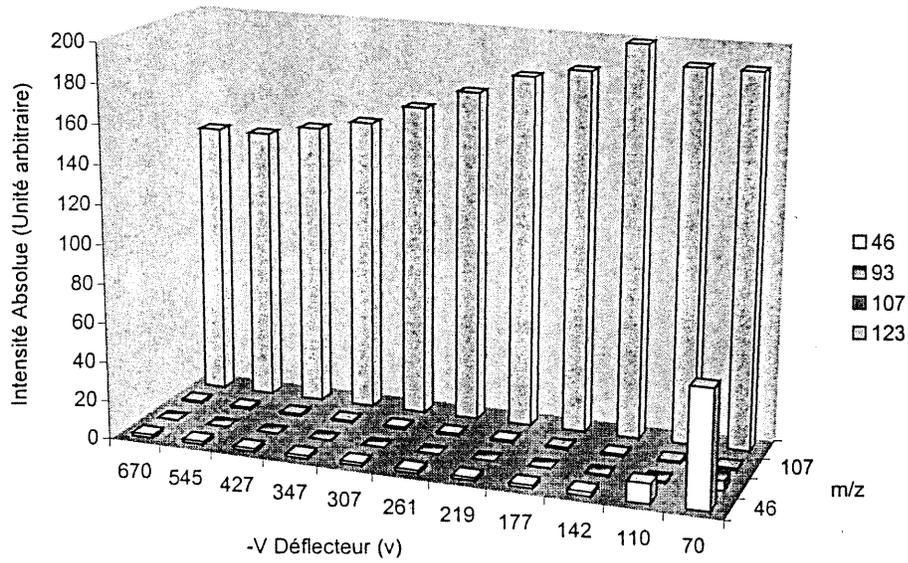


Figure V-15 Variation de l'abondance relative des ions du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de néon en mode négatif sans aucun gaz tampon

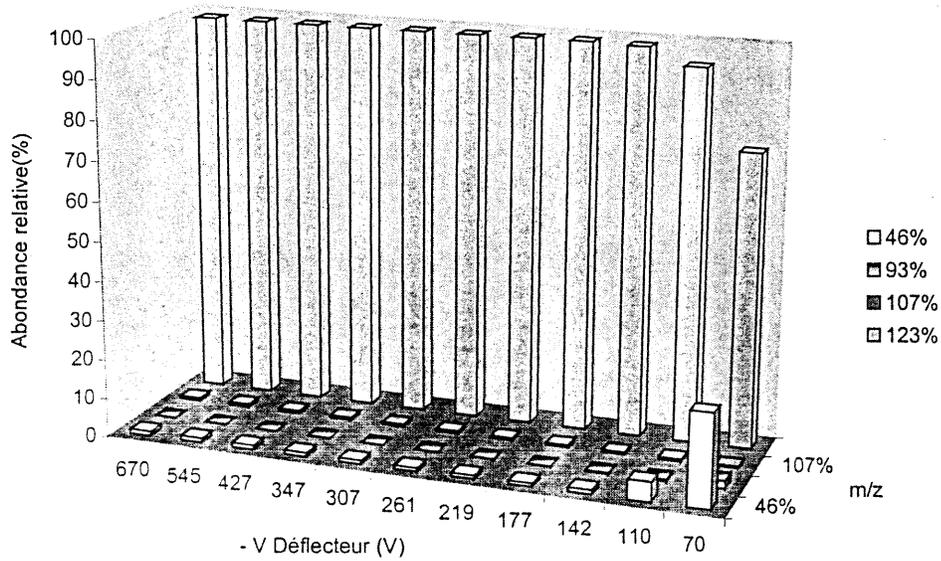


Figure V-16 Variation de l'abondance absolue des ions du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de néon en mode négatif sans aucun gaz tampon

primordial de le prouver définitivement.

Si la formation des ions fragments que nous avons observés, est liée à des réactions de capture d'électrons d'énergie cinétique non thermique, l'introduction d'un gaz tampon dans le volume d'ionisation, devrait modifier le plasma réactionnel et permettre de thermaliser ces électrons issus de la décharge par collisions inélastiques<sup>233</sup>. Le courant total des ions négatifs devrait alors croître avec la pression du gaz tampon, et l'abondance absolue de l'ion moléculaire  $M^+$  devrait augmenter devant celles des ions fragments.

### **V.2.1.2. Expériences menées avec un gaz tampon**

Nous avons observé l'effet de la variation du déflecteur sur la variation du courant ionique total d'un composé en introduisant cette fois-ci un gaz tampon dans le volume d'ionisation. Nous confirmerons les conclusions que nous avons tirées au paragraphe précédent : les entités issues de la décharge en couronne qui participent majoritairement à la formation des ions négatifs sont principalement les électrons d'énergie cinétique non thermique.

#### **V.2.1.2.1. Influence de la pression du gaz tampon sur le courant ionique total du nitrobenzène**

Nous nous sommes donc intéressés à la variation du courant ionique total du nitrobenzène pour une décharge de néon lorsque l'on introduit comme gaz tampon l'argon, figure V-17.

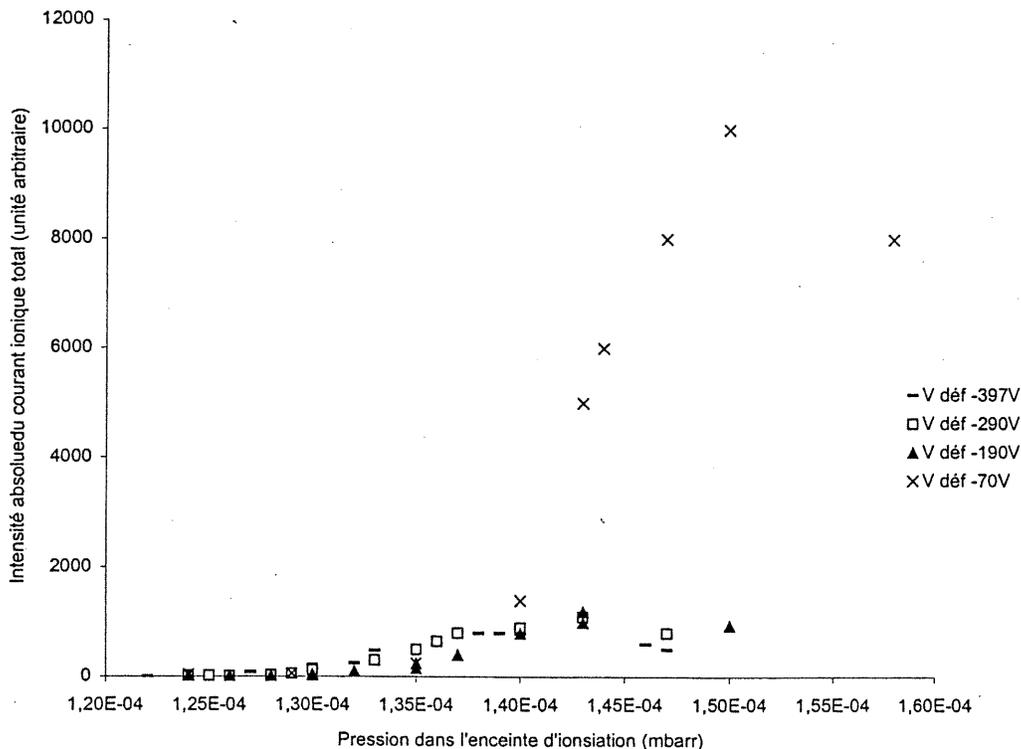


Figure V-17 Variation du courant ionique total du nitrobenzène en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur et de la pression du tampon argon pour une décharge de néon

Il est très clair que pour toutes les valeurs du déflecteur lorsque la pression du gaz tampon est augmentée dans le volume d'ionisation, le courant ionique total des ions du nitrobenzène augmente. Plus le potentiel du déflecteur diminue, plus le TIC maximum atteint augmente. Il est à noter que tout comme nous avons remarqué en mode positif, il est parfois possible que le maximum du courant ionique total ne soit pas pour un potentiel de déflecteur de  $-70V$ , mais pour une valeur située aux alentours de  $-150V$ . Ce phénomène est lié au fait que la focalisation des espèces chargées peut être influencée par la moindre variation des potentiels imposés sur les différentes parties du canon MAB et du repousseur d'ions de la source. L'encrassement du déflecteur-repousseur, de l'anode ou de la cathode peut entraîner une variation de la densité des espèces chargées de la décharge qui

pénètrent dans le volume d'ionisation.

Nous constatons que lorsqu'une certaine pression seuil est dépassée, quelque soit le potentiel imposé sur le déflecteur, le courant ionique totale se met à décroître. Cette décroissance est à rapprocher d'une pressurisation trop importante du volume d'ionisation. Le gaz tampon est alors en mesure de diffuser devant la fente de sortie de la source et de défocaliser le faisceau ionique<sup>100,233</sup>.

Mais revenons à la croissance du courant ionique totale. Au cours de cette expérience, la quantité d'analyte introduite reste constante, ce dernier est introduit dans la source au moyen d'un réservoir, et les caractéristiques concernant la décharge sont identiques (intensité du courant, pression du gaz de décharge, différence de potentiel imposé entre l'anode et la cathode), par conséquent la croissance du courant ionique total peut être assimilée uniquement à une augmentation du nombre d'espèces ionisantes dans le volume d'ionisation. La pression qui règne dans le volume d'ionisation a une incidence sur l'intensité du courant ionique total maximum atteinte. Pour une valeur de  $-70V$ , le rapport  $TIC_{\text{maximum}}(\text{avec tampon}) / TIC(\text{sans tampon})$  est égal à 250, alors qu'il n'est que de 40 lorsque le potentiel du déflecteur est  $-397V$ . Le rendement de formation des ions négatifs est donc plus important lorsque les électrons responsables de la formation des ions négatifs proviennent de la décharge (le potentiel imposé sur le déflecteur est de  $-60V$ ) que lorsque les électrons responsables de la capture électronique sont issus principalement de l'ionisation Penning du gaz tampon ( le potentiel imposé sur le déflecteur est de  $-387V$ ). Nous parlons ici d'électrons comme agents ionisants et non pas d'atomes de Rydberg.

L'incidence de la pression qui règne en source sur les  $TIC_{\text{max}}$  nous permet définitivement d'éliminer la possibilité que les atomes de Rydberg puissent participer de façon majoritaire à la formation d'ions négatifs. Si les ions négatifs, qui constituent le courant ionique total, étaient principalement issus d'une réaction entre les atomes de Rydberg et les molécules, l'introduction d'un gaz tampon ne devrait pas avoir d'incidence positive sur l'intensité absolue du courant ionique totale. En effet, les atomes de Rydberg  $Ne^{**}$ , s'ils collisionnent avec l'ion  $Ar^{*}$  formé par ionisation Penning du tampon argon par le néon  $Ne^{*}$ , ou avec la molécule du tampon  $Ar$ , sont en partie ionisés ou désactivés<sup>159</sup>. Par conséquent, l'introduction d'un gaz tampon dans le volume d'ionisation devrait logiquement être synonyme de

diminution de la densité des atomes de Rydberg, donc de la diminution du courant ionique total. La figure V-17 indique clairement le contraire : le courant ionique total augmente avec l'introduction du gaz tampon dans le volume d'ionisation. La participation des atomes de Rydberg à la formation des ions négatifs lorsque le potentiel du déflecteur est égal à  $-70V$  est pour cette raison exclue.

La croissance de l'intensité du courant ionique total en fonction de la pression que règne dans le volume d'ionisation, ne peut être liée qu'à un phénomène de thermalisation des électrons issus de la décharge, et à une stabilisation des anions radicaux formés. De plus, le courant ionique total maximum est obtenu pour une gamme de pression relative à quelques dixièmes de mbar (0,1 à 0,3 mbar) qui correspond à la pression nécessaire pour entraîner efficacement la thermalisation des électrons<sup>208</sup>.

Intéressons nous rapidement à la sensibilité obtenue avec la source MAB dans de telles conditions expérimentales.

#### **V.2.1.2.2. Sensibilité obtenue**

Pour un potentiel imposé sur le déflecteur de  $-60V$ , il nous a été très difficile voir impossible de faire des mesures de sensibilité ou de limite de détection fiables et reproductibles. En effet, nous nous sommes aperçus que la sensibilité de la source, variait avec les conditions de pression du volume d'ionisation, les conditions d'encrassement du déflecteur et de la source. De plus, la moindre variation de changement de potentiel imposé sur le déflecteur change de façon drastique la stabilité du plasma à l'intérieur du volume d'ionisation.

C'est simplement à titre d'ordre de grandeur, que nous présentons pour une même quantité de 1,4 dinitrobenzène et de nitrobenzène introduit dans le volume d'ionisation, les sensibilités obtenues (S) lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur est de  $-500V$  et de  $-60V$ . Dans cette expérience, le 1-4 dinitrobenzène est introduit dans le volume d'ionisation grâce à la sonde solide, et  $1 \mu L$  de nitrobenzène est injecté au réservoir, tableau V-9.

Tableau V-9 Influence de la sensibilité en fonction du potentiel imposé sur le déflecteur pour une décharge de néon et un gaz tampon d'argon

Quantité introduite	$S (V_{\text{Déflecteur}} = -500\text{V}) / S (V_{\text{Déflecteur}} = -60\text{V})$
416 ng de 1,4 dinitrobenzène	58
1 $\mu\text{L}$ de nitrobenzène	15

Il y a un gain de facteur de sensibilité d'au moins 15 lorsque le potentiel imposé est de  $-60\text{V}$  par rapport à lorsqu'il est de  $-500\text{V}$ .

Il est maintenant important d'observer l'influence de la pression du gaz tampon sur l'allure générale du spectre de masse qui devrait être le reflet de la thermalisation des électrons que nous venons de décrire.

### V.2.1.2.3. Influence de la pression du gaz tampon sur l'allure du spectre de masse du composé à analyser

Nous allons donc regarder l'implication de l'introduction du gaz tampon dans le volume d'ionisation sur le spectre de masse de l'analyte étudié lorsque le potentiel du déflecteur est maintenu à  $-60\text{V}$  et que des espèces issues de la décharge en couronne, électrons et ions positifs du gaz de décharge, pénètrent dans le volume d'ionisation. Pour cette étude, nous avons de nouveau choisi le nitrobenzène comme composé à analyser, le néon comme gaz de décharge, et l'argon comme gaz tampon. Nous avons suivi l'évolution des ions  $m/z 123\text{ M}^+$ ,  $m/z 107\text{ (M-O)}^+$ ,  $m/z 93\text{ (M-NO)}^+$ , et  $m/z 46\text{ NO}_2^+$ , figures V-18 et V-19. L'abondance relative de l'ion  $m/z 93\text{ (M-NO)}^+$  reste inférieure à 0,8%, par conséquent nous ne chercherons pas à l'interpréter.

L'ion moléculaire  $m/z 123\text{ M}^+$  reste l'ion majoritaire (100%) quelles que soient les conditions expérimentales dans laquelle le spectre de masse est enregistré. Nous constatons cependant qu'au fur et à mesure que la pression augmente (de  $1,4 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$  à  $1,7 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$  dans l'enceinte d'ionisation), l'abondance absolue de cet ion augmente, et ce d'un facteur maximum 450. Nous rappellerons ici que le

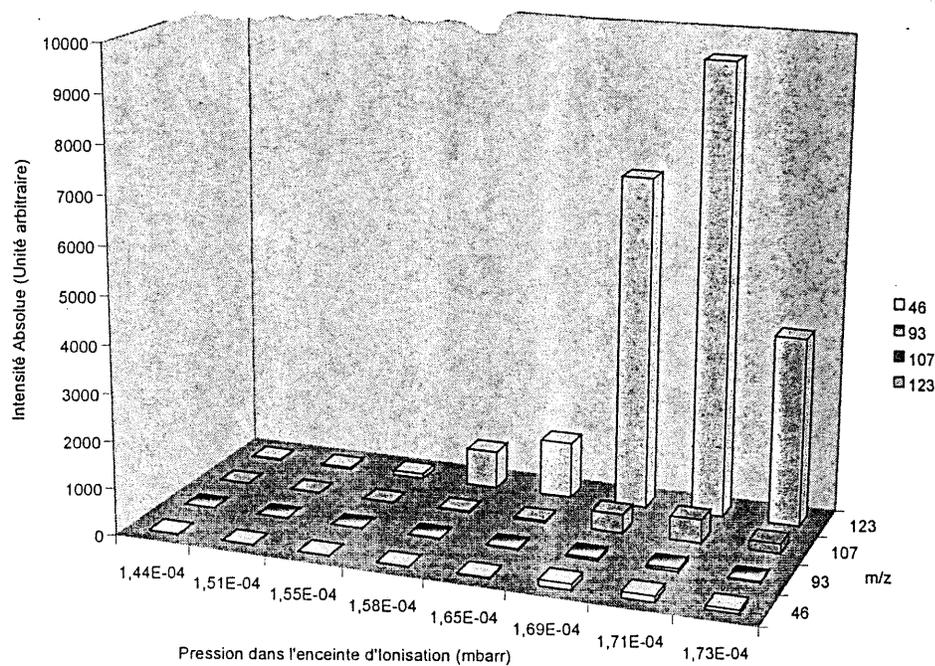


Figure V-18 Variation de l'intensité absolue des anions du nitrobenzène pour une décharge de néon ( $V_{\text{Déflecteur}} = -70\text{V}$ ) en fonction de la pression du gaz tampon argon

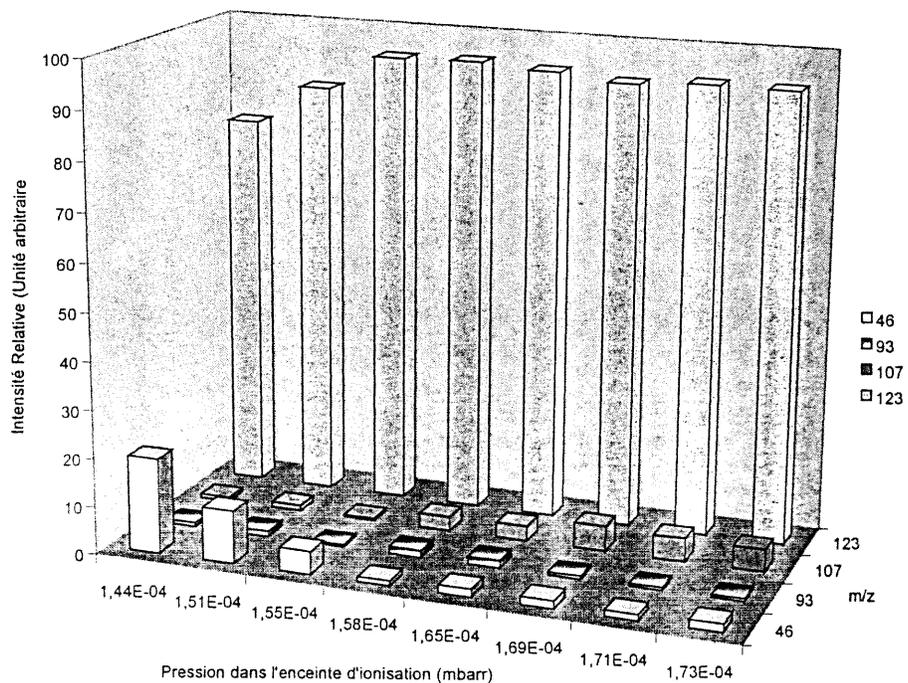
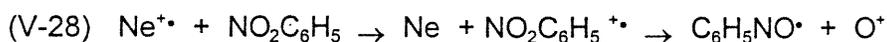


Figure V-19 Variation de l'intensité relative des anions du nitrobenzène pour une décharge de néon ( $V_{\text{Déflecteur}} = -70\text{V}$ ) en fonction de la pression du gaz tampon argon

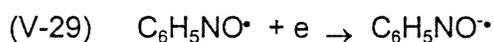
Nous rappellerons ici que le rendement de la réaction de capture d'électrons conduisant à la formation de l'ion moléculaire est maximum pour des électrons ayant une énergie cinétique de  $0,06\text{eV}^{148}$ . La seule explication possible de cette croissance de l'ion moléculaire conjointe à la pressurisation de la source, réside dans le fait que les électrons de la décharge pénètrent dans le volume d'ionisation avec une certaine énergie cinétique initiale et sont ensuite thermalisés au cours de collisions inélastiques avec les molécules du tampon. Les anions formés sont, d'autre part, stabilisés par collision inélastiques avec les molécules tampon. Parallèlement, nous constatons que l'abondance relative de l'ion  $m/z$  46  $\text{NO}_2^-$  diminue de 25% à 2% lorsque la pression croît dans le volume d'ionisation. Cette évolution appuie ce que nous venons de décrire : les électrons issus de la décharge sont thermalisés et ne sont, par conséquent plus enclins à provoquer une réaction de capture d'électrons qui conduirait à la formation de l'ion fragment  $\text{NO}_2^-$ . Nous rappellerons que la formation de l'ion  $m/z$  46  $\text{NO}_2^-$  est théoriquement possible si la molécule nitrobenzène capte des électrons ayant une énergie cinétique minimum de  $0,75\text{ eV}^{151}$ .

L'abondance relative de l'ion  $m/z$  107  $(\text{M-O})^-$  augmente avec la pression qui règne en source et passe ainsi de 0,8% à 4%. La formation de cet ion fragment ne peut être reliée à l'existence de réactions de capture d'électrons suffisamment énergétiques pour entraîner la rupture de la liaison C- $\text{NO}_2$ . Nous venons, en effet, de montrer qu'il y a diminution de l'énergie cinétique des électrons de la décharge au fur et à mesure que le gaz tampon est introduit dans le volume d'ionisation. Elle est donc à rapprocher d'un autre procédé. De façon spéculative, nous pourrions imaginer la possibilité que l'ion  $(\text{M-O})^-$  proviennent de l'enchaînement des réactions suivantes :



$$\Delta H^\circ_{(V-28-a)} = -1054 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{(V-28-b)} = +745 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



La réaction d'échange de charge entre l'ion  $\text{Ne}^{+\bullet}$  issu de la décharge et le nitrobenzène est assez exothermique pour qu'il y ait formation du radical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}\cdot$ :  $|\Delta H^\circ_{(V-28-a)}| < |\Delta H^\circ_{(V-28-b)}|$ . Mais pourquoi alors, la pression du gaz tampon favoriserait la formation de cet ion ? Nous n'avons malheureusement aucune réponse si ce n'est que la présence des molécules tampon pourrait stabiliser l'anion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^-$ . De plus, une étude en mode positif sur l'abondance absolue de tous les ions (du nitrobenzène, du néon et de l'argon) aurait pu être faite et nous apporter des précieux renseignements. Il est malheureusement impossible de réaliser une telle étude car lorsque les espèces chargées issues de la décharge pénètrent dans le volume d'ionisation ajoutées au gaz tampon dans le volume d'ionisation, un courant de fuite supérieur à  $200\mu\text{A}$  apparaît au niveau de la source et rend impossible l'enregistrement de spectre de masse en mode positif. La croissance de l'ion  $m/z$  107 ( $\text{M-O}^-$ ) indique simplement des phénomènes complexes qui, dans l'état de nos connaissances ne peuvent être élucidés complètement. Ils restent cependant un processus mineur.

Nous avons mis en évidence que les électrons issus de la décharge étaient susceptibles de pénétrer dans le volume d'ionisation. Ces électrons possèdent une énergie cinétique certaine mis en évidence par la présence d'ions fragments dans les spectres de masse lorsqu'aucun gaz tampon n'est introduit dans le volume d'ionisation. Si un gaz tampon pénètre dans le volume d'ionisation, deux évènements majeurs sont à noter : la sensibilité de la méthode d'ionisation est améliorée d'un facteur supérieur à 200, et la fragmentation des ions fragments de l'analyte diminue. Ces évènements sont dus à deux phénomènes :

- La diminution de l'énergie cinétique des électrons issus de la décharge;
- La stabilisation des ions négatifs formés par collisions avec les molécules du gaz tampon.

Il existe un gain de sensibilité suivant le potentiel imposé sur le déflecteur. Il est supérieur à 15 lorsque le potentiel du déflecteur évolue de  $-500\text{V}$  à  $-60\text{V}$ . Malheureusement, nous avons rencontré des difficultés de reproductibilité de sensibilité dues au fait qu'un certain nombre de paramètres perturbent l'entrée des électrons de la décharge.

Les résultats que nous obtenons, nous indiquent que la source MAB utilisée dans cette configuration, est très proche d'une source d'ionisation chimique sur le principe d'utilisation. Les électrons issus du filament de la source ECNI sont remplacés par les électrons issus de la décharge. Dans les deux cas, ils sont thermalisés par collisions avec le gaz tampon présent en source, et captés par les molécules ayant une affinité électronique positive. Les anions ainsi formés sont ensuite relaxés par collisions avec le tampon.

Il est donc, à ce point de notre étude, intéressant de vérifier que le comportement de la source MAB tout comme une source CI est influencé par la nature du gaz tampon au niveau de la thermalisation des électrons et des réactions « parasites » que peut entraîner la présence du gaz tampon. Nous pourrions alors affirmer que l'on est en condition d'ECNI.

## **V.2.2. Comparaison d'une source ECNI-MAB mode négatif**

### **V.2.2.1. Nature du tampon sur la diminution de l'énergie cinétique des électrons issus de la décharge**

Il a été clairement établi au travers de la littérature que la nature du gaz tampon, en ce qui concerne la réaction de capture électronique, joue un rôle à plusieurs niveaux<sup>62,64,82,100,247</sup>. La forte pression ( $1,3 \cdot 10^{-1}$  à 1,3 mbar) qui règne dans les sources d'ionisation chimique permet d'une part la relaxation en énergie cinétique des électrons émis par le filament, et d'autre part la stabilisation des ions négatifs formés. Les électrons issus du filament incandescent de la source, dont l'énergie cinétique de départ est de quelques dizaines d'électron-volt, collisionnent avec les molécules tampon et atteignent ainsi une distribution en énergie cinétique où plus de 50% de la population possède une énergie cinétique proche de 0eV. Dans des conditions d'ECNI, les collisions qui ont lieu entre le gaz tampon et les anions permettent également de stabiliser les ions négatifs radicaux formés avec un excès d'énergie interne. Le temps de vie des anions se trouve ainsi augmenté<sup>68</sup>. La formation d'ions négatifs dépend à la fois de la thermalisation en énergie cinétique des électrons et de la stabilisation des anions radicaux.

Les constantes de vitesse de thermalisation des électrons, l'énergie cinétique

perdue par les électrons au cours de collisions avec un gaz tampon, la mobilité des électrons ainsi que la capacité du gaz tampon à stabiliser les ions négatifs par collisions sont connues<sup>82</sup>. Elles dépendent de la nature même de la molécule tampon, de sa masse moléculaire, de sa polarisabilité ainsi que du nombre de degrés de liberté, en fait de tous paramètres susceptibles d'influencer les interactions électron-gaz tampon et ion négatif-gaz tampon. Nous avons regardé plus en détail les données offertes par la littérature concernant la capacité des gaz tampon néon, argon, krypton et dioxyde de carbone de réduire l'énergie cinétique des électrons présents dans le volume d'ionisation à une énergie cinétique thermique et la capacité de stabiliser les ions négatifs formés par capture électronique, tableau V-10.

Tableau V-10 Caractéristiques des gaz tampon concernant la thermalisation des électrons<sup>82,247</sup>

Gaz Tampon	Energie moyenne retirée lors de la première collision (cm <sup>-1</sup> ) gaz tampon / bromobenzène excitée	Coefficient d'énergie échangée lors d'une collision électron-gaz tampon (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub>	2400 (0,30eV)	5,8.10 <sup>-9</sup>
krypton	1300 (0,16 eV)	-
argon	590 (0,07eV)	1,3.10 <sup>-13</sup>
néon	460 (0,056 eV)	2,5.10 <sup>-13</sup>

Il est bien évident que la capacité d'un gaz en ECNI à former des ions négatifs suivant le meilleur rendement dépend de ces deux propriétés. D'après ces données, nous constatons que le dioxyde de carbone devrait être le gaz tampon le plus efficace pour former des ions négatifs. Il permet en effet en une collision de réduire de 0,3 eV l'énergie interne de l'ion négatif formé et d'avoir le meilleur coefficient d'énergie échangée entre l'électron. Ces résultats sont à rapprocher du fait que le CO<sub>2</sub> a un grand moment dipolaire et un faible niveau d'énergie vibrationnelle ce qui lui permet d'avoir une très bonne efficacité de thermalisation des électrons. La relaxation des anions dépend en effet de deux facteurs : du temps de collision anion-neutre, et la capacité des molécules d'absorber l'énergie excédentaire de

l'anion<sup>82,247</sup>. Les gaz polyatomiques dissipent mieux l'excès d'énergie interne des ions négatifs formés que les gaz monoatomiques. Ces derniers sont d'autant plus aptes de part leur structure (degrés de liberté vibrationnels, rotationnel ou encore électronique) à former un complexe anion-neutre de durée de vie suffisante pour que l'échange d'énergie ait lieu.

Pour ce qui est des gaz néon, argon et krypton, le tableau V-10 indique que l'énergie moyenne retirée lors de la première collision ( $\text{cm}^{-1}$ ) entre le gaz tampon et la molécule croît avec le nombre atomique des gaz nobles. Si le coefficient d'énergie échangée lors d'une collision électron- gaz tampon reste relativement similaire pour tous les deux gaz nobles néon et argon, nous savons que la section efficace de collision augmente avec le numéro atomique du gaz concerné<sup>158</sup>. Ainsi, l'efficacité de thermalisation des électrons devraient augmenter avec le numéro atomique des gaz nobles. Ces données ont été vérifiées expérimentalement. Guilhaus et al.<sup>100</sup> ont clairement montré que l'efficacité de formation des ions négatifs de l'antraquinone et du bis (N,N-diethyldithiocarbamate)nickel(II) avec une source d'ionisation chimique suivait l'ordre suivant :  $\text{CO}_2 > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne}$ .

Nous avons donc réalisé le même type d'étude que ce groupe de recherche afin de savoir si nous nous trouvions dans le même cas de figure. Cette étude consiste à observer et comparer en fonction de la nature du gaz tampon, la variation du courant ionique total pour un composé modèle en fonction de la pression du gaz tampon dans le volume d'ionisation. Le nitrobenzène est utilisé comme composé modèle, et le néon, argon, krypton ainsi que dioxyde de carbone sont utilisés tour à tour comme gaz tampon. Le gaz de décharge est le néon. La quantité d'analyte introduite dans le volume d'ionisation reste toujours la même (1 microlitre du composé est injecté dans le réservoir).

Nous constatons que le courant ionique total maximum d'ions négatifs relatif au nitrobenzène dépend de la nature du gaz tampon utilisé figure V-20. Le courant ionique total maximum obtenu avec le dioxyde de carbone comme gaz tampon est 15 fois plus important que lorsque le néon est utilisé comme gaz tampon, 6 fois plus important que lorsque c'est l'argon et 4 fois plus important que lorsque c'est le krypton. L'ordre d'efficacité des gaz tampon de stabiliser les anions et de

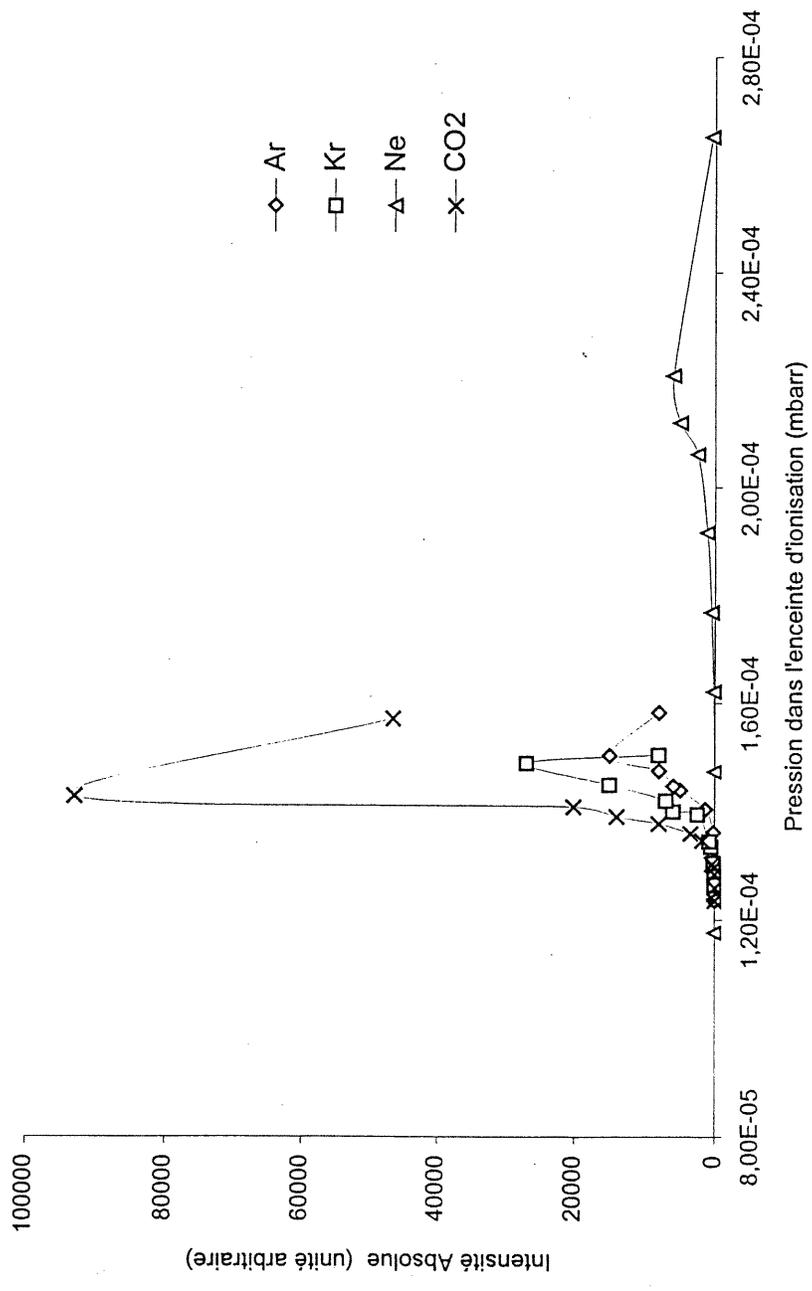


Figure V-20 Variation de l'intensité du courant ionique totale du nitrobenzène en fonction de la nature du gaz tampon utilisé dans le volume d'ionisation pour une décharge de néon

thermaliser les électrons est le suivant :  $\text{CO}_2 > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne}$ .

Si le dioxyde de carbone est un gaz tampon des plus efficaces pour thermaliser en énergie cinétique des électrons et stabiliser les ions, il n'en reste pas moins vrai qu'il est très salissant et qu'il est très difficile de travailler plus de quelques heures avec ce gaz sans une perte complète de sensibilité<sup>233</sup>.

Il est en parfaite corrélation avec celui établi dans la littérature. Cette tendance est une confirmation que le comportement de la source MAB lorsque le déflecteur est à  $-70\text{V}$ , est similaire à celui d'une source CI. Le principal rôle du gaz tampon ici n'est pas de fournir des électrons par une réaction d'ionisation Penning de la même manière que lorsque le potentiel du déflecteur est maintenu à  $-400\text{V}$  mais de rendre adéquat l'énergie cinétique des électrons responsables de la capture électronique (énergie thermique) et de stabiliser les ions négatifs formés.

Nous allons poursuivre notre parallèle avec la source d'ionisation chimique et la source MAB, et envisager le problème connu des réactions parasites liées aux phénomènes de pressurisation et d'impuretés présentes dans la source.

#### **V.2.2.2. Réactions parasites**

Le problème fréquemment rencontré lorsque l'on travaille dans des conditions d'ECNI est l'apparition d'ions additionnels inattendus dont la présence ne peut être expliquée par des réactions de capture électronique mais par des réactions annexes. Ils compliquent fréquemment l'interprétation des spectres de masse et il est par conséquent important de connaître leurs origines de formation.

Certains ions proviennent de réactions ion-molécule et font intervenir les impuretés présentes (dioxygène et eau) en source, d'autres peuvent être attribués à des réactions radical-molécules suivies de réactions de capture d'électrons. L'importance de formation de ces ions dépend à la fois de la nature même de la molécule et du milieu réactionnel dans lequel elle se trouve. La littérature, à ce sujet, est complexe et contradictoire et l'origine de tous les ions parasites produits est loin d'avoir été complètement résolue. Néanmoins, un nombre certain d'ions a cependant été caractérisé. Les principaux ions répertoriés dans la littérature

susceptibles de provenir de réaction ion-molécules sont :

- les ions  $(M-H)^-$  <sup>221, 166, 222</sup> sont issus de la réaction d'échange de proton de la molécule avec les ions  $OH^-$  ou  $O^-$ .
- les ions  $(M+H)^+$
- les ions  $(M+O-H)^+$  est une réaction ion molécule qui provient de la réaction de M avec l'ion  $O^+$ ,  $O_2^+$ , ou encore de l'ion  $M^+$  avec  $O_2$ . La formation de tels ions correspondent à des réactions d'addition suivies d'une élimination.
- les ions  $(M+O-X)^+$  <sup>138,139</sup> provient de l'intégration d'un O du dioxygène, et non pas de l'eau<sup>84</sup> suivie de l'élimination l'halogène. Deux réactions,  $M+O_2^+$  ou encore  $M^{++}+O_2$ , peuvent être à l'origine de ces ions. La prédominance d'une de ces réactions sur l'autre dans une source d'ionisation chimique dépend uniquement des conditions de pression totale et de pression partielle d'oxygène. Ces deux réactions passent par la formation d'un intermédiaire réactionnel  $(M+O_2)^+$  qui élimine le radical  $XO^+$ .
- les ions  $(M-R)^+$ . Leur mécanisme de formation n'est pas clair. Il peut faire intervenir une réaction  $SN_2$  entre l'ion  $O_2^+$  et M, ou encore entre l'ion  $M^+$  et  $O_2$  <sup>223,84</sup>. Il est également tout à fait envisageable que ces ions soient issus d'une réaction d'élimination.
- les ions  $(M+O_2)^+$  <sup>223</sup>

Les PAHs, les amines aromatiques<sup>220-222</sup> sont susceptibles de subir des réactions d'oxydation. Le spectre de masse de tels composés contient alors les ions  $(M+14)^+$ , qui correspondent à la structure  $(M+O-2H)^+$ , et l'ion  $(M+30)^+$ ,  $(M+2O-2H)^+$ . La formation des ions issus d'une réaction d'oxydation est due à un enchaînement de deux réactions : une réaction d'oxydation de la molécule avec l' $O_2$  catalysée par une paroi métallique suivie d'une capture électronique de la molécule oxydée formée<sup>219,36</sup>. L'eau est sans effet sur le rendement du processus d'oxydation  $(M+14)^+$  et  $(M+30)^+$ <sup>219</sup>. Stemmler et al.<sup>219</sup> indiquent la participation dans une source de type ionisation chimique, des oxydes de Rhénium,  $ReO_3^+$ , et  $ReO_4^+$  dans la formation des ions oxydés.

Un autre type d'ions que l'on retrouve dans le spectre de masse de certains nitroaromatiques<sup>111</sup>, ou encore des molécules qui comportent une double liaison

comme C=O ou C=N<sup>40,198</sup>, sont les ions qui correspondent à la réduction de ces fonctions chimiques.

Le dernier type d'ions qui ne peuvent provenir de réactions directes de capture d'électrons sont les ions (M+R-X)<sup>-164,192,206</sup>. Ils sont essentiellement présents dans des spectres de masse de composés halogénés et nitriles. Les symboles R (H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) représentent les radicaux avec lesquels l'analyte M réagit. Cette réaction est suivie d'une capture électronique au cours de laquelle il y a élimination de X (X représente des halogènes ou le groupement CN).

Il est bien évident que toutes les réactions évoquées précédemment sont dépendantes des conditions expérimentales, pression, température, pourcentage de dioxygène et d'eau, mais également de la nature du gaz tampon. Étant donné la similarité de fonctionnement de la source MAB avec une source CI en conditions de capture électronique que nous venons de décrire, il est logique à ce niveau de notre travail de vérifier que la nature du gaz tampon influence l'allure générale des spectre de masse des molécules étudiées en mode négatif. Nous avons donc décidé d'étudier la réactivité de certaines molécules dans des conditions expérimentales qui diffèrent simplement par la nature du gaz tampon employé.

#### V.2.2.2.1. Choix du système à étudier

Nous allons travailler dans deux milieux réactionnels distincts. Le premier consiste à utiliser l'argon comme gaz tampon, le néon comme gaz de décharge. Le deuxième sera constitué du couple gaz tampon-gaz de décharge, méthane-hélium. Nous avons fait le choix du méthane comme gaz tampon, car il est le gaz le plus couramment utilisé en ECNI. Son énergie d'ionisation est de 12,51eV. Il est donc ionisé par l'hélium dans les deux états excités (2 <sup>3</sup>S, 2<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) d'énergie (19,82 et 20,61eV). La variation de l'enthalpie de formation de l'hydrogène atomique à partir du méthane et de l'ion CH<sub>4</sub><sup>+•</sup> est de 438,5 kJ. mol<sup>-1</sup> (soit 4,55 eV) et 98 kJ. mol<sup>-1</sup> (soit 1,01 eV).



Les atomes métastables de l'hélium possèdent suffisamment d'énergie électronique pour que, au cours de la collision  $\text{He}^* - \text{CH}_4$ , il y ait formation d'hydrogène atomique  $\text{H}^{\bullet}$ . Ce dernier est donc présent dans le volume d'ionisation et est susceptible de réagir.

Dans ces deux milieux réactionnels, quels sont les ions principaux négatifs formés, quelle signification pouvons nous leur accorder ?

Le choix des molécules à analyser s'est porté sur le para-chloranile et du para-fluoranile. Elles possèdent une forte affinité électronique de 2,6 eV pour le p-chloranile et 2,7 eV pour le p-fluoranile<sup>151</sup> et sont donc en mesure de former des ions négatifs par réaction de capture électronique de longue durée de vie. Il a été d'autre part montré que ces molécules présentaient une réactivité certaine vis-à-vis du radical hydrogène<sup>141,225</sup>. Dans un milieu réactionnel riche en hydrogène atomique, elles sont en effet en mesure de produire des ions de types  $(\text{M}+\text{H}-\text{X})^-$  ou encore  $(\text{M}-2\text{X})^-$ .

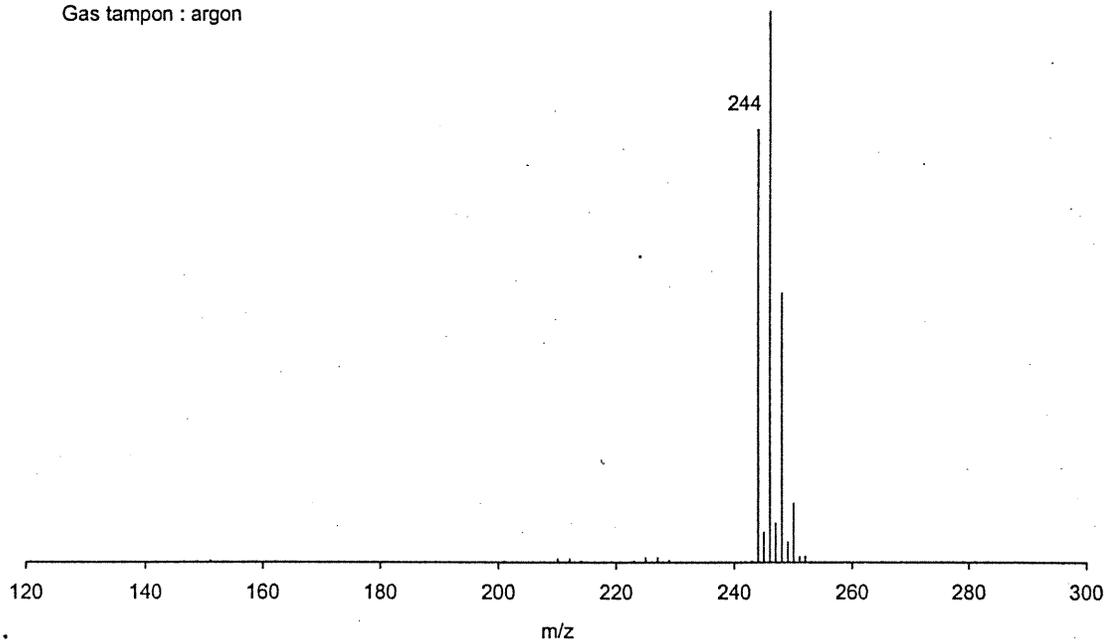
#### **V.2.2.2.2. Analyse des spectres de masse du p-chloranile et du p-fluoranile**

Les spectres de masse du p-chloranile, nous l'appellerons à partir de maintenant le composé A, et du p-fluoranile, (composé B) présentent l'ion moléculaire comme ion majoritaire, figures V-21 et V-22 : la capture électronique résonnante est donc la réaction principale en source. Dans le cas où le néon est utilisé comme gaz tampon, les spectres de masse ne contiennent pas d'autres ions. La présence de l'ion  $(\text{M}+\text{O}-\text{F})^-$  dans le cas du composé B due à une réaction entre l'oxygène et le composé est cependant à signaler. Nous reviendrons sur la présence de cet ion.

Observons maintenant l'influence sur les spectres de masse du composé A et B de l'introduction comme gaz tampon du méthane. Ces spectres de masse sont

(a)

$V_{\text{Déflecteur}} = -50\text{V}$   
Gas de décharge : néon  
Gas tampon : argon



(b)

$V_{\text{Déflecteur}} = -50\text{V}$   
Gas de décharge : hélium  
Gas tampon : méthane

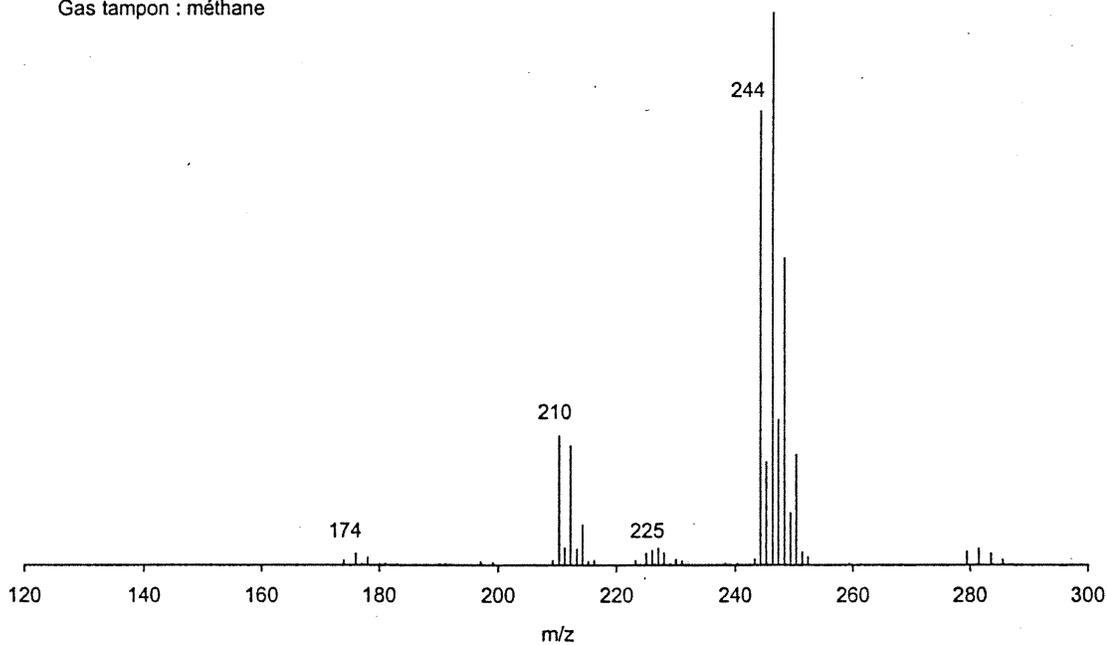


Figure V-21 Spectre de masse du p, chloranyle en mode négatif pour une décharge de néon avec comme gaz tampon (a) l'argon (b) le méthane

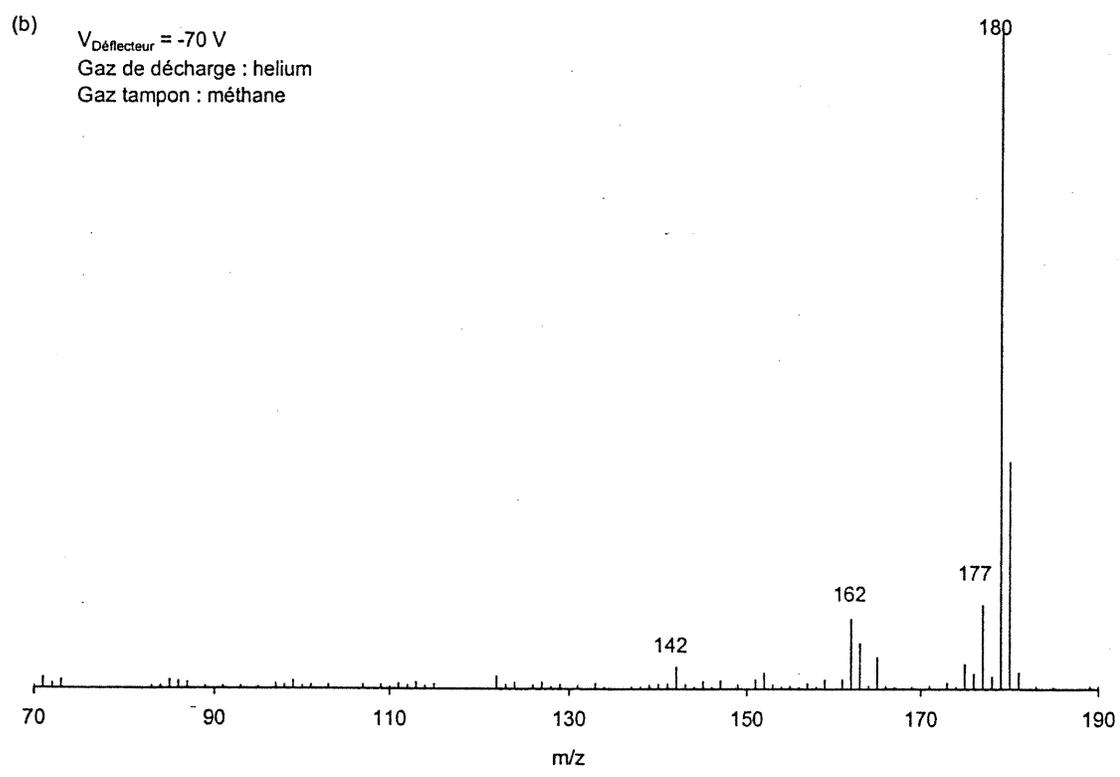
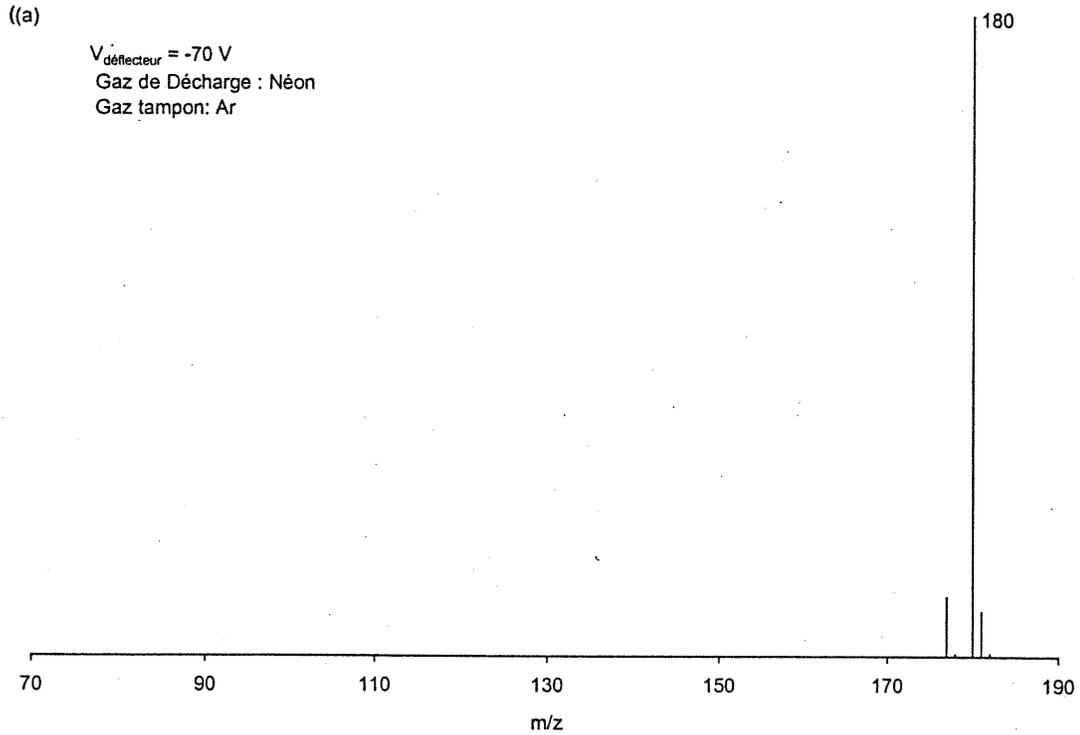


Figure V-22 Spectre de masse du p-fluoranyle en mode négatif pour une décharge de néon avec comme gaz tampon (a) l'argon (b) le méthane

profondément modifiés et nous constatons l'apparition de nouveaux ions :  $m/z$  181,  $m/z$  177,  $m/z$  162,  $m/z$  142 pour le p-fluoranyl et  $m/z$  279,  $m/z$  245,  $m/z$  225,  $m/z$  174 et  $m/z$  176. Aucun de ces ions ne peut être la résultante d'une réaction de capture électronique dissociative ou encore de la fragmentation de l'ion moléculaire. Quelles sont leurs origines ?

Les ions  $m/z$  162 et  $m/z$  142 pour le p-fluoranile, et  $m/z$  210 et  $m/z$  174 pour le p-chloranile<sup>141,208,225</sup> correspondent aux ions  $(M+H-F)^-$ ,  $(M-2F)^-$  et  $(M+H-Cl)^-$ ,  $(M-2Cl)^-$ , l'ion  $m/z$  176 du p-chloranile, à l'ion  $(M+2H-2X)^-$ . Ces ions sont la résultante de la réactivité de l'hydrogène atomique sur les molécules A et B. Ce dernier adsorbé sur la paroi de la source réagit sur les molécules neutres, et conduit à la formation du neutre  $(M+2H)$ . Le complexe  $(M+2H)$  est ensuite en mesure de donner les ions  $(M+H-X)^-$ ,  $(M-2X)^-$  par capture électronique dissociative<sup>206-208</sup>. Ce type d'ions est également présent dans le spectre de masse d'autres composés comme les polychlorés<sup>225</sup>, les dérivés nitriles<sup>67,206</sup> ou encore des composés aromatiques polyhalogénés<sup>40,67,206</sup>. Ils sont une preuve irréfutable de la possibilité de former des ions issus de réactions radical-molécule. Si l'ion  $(M+H-X)^-$  est neutralisé et subit l'enchaînement des réactions précédemment il est susceptible de donner l'ion  $(M+2H-2X)^-$ . Il a été identifié dans le spectre de masse de la molécule p-chloranile. Le temps de résidence des molécules à analyser dans la source est assez long pour entraîner un ensemble de réactions radical-molécules.

Les ions  $m/z$  181 et 245 correspondent aux ions quasi-moléculaire  $(M+H)^-$ <sup>67,164,206</sup> des deux composés p-fluoranyl et p-chloranyl. La formation de ces ions découle d'une réaction molécule radicalaire, suivie de l'ionisation de l'entité formée par capture électronique<sup>40</sup>. Il semblerait que les ions  $(M+H)^-$  soient, après avoir été neutralisés également susceptibles de s'engager dans la succession de réactions qui conduit à la formation de l'ion  $(M+H-X)^-$ . En effet, les massifs isotopiques de l'ion  $(M+H-X)^-$  des composés A et B indiquent clairement la présence de l'ion  $(M+2H-X)^-$ .

Nous ferons une remarque sur les constantes de vitesse des réactions radical-molécule : elles ont le même ordre de grandeur<sup>131</sup> que les réactions de capture d'électrons, c'est-à-dire vers les  $10^{-7}$ - $10^{-9}$   $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ . Si ce n'était pas le cas,

nous n'aurions jamais été en mesure d'observer les ions  $(M+H-X)^-$ ,  $(M-2X)^-$ ,  $(M+H)^-$ ,  $((M+H)+H-X)^-$ ,  $((M+H)+2H-X)^-$  et  $(M-2X)^-$ .

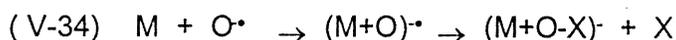
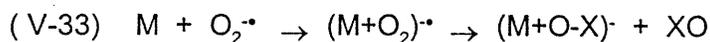
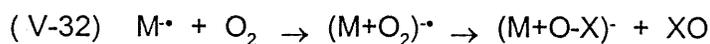
Le spectre de masse du p-chloranile présente le pic  $m/z$  279 de structure  $(M+Cl)^-$ . Dans le cas de composés halogénés et plus particulièrement de composés aromatiques chlorés<sup>110,131</sup>, la présence de ces ions a souvent été observée. Deux mécanismes de formation peuvent aboutir à la formation  $(M+Cl)^-$ :

- celui qui ferait intervenir une réaction radical-molécule entre le  $Cl^{\bullet}$  et la molécule M suivie d'une réaction de capture électronique.
- encore celui qui consiste à la formation d'un complexe  $(M+Cl)^-$  stabilisé par des interactions électrostatiques qui existent entre le  $Cl^-$  et la molécule M.

La charge moins est délocalisée sur tout le cycle benzénique. Nous avons constaté dans le spectre de masse du p-chloranile la présence de l'ion  $Cl^-$  à une intensité relative d'environ 5%. La présence de cet ion indique que le deuxième mécanisme est impliqué dans la formation de l'ion  $(M+Cl)^-$ . Nous n'avons malheureusement aucune preuve de la faisabilité du premier mécanisme. La quantité d'échantillon introduit dans le volume d'ionisation gouverne l'intensité absolue et relative de ce pic et peut expliquer la non-reproductibilité de son intensité relative qu'il nous a été possible d'observer.

Nous parlerons finalement de la présence des ions  $(M+O-X)^-$ . Ils indiquent la réactivité de l'oxygène présent en source avec les molécules analysées. La ligne par laquelle est introduit le méthane n'a pas été complètement purgée, le gaz tampon qui pénètre dans le volume d'ionisation contient donc une certaine proportion d'oxygène. La formation de tel type d'ion a fait l'objet de nombreuses études en ionisation chimique négative et a surtout été observée pour des composés aromatiques chlorés<sup>84,105</sup>, et certains composés aromatiques fluorés<sup>105</sup>. Les données de la littérature à ce sujet sont complexes et ne donnent pas l'entière résolution du mécanisme de formation de cet ion, de la cinétique de la réaction qui conduit à cet ion. L'obtention de tels ions est liée à la structure des composés, à l'efficacité de formation des ions réactifs  $O_2^-$  (EA 0,4 eV) et  $O^-$  (EA 1,4eV) et leur aptitude à s'engager dans d'autres voies réactionnelles (échange de charge, échange de proton), aux conditions expérimentales (pression, température) dans

lesquelles les molécules à étudier sont introduites. La pression dans la source gouverne alors le temps de résidence des ions et, par conséquent, la probabilité de formation de cet ion. Si l'on reprend les modèles de la littérature<sup>84,139,178,184</sup> concernant sa formation, les différents auteurs indiquent que l'ion (M+O-X)<sup>-</sup> peut provenir de trois types de réactions :



Pour simplifier la compréhension les différentes réactions qui peuvent mener à la formation de l'ion (M+O-X)<sup>-</sup>, les réactions (V-32) (V-33) et (V-34) sont généralement étudiées séparément. Notre situation est nettement plus compliquée, car l'ensemble de ces réactions peut avoir lieu dans le volume d'ionisation. L'intensité relative de l'ion O<sub>2</sub><sup>-</sup> et O<sup>-</sup> dans le spectre de masse des ions est d'environ 5%. Les trois réactions sont donc envisageables, mais malheureusement, nous ne possédons pas suffisamment de données thermodynamiques, cinétiques et mécanistiques pour savoir laquelle de ces trois réactions conduira préférentiellement à la formation de l'ion (M+O-X)<sup>-</sup>. Si la voie réactionnelle, par laquelle est formée l'ion (M+O-X)<sup>-</sup> n'a pas été résolue, la présence de cet ion nous montre cependant toute la complexité du milieu réactionnel dans lequel le p-chloranile et le p-fluoranile sont analysés, et indique que ces molécules sont en mesure de réagir avec l'oxygène de la source.

L'étude de p-chloranile et p-fluoranile dans le cas où le tampon employé est le méthane/O<sub>2</sub> a clairement montré que dans un tel contexte réactionnel, une série d'ions qui ne pouvait provenir de réactions de capture électronique dissociative, était obtenue. Les molécules réagissent en effet avec les radicaux hydrogènes présents dans le volume d'ionisation sur les surfaces des parois, pour ensuite former les ions (M+H-X)<sup>-</sup>, (M-2X)<sup>-</sup>, (M+H)<sup>-</sup>. Les molécules présentent également la possibilité de réagir avec l'oxygène (impuretés) pour aboutir à la formation de l'ion (M+O-X)<sup>-</sup>. La présence de ces ions indique clairement lorsque le gaz tampon est constitué de méthane avec des impuretés d'oxygène, le milieu réactionnel devient excessivement

complexe et que de la même manière qu'avec des conditions d'ECNI, de multiples réactions parasites deviennent alors possibles. Tout comme en conditions d'ECNI, la pression du gaz tampon, la nature du gaz tampon ont une influence sur l'allure générale du spectre de masse.

Nous venons de montrer que la source MAB, lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur est supérieur à  $-100V$ , permet également l'obtention d'ions négatifs. Ces ions négatifs sont formés en grande majorité par capture d'électrons issus de la décharge. L'énergie cinétique de ces électrons est thermalisée au cours de collisions inélastiques avec le gaz tampon. Si le gaz tampon utilisé ne produit pas de radicaux libres, les spectres de masse obtenus sont essentiellement formés d'ions issus de capture électronique résonnante ou capture électronique résonnante dissociative. Dans le cas où le gaz tampon usité présente la possibilité de fournir des radicaux libres, ou que l'on retrouve des impuretés dans le volume d'ionisation (eau, oxygène), une succession de réactions parasites a lieu dans le volume d'ionisation. Lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur est de  $-70V$ , le fonctionnement de la source MAB est similaire à celui de la source d'ionisation chimique en mode négatif.

Maintenant que le mode de fonctionnement de la source MAB en mode négatif est mieux défini, nous nous intéresserons au potentiel analytique que présente la source MAB en mode négatif. Nous présenterons donc dans la dernière partie de ce chapitre, une application du mode négatif aux composés d'intérêt que sont les explosifs. Est-il possible avec un tel type de source de distinguer clairement les explosifs ?

### **V.2.3. Application : les explosifs**

La détection et la caractérisation d'explosifs est actuellement de première importance. La détection d'explosifs peut en effet permettre le dépistage de bombes dans des lieux publics<sup>72,94</sup> de déminer des pays ravagés par la guerre où des mines anti-personnelles ont été posées au hasard des campagnes (Bosnie, Croatie, Cambodge...). Au niveau des enquêtes policières concernant les actes terroristes<sup>95</sup>,

l'analyse de la composition originelle du mélange d'explosifs donne de sérieuses orientations sur le groupe de personnes responsables de l'acte criminel commis. Les explosifs sont d'autre part des produits dont l'inhalation est très toxique, et entraîne d'un point de vue médical, de sérieux troubles de la santé. Il est donc nécessaire de pouvoir quantifier leurs vapeurs dans les usines où ils sont produits. L'environnement est également un domaine qui porte un intérêt particulier à l'analyse des explosifs<sup>7,112,234</sup>. Il est en effet important de connaître le degré de contamination de la faune et la flore des océans, qu'engendre par le stockage et l'entreposage de munitions en eaux profondes.

La détection, l'identification des explosifs, la détermination de ses propriétés physiques et chimiques constituent donc une tâche difficile et essentielle à laquelle le chimiste s'attèle depuis maintenant plus de trente ans<sup>19,142,253</sup>. La spectrométrie de masse couplée ou non, à la chromatographie liquide<sup>45</sup> ou gazeuse est une des méthodes couramment utilisés d'analyse et d'identification des explosifs<sup>257</sup>. Si les explosifs ont été étudiés en mode positif<sup>24, 153</sup> avec différents types de source, la forte électronégativité des explosifs en font des candidats idéaux pour des méthodes de détection basée sur les réactions de capture électronique. Le mode négatif offre, en effet, une plus grande spécificité de l'analyse<sup>256</sup> et permet de s'affranchir du bruit de fond chimique entraînée par la présence de la matrice.

Il existe deux types d'explosifs : les explosifs organiques et inorganiques. Nous ne nous intéresserons uniquement au premier type (organique). Nous avons choisi d'étudier un certain nombre d'explosifs organiques avec la source MAB en mode négatif afin de savoir si une telle analyse nous permettait de caractériser chacun d'entre eux de façon très spécifique, et de voir si toutes les conclusions que nous avons préalablement faites se révèlent exactes dans notre étude.

### **V.2.3.1. Les composés nitroaromatiques**

Dans cette famille des explosifs, nous étudierons deux composés le 2,4,6 trinitrotoluène (TNT) et le 2,4 dinitrotoluène(DNT). Le 2,4,6 TNT est actuellement l'un des explosifs les plus utilisés. Les spectres de masse du 2,4,6-TNT et du 2,4

DNT présentent plusieurs ions caractéristiques de la molécule qui ont déjà été observés dans la littérature <sup>10,24,161</sup> en ionisation chimique négative. Ces deux composés ont été analysés avec la source MAB, figures V-23 et V-24. Le gaz de décharge est le néon, et le gaz tampon l'argon.

La structure des principaux ions sont contenus dans le tableau suivant.

Tableau V-11 Ions et structures présents dans le spectre de masse du 2,4,6-TNT<sup>144,166,166,166,167,259</sup>.

Ions présents dans le spectre de masse	Structures correspondantes
227-226	M <sup>•-</sup> (M-H) <sup>-</sup>
210	(M-OH) <sup>-</sup>
197	(M-NO) <sup>-</sup>
181-180	(M-NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> - (M-HNO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>
167	(M-2NO) <sup>•-</sup>
151	(M-NO <sub>2</sub> -NO) <sup>•-</sup>
137	(M-3NO)
121-120	(M-2NO-NO <sub>2</sub> ) <sup>•-</sup> - (M-H-2NO-NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>
77	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>-</sup>
46	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

En ce qui concerne le spectre de masse du 2,4,6 TNT, l'ion m/z 227 correspond à l'ion moléculaire M<sup>•-</sup> (40%)<sup>45,144</sup> qui provient d'une réaction de capture électronique résonnante. L'ion majoritaire est l'ion m/z 210 (100%)<sup>166</sup> (M-OH)<sup>-</sup>. Cet ion reflète la position en ortho du groupement méthyle CH<sub>3</sub> et nitro NO<sub>2</sub>. Avec une telle position sur le cycle, ces deux fonctions sont susceptibles d'interagir entre elles et entraîne la perte du groupement OH<sup>166</sup>, l'oxygène du groupement NO<sub>2</sub> est en mesure d'aller attaquer l'hydrogène du groupement méthyl. La formation de l'ion (M-OH)<sup>-</sup> dépend d'une part de la proximité des fonctions méthyle et nitro, mais également de la stabilité de l'ion (M-OH)<sup>-</sup>. Les groupements nitro, groupement mésomère attracteur et inductif attracteur situé en position 2 et 4 du TNT stabilise l'ion (M-OH)<sup>-</sup> formé.

La présence de l'ion fragment qui correspond à une perte de 30 est régulièrement

observée dans les spectres de masse des composés nitroaromatiques<sup>20,31</sup>. Il correspond à la structure (M-NO)<sup>-</sup>. L'ion m/z 197 (51%) du 2,4,6 TNT correspond donc à la perte de NO due à une isomérisation du groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) en nitrite (-O-NO)<sup>20,42,65</sup>. Cet ion est d'autant plus stable que le cycle aromatique porte des autres groupements électronégatifs (NO<sub>2</sub>) en para du groupement nitro<sup>224</sup>.

Les autres ions présents dans le spectre de masse de 2,4,6-TNT comme nous l'avons signalé dans le tableau V-11, ont déjà été observés dans la littérature sous conditions d'ECNI.

Nous nous sommes interrogés sur la signification de la présence de ces ions dans le spectre de masse du 2,4,6 TNT. Nous avons décrit un milieu réactionnel (gaz tampon néon et gaz de décharge argon) précédemment où l'énergie cinétique des électrons était thermique. A la vue de ces spectres, nous sommes en droit de nous demander si les conclusions que nous avons faites, en ce qui concerne la thermicité d'énergie cinétique des électrons n'étaient pas erronées, et par conséquent si les ions fragments contenus dans le spectre de masse provenaient :

- de la réaction de capture d'électrons dont l'énergie cinétique était supérieure à l'énergie thermique,
- ou encore de réaction entre le gaz tampon ionisé et les analytes qui aboutit à la formation de radicaux susceptibles de capter des électrons
- de capture d'électrons de radicaux issus de la décomposition thermique du composé.

Malheureusement, les données thermodynamiques disponibles sont insuffisantes pour que nous puissions calculer les variations d'enthalpie des réactions de formation à partir de l'anion moléculaire. Nous avons donc décidé de contourner cette difficulté et d'interpréter le spectre de masse du 2,4,6 trinitrotoluène à partir de l'étude menée par Boumsellek et al.<sup>24</sup>. Le 2,4,6 trinitrotoluène dans cette expérience n'est pas analysé avec une source d'ionisation chimique classique, mais avec une source de type READ, « Reversal Electron Attachment Technique ». Ce montage est constitué d'une succession de champs électriques qui permet de stopper momentanément la trajectoire des électrons. A ce point précis du montage, les électrons ont une énergie cinétique de 0 eV ou du moins très proche<sup>18</sup>, et sont alors utilisés pour former des ions négatifs. Toute réaction ion-molécule est évitée

car la pression qui règne dans le volume d'ionisation est trop basse ( $10^{-7}$  mbar). Le spectre de masse du 2,4,6 TNT alors enregistré est uniquement le reflet de la réaction de capture d'électron d'énergie cinétique thermique. Si le spectre de masse contient des ions fragments, ils ne pourront être issus que de réactions de capture d'électrons dissociative ou de décomposition de l'ion moléculaire endothermique. Boumsellek et al.<sup>24</sup> décrivent ainsi un spectre de masse qui renferme les mêmes ions que ceux présents dans le spectre de masse du 2,4,6 TNT enregistrés avec la source MAB. L'allure générale du spectre de masse reste la même dans les deux cas, l'ion  $m/z$  210 majoritaire, l'ion  $m/z$  197 reste le deuxième l'ion le plus intense, il est bien évident que les intensités relatives des ions entre les spectres de masse diffèrent. Cette différence peut être attribuée à des conditions d'introduction des composés, de température de la source (décomposition thermique), de pressions qui règne dans le volume d'ionisation différentes ou encore la possibilité que les atomes métastables forment des radicaux susceptibles de capter un électron. Ce processus reste cependant minoritaire car les abondances absolues des spectres sans être rigoureusement les mêmes sont très similaires. La comparaison de ces deux spectres permet de montrer clairement que les ions formés dans le volume d'ionisation de la source MAB sont essentiellement formés par capture d'électrons de faible énergie cinétique. La forte pression de la source MAB (0,2 mbar) entraîne la stabilisation des ions négatifs formés, et notamment celui de l'ion moléculaire. La fragmentation observée dans le spectre de masse du 2,4,6 TNT enregistré en mode négatif avec la source MAB provient de la nature même de la molécule qui par capture dissociative d'électrons ou par décomposition de l'ion moléculaire conduit à la formation des ions  $m/z$  210, 197, 181, 167, 151, 137, 120, 77 et 46.

Le spectre de masse du 2,4 dinitrotoluène contient les mêmes principaux ions : l'ion moléculaire  $M^+$ ,  $(M-OH)^+$  et  $(M-NO)^+$ <sup>5</sup>. La formation des ions fragments peut être expliquée de la même façon que celle du 2,4,6 TNT du point de vue mécanistique. Nous mènerons pour expliciter la présence des ions fragments, le même parallèle que celui mené pour le 2,4,6 TNT. L'ion  $m/z$  182 est l'ion moléculaire issu de la capture résonnante d'électron, les ions  $m/z$  165 et 152 correspondent tour à tour aux ions  $(M-OH)^+$  et  $(M-NO)^+$ . Ils proviennent de réactions de capture d'électrons dissociative ou de la décomposition de l'anion moléculaire.

### V.2.3.2. Les esters nitriques

Nous avons choisi deux types de composés dans cette famille : la nitroglycérine (NG) et le tetranitrate pentaérythrite (PETN), figures V-26 et V-27. La décomposition du nitroglycérine apparaît à partir de 100°C<sup>23</sup>. Pour éviter au maximum cette décomposition thermique, nous maintenons la température de la source à une valeur inférieure ou égale à 100 °C, et l'introduction de l'échantillon par sonde solide est réalisée sans aucun chauffage. De cette manière, nous espérons limiter au maximum cet effet parasite.

Les spectres de masse des deux composés esters nitriques (NG, PETN) enregistrés avec la source MAB présentent de fortes similitudes et sont riches de renseignements sur les structures mêmes des molécules étudiées. Ils sont principalement constitués de l'ion fragment  $m/z$  62 (100%),  $m/z$  46 (5-10%) qui correspondent aux structures  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ . L'intensité relative de l'ion  $m/z$  46 est beaucoup plus faible que celle de l'ion  $m/z$  62 et peut être expliquée par une stabilité plus grande de l'ion  $\text{NO}_3^-$  par rapport à celle de l'ion  $\text{NO}_2^-$ . En effet, le  $\Delta H_{\text{acide}}^\circ(\text{HNO}_3)$  et le  $\Delta H_{\text{formation}}^\circ(\text{NO}_3^-)$  (1357 et -307 kJ.mol<sup>-1</sup>) sont plus faibles<sup>151</sup> que le  $\Delta H_{\text{acide}}^\circ(\text{HNO}_2)$  et le  $\Delta H_{\text{formation}}^\circ(\text{NO}_2^-)$  (1423 et -189 kJ.mol<sup>-1</sup>). Si la présence de ces deux ions dans un spectre de masse est une indication de la présence de molécules de la famille des esters nitriques, elle ne permet pas de distinguer clairement ces deux molécules .

L'ion adduit  $m/z$  289 (45%) pour la nitroglycérine et  $m/z$  398 (15%) pour le tetranitrate pentaérythrite de structure  $(\text{M}+\text{NO}_3)^+$  est par contre une source précieuse de renseignements sur la nature des molécules étudiées. Ils permettent de distinguer définitivement la NG du PETN sans aucune ambiguïté, et de remonter à la masse moléculaire de ces deux molécules.

Nous noterons une absence complète de l'ion moléculaire  $\text{M}^\bullet$ . Elle indique clairement que la structure du PETN comme de la NG ne sont pas capables de stabiliser un électron sous forme de  $\text{M}^\bullet$ <sup>254</sup>. En effet, si la présence du cycle benzénique des nitroaromatiques permet la stabilisation par délocalisation de la charge moins de l'anion moléculaire formé, le squelette carbonné du NG et du

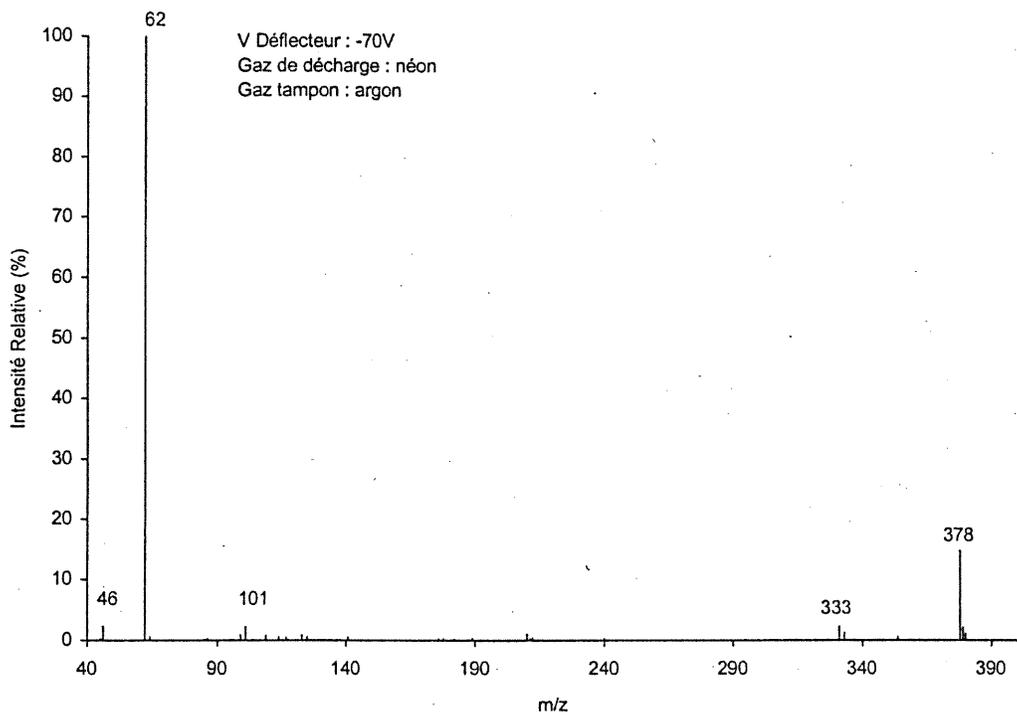


Figure V-25 Spectre de masse du PETN en mode négatif

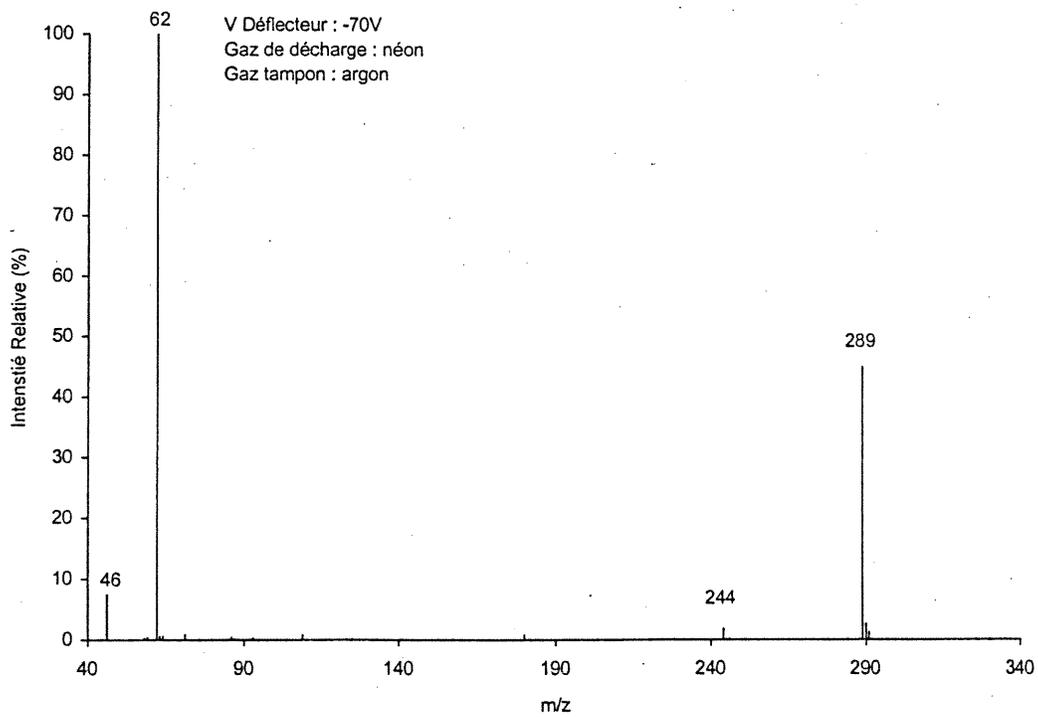
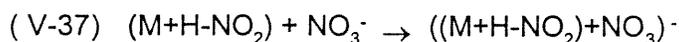
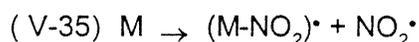


Figure V-26 Spectre de masse du NG en mode négatif

PETN sans présence de double liaison ou structure résonnante mésomère, ne favorise pas une telle stabilisation<sup>24</sup>

La pression qui règne dans le volume d'ionisation a un impact majeur sur l'allure générale du spectre de masse, la présence d'ions adduits. L'observation d'adduits dans le spectre de masse de ces molécules est possible pour plusieurs raisons. Si une forte pression règne dans le volume d'ionisation, un certain nombre de collisions entre les molécules du gaz tampon et les ions adduits se produit. Ces collisions ont alors pour principal effet de diminuer l'énergie interne que ces entités peuvent contenir<sup>25</sup>, et ainsi les stabiliser. L'ion adduit principalement formé est le  $(M+NO_3)^-$  pour le PETN et le NG. Il est la preuve que le PETN et du NG existent sous forme moléculaire dans le volume d'ionisation. Le caractère inductif attracteur des groupements O-NO<sub>2</sub> rend la liaison entre le C-ONO<sub>2</sub> polarisée de manière à ce que le carbone porte une charge (+ $\delta$ ). L'anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est un nucléophile puissant<sup>2,4</sup> qui est alors en mesure d'attaquer la molécule de PETN et de NG. D'autre part, l'absence de l'ion moléculaire dans le spectre de masse appuie le fait que l'adduit ne peut provenir que de la réaction d'attachement entre l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et la molécule du NG ou du PETN. Il est possible que dans l'ion adduit soit stabilisé par une liaison hydrogène entre l'anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et l'analyte.

Le spectre de masse de deux composés contient un autre type d'adduit,  $(M+H-NO_2)+NO_3^-$ , dont l'intensité relative est inférieure à 2%. Nous évoquons la présence de cet adduit car il est la preuve qu'une certaine décomposition thermique se produit dans le volume d'ionisation, et proviendrait de l'enchaînement des réactions suivantes<sup>23</sup> :



La réaction (V-35) correspond à la formation du radical  $(M-NO_2)^{\bullet}$  par décomposition thermique de la molécule, réaction lente, du NG ou PETN. Elle est suivie de la capture d'un hydrogène (V-36) pour finalement aboutir à une réaction d'association avec le NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Une telle réactivité a déjà été observée en phase

gazeuse<sup>23,246</sup> et liquide<sup>126</sup>. Zheng et al.<sup>264</sup> envisage la formation de ce type d'ion par réaction de réduction assistée par les parois de la source. La nitroglycérine est introduit dans le volume d'ionisation au moyen d'une sonde solide. Pour mettre en évidence la décomposition thermique, nous avons eu recours à des études en température. Nous avons pu constater que plus la température de la sonde augmente, plus l'intensité relative de l'ion adduit  $(M+NO_3)^-$  et  $((M+H-NO_2)+NO_3)^-$  augmente. L'augmentation de la température a deux effets : elle permet premièrement une meilleure désorption de la molécule étudiée et favorise ensuite la décomposition thermique des composés. Les ions  $NO_2^-$  et  $NO_3^-$  peuvent être issus en partie de la décomposition thermique de la molécule suivie d'une réaction de capture électronique. Il ne nous est cependant pas possible de savoir quelle voie de réaction est primordiale dans la formation de ces ions.

La masse moléculaire de la nitroglycérine du 2,4,6 trinitrotoluène sont rigoureusement les mêmes. Or, nous pouvons constater que les spectres de masse enregistrés en mode négatif avec une source MAB permettent de clairement différencier ces composés. Le spectre de masse de la nitroglycérine est constitué des ions  $m/z$  46  $NO_2^-$ ,  $m/z$  63  $NO_3^-$ ,  $m/z$  289  $(M+NO_3)^-$ , et  $m/z$  244  $((M+H-NO_2)+NO_3)^-$ . L'ion moléculaire est absent de son spectre de masse. Celui du 2,4,6, trinitrotoluène est principalement constitué de l'ion  $(M-OH)^-$ ,  $m/z$  210, de l'ion  $(M-NO)$ ,  $m/z$  197 de l'ion moléculaire  $M^+$ . L'empreinte des spectres de masse de ces deux composés est complètement différente. Une seule analyse MS est nécessaire pour distinguer ces ions.

Les esters nitriques que nous avons étudiés avec la source MAB en mode négatif, sont caractérisés par la présence des ions  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $(M+NO_3)^-$ ,  $((M+H-NO_2)+NO_3)^-$ . L'identification de ces composés est sans ambiguïté.

### V.2.3.3. Les nitramines

Le composé 1,3,5 trinitro-1,3,5 triazocyclohexane (RDX) est le composé de la famille des nitramines disponible dans le laboratoire, figure V-27. Le spectre de masse du 1,3,5 trinitro-1,3,5 triazocyclohexane (RDX) enregistré est caractérisé par

la présence d'ions fragments et d'ions adduits tels que décrit dans le tableau V-12.

Nous avons comparé le spectre de masse obtenu avec la source MAB avec celui obtenu avec une source READ<sup>24</sup>. Les ions fragments présents dans le spectre de masse mis à part les ions  $m/z$  93,  $m/z$  85 ( ions minoritaires du spectre de masse) et  $m/z$  176, sont les mêmes dans les deux spectres. La différence notable réside dans la différence concernat les abondances relatives des ions. L'ion 102, 129 présents dans un spectre de masse enregistré avec une source READ ont une intensité relative d'environ 10%, alors qu'ils sont les ions majoritaires dans le spectre de masse du RDX avec la source MAB. Que se passe-t-il au niveau de la source MAB pour que la fragmentation soit plus importante alors que dans la chambre d'ionisation nous avons montré qu'il existait essentiellement des électrons de très faible énergie cinétique ?

Nous ne pouvons attribuer les différences de spectre de masse au phénomène de décomposition thermique du produit. En effet même si la décomposition thermique peut aboutir à la formation de fragments de masse  $m/z$  176,  $m/z$  102,  $m/z$  46<sup>87,160</sup>, elle n'est effective que pour une température supérieure à 200°C<sup>263</sup>. Or la température de la source est de 100°C et l'échantillon est introduit dans la source par l'intermédiaire d'une sonde solide non chauffée. De plus, le spectre de masse du RDX ne contient pas les principaux fragments caractéristiques d'une décomposition thermique de masse  $m/z$  148 ( $\text{CH}_2\text{N-NO}_2\text{CH}_2\text{-N-NO}_2$ ),  $m/z$  74 ( $\text{CH}_2\text{N-NO}$ ). La décomposition thermique n'est donc pas un procédé majoritaire dans le volume d'ionisation de la source MAB.

Les autres processus mis en jeu sont la formation de radicaux libres au cours de l'ionisation Penning en mode positif de l'analyte, ou de ruptures homolytiques lors de la collision atome métastable-analyte. Les forces des liaisons (N-N) et (C-N)<sup>209</sup>,

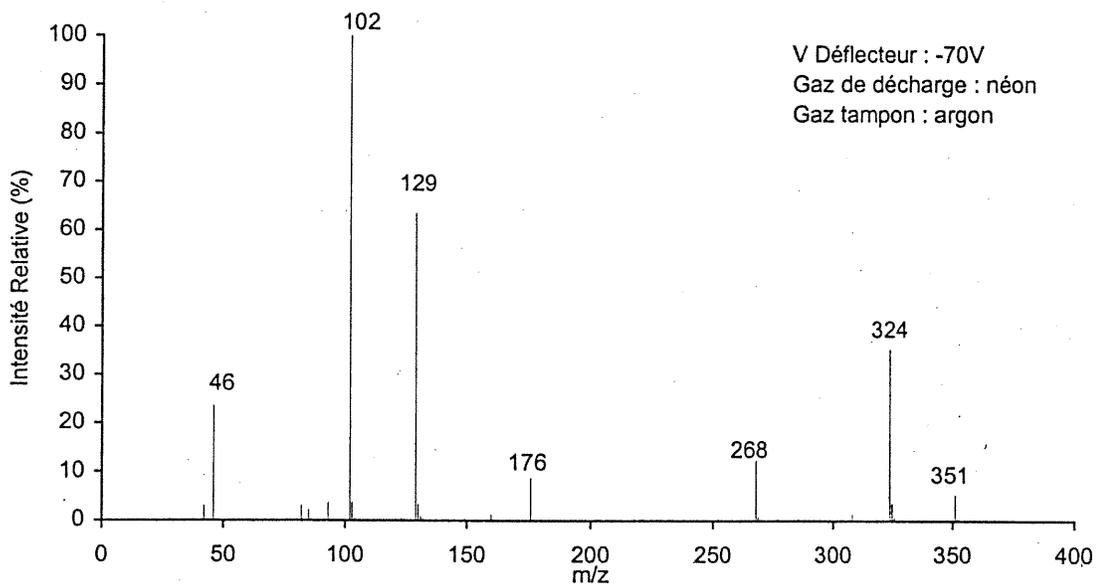
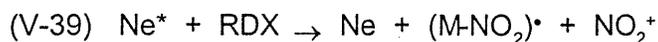
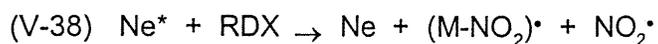


Figure V-27 Spectre de masse du RDX en mode négatif

Tableau V-12 Ions et structures présents dans le spectre de masse du 1,3,5 trinitro-1,3,5 triazocyclohexane (RDX)<sup>45,160,167,254,257</sup>

Ions présents dans le spectre de masse	Structures correspondantes
46	$\text{NO}_2^-$
82	$(\text{M}-\text{NO}_2-2(\text{HNO}_2))^-$
85	?
93	?
102	$(\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{NO}_2)^-$
129	$(\text{M}-\text{NO}_2\text{HNO}_2)^-$
176	$(\text{M}-\text{NO}_2)^-$
268	$(\text{M} + 46)^-$
324	$(\text{M} + 102)^-$
351	$(\text{M}+129)^-$

qui permet l'ouverture du cycle, sont estimées à 192 et 251 kJmol<sup>-1</sup>. Les radicaux fragments formés sont ensuite en mesure de former les anions présents dans le spectre de masse. La présence de l'ion m/z 176 peut être expliquée de cette manière.



Le spectre de masse du RDX contient d'autre part trois types d'ions adduits qui correspondent aux structures (M+46)<sup>-</sup>, (M+102)<sup>-</sup>, (M+129)<sup>-</sup>. De la même manière que les adduits du NG, les ions adduits du RDX sont stabilisés par la pression qui règne dans le volume d'ionisation. De plus, la structure même de la molécule favorise également la formation de ce type d'adduit. Le caractère attracteur inductif des groupements O-NO<sub>2</sub> présents sur le cycle, appauvrit le cycle en électron. Les anions NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, (M-NO<sub>2</sub>HNO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> sont alors susceptibles d'attaquer le cycle et de former les ions adduits. Ces adduits caractérisent parfaitement la molécule de RDX.

L'analyse des explosifs 2,4,6,TNT; 2,4 DNT; NG;PETN, et RDX en mode négatif avec la source MAB permet l'identification spécifique de chacun de ces composés en une seule et unique analyse. Chaque spectre de masse contient des ions caractéristiques des structures des explosifs. Les spectres de masse des composés nitroaromatiques sont principalement caractérisés par la présence de l'ion moléculaire M<sup>-</sup>, de l'ion (M-OH)<sup>-</sup>, et de l'ion (M-NO)<sup>-</sup>; ceux des esters nitriques par les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et (M+NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, alors que les nitramines et plus précisément le RDX de l'ion m/z 102 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, m/z 129 (M-H-2NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, m/z 176 (M-NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> et des adduits (M+102)<sup>-</sup>, (M+129)<sup>-</sup> et (M+176)<sup>-</sup>. Pour la plupart de ces molécules, exception faite pour le RDX, les ions fragments sont issus de capture d'électrons dissociative ou de la décomposition de l'ion moléculaire. Pour le RDX, il semblerait que des radicaux présents dans le volume d'ionisation formés préalablement au cours de la collision d'un atome métastable avec le RDX soient en mesure de capter un électron d'énergie cinétique thermique, de former les ions visibles dans le spectre de masse.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

## Conclusion

La source MAB en mode positif a démontré toute sa puissance analytique. Sans aucun changement mécanique, mais simplement par un choix approprié du gaz de décharge, ainsi l'utilisateur de la source MAB est en mesure de contrôler l'énergie communiquée à la molécule étudiée, et de contrôler également l'ionisation des molécules présentes dans le volume d'ionisation, ainsi que leur fragmentation. Le contrôle constant de l'énergie de l'agent ionisant entraîne une très bonne reproductibilité des spectres.

De manière à développer les champs d'applications de la source MAB, nous avons voulu savoir s'il était possible de travailler en mode négatif. Nous comptons ainsi obtenir une source universelle dont la caractéristique principale serait de contrôler l'énergie interne déposée de l'ion formé, que l'analyse ait lieu en mode positif ou négatif. Le travail que nous venons de présenter, a donc consisté à jauger dans un premier temps la capacité de la source MAB à produire des ions négatifs. Aucune étude relative au mode négatif n'avait jusqu'à présent été menée, et présente donc un aspect complètement inédit de la recherche utilisant la source MAB.

Etant donnés les résultats obtenus en mode positif, nous avons décidé de baser l'approche du mode négatif sur le principe des réactions de capture d'électrons. Deux approches ont été alternativement adoptées. Dans la première approche, les électrons sont issus de l'ionisation Penning d'un gaz tampon introduit dans le volume d'ionisation, alors que dans la deuxième, ils proviennent de la décharge. Le premier fait saillant de notre étude a été que, quelle que soit l'approche que nous ayons prise, nous avons été en mesure d'obtenir un faisceau détectable d'ions négatifs sur lequel nous avons été en mesure de travailler. Ce seul phénomène amène une nouvelle dimension à la source MAB et son potentiel analytique

L'étude du mode négatif a premièrement nécessité l'amélioration du design de la source MAB elle-même. En effet, la source dans l'état initial de nos travaux

présentait une faiblesse qui rendait l'étude du mode négatif très difficile. La pénétration des lignes de champs engendrés par le potentiel du déflecteur (dont nous rappellerons que le rôle est de repousser les espèces chargées, électrons et ions positifs, ainsi que les atomes de Rydberg issus de la décharge en couronne) perturbait en effet non seulement l'extraction des ions positifs et négatifs, mais également la formation des ions négatifs. Pour remédier à ce problème, plusieurs solutions ont été envisagées. Nous avons finalement retenu le montage où le repousseur d'ion et le déflecteur sont fusionnés en une même lentille. Avec ce montage, il y a une amélioration en mode positif de la sensibilité d'un facteur 3 par rapport au montage initial. La hausse de sensibilité obtenue avec le montage 4 est due principalement au fait que la décharge en couronne avec un tel type de montage, est rapprochée du volume d'ionisation. Le montage amélioré, nous avons pu entamer notre étude du mode négatif avec la source MAB. Nous avons alors vérifié les deux approches concernant la formation des ions négatifs que nous avons émises.

La première approche consiste à former les ions négatifs par capture d'électrons issus de l'ionisation Penning d'un tampon présent dans le volume d'ionisation. Le tampon ionisé suivant le principe Penning libère un électron d'une énergie contrôlée par la différence qui existe entre l'énergie d'excitation de l'espèce métastable et le potentiel d'ionisation de la molécule tampon. Dans ce contexte, le potentiel du déflecteur est maintenu à une valeur de  $-500\text{V}$  de manière à éviter que les espèces autres que les espèces excitées dans un état métastable et les molécules du gaz de décharge pénètrent dans le volume d'ionisation. Plusieurs études ont prouvé que cette approche avait une réalité. Dans un tel contexte expérimental, nous avons déterminé que les espèces de la décharge (électrons et atomes de Rydberg), les électrons issus de l'ionisation Penning de l'analyte et de la désactivation des atomes métastables sur la paroi ne participent que de façon minoritaire (moins de 10%) à la formation des ions négatifs détectés. Il a été clairement mis en évidence que les électrons formés au cours de l'ionisation Penning sont thermalisés et ne possèdent pas, par conséquent, la distribution en énergie cinétique relative aux électrons éjectés au cours de l'ionisation Penning du tampon. L'énergie interne contenue dans l'anion radical est contrôlée dans le sens

où l'électron responsable de la réaction de capture électronique est d'énergie cinétique thermique.

L'interaction gaz tampon ionisée-analyte a d'autre part été mis en évidence. Le tampon sous forme ionisé est en mesure de réagir avec l'analyte selon des réactions d'échange de charge. Il crée un plasma complexe dont la modélisation est difficile. De plus, le fait que n'ayons pas été en mesure de détecter une quantité limite de  $10^{-11}$  mole pour le 2-4 dinitrotoluène (le spectre de masse est alors enregistré de la masse 20 à 200), nous a clairement indiqué que l'efficacité de production des ions négatifs selon l'approche A était loin d'être comparable à celle de l'ECNI. Etant donné la sensibilité et la complexité du système atome excité dans un état métastable- tampon- analyte, nous avons poursuivi notre étude concernant la formation des ions négatifs et de la source MAB en tentant d'utiliser les électrons de la décharge et espérant ainsi mettre à disposition un plus grand nombre d'électrons.

Dans cette approche, les électrons issus de la décharge sont en mesure de pénétrer dans le volume d'ionisation et de participer majoritairement à la formation d'ions négatifs. Les atomes de Rydberg formés dans la décharge ne se rendent pas jusqu'au volume d'ionisation et ne participent donc pas à la formation des ions négatifs de façon significative. Les électrons issus de la décharge ont une énergie cinétique non thermique mise en évidence par une certaine fragmentation de la molécule étudiée en l'absence de gaz tampon. Le fait d'introduire un tampon dans le volume d'ionisation permet à la fois de stabiliser les anions et de thermaliser les électrons de la décharge. Le rendement de formation des ions négatifs est augmenté d'un facteur minimum de 10 par rapport à celui obtenu pour l'approche A, mais n'atteint pas la sensibilité de la source ECNI.

Nous avons été en mesure de mettre en parallèle le mode de fonctionnement de la source MAB lorsque le potentiel imposé sur le déflecteur est de  $-60$  V et la source ECNI. La nature du tampon influençait le rendement de formation des ions négatifs suivant l'ordre déjà établi en ECNI :  $\text{CO}_2 > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne}$ . En se plaçant dans des conditions d'ionisation similaires aux conditions d'ionisation chimique au niveau de la pression et de la nature du gaz (méthane+ oxygène), des réactions parasites ont cours dans le volume d'ionisation entre l'analyte et l'oxygène et le méthane. Par ces deux expériences, nous avons clairement mis en évidence la similitude de

comportement d'une source d'ECNI et la source MAB en mode négatif.

L'idée d'analyser des explosifs nous est apparue évidente d'une part parce qu'ils sont des composés qui se prêtent bien à une analyse en mode négatif, ils possèdent une forte affinité électronique, mais également parce que l'ionisation en mode positif avec la source MAB posait un certain nombre de problèmes. Si, en mode positif, les spectres de masse TNT, du 2,4 DNT et du RDX contenaient des ions caractéristiques pour aboutir à leur caractérisation directe, les molécules de PETN et de NG ne pouvaient pas être distinguées car leur spectre de masse en mode positif contenait uniquement l'ion  $m/z$  76 ( $C_2O_3N$ )<sup>+</sup>. Par un simple spectre de masse, en mode négatif avec la source MAB, nous sommes en mesure de distinguer les composés 2,4,6 trinitrotoluène, 2,4 dinitrotoluène, nitroglycérine, tetranitrate pentaérythrite et 1,3,5 trinitro-1, 3,5 triazocyclohexane. Leur spectre de masse contient des ions caractéristiques de chacune des molécules.

A travers cette application, nous avons pu clairement mettre en évidence la complémentarité du mode positif et négatif. Notre but de former des ions négatifs a donc été atteint selon le principe de capture d'électrons (issus de l'ionisation Penning d'un tampon ou encore issus de la décharge), mais ces travaux ne peuvent être considérés comme des travaux définitifs. Ils présentent des aspects totalement nouveaux et inexpérimentés de la source MAB qui rendent cette technique plus versatile et augmentent son potentiel analytique.

## Perspectives

Le premier point essentiel à améliorer est la sensibilité obtenue avec la source MAB en mode négatif : augmenter le nombre d'électrons et d'atomes métastables disponibles dans le volume d'ionisation. Dans ce but plusieurs solutions peuvent être envisagées. La première serait de tenter de rapprocher la décharge en couronne qui génère les atomes métastables, du volume d'ionisation et de poursuivre l'optimisation de la décharge en couronne. Le deuxième point essentiel porte sur l'amélioration de la sensibilité lorsque les électrons responsables de la

formation des ions négatifs sont issus de la décharge en couronne. Il passe par la suppression de la charge qui s'accumule sur le déflecteur. Nous avons constaté, au cours de nos travaux, que le potentiel du déflecteur pouvait atteindre une charge allant jusqu'à  $-60V$  lorsque le potentiel réclamé par l'utilisateur est de  $0V$ . Des modifications au niveau du montage électronique de la décharge sont donc à prévoir et notamment celui de court-circuiter l'anode avec le déflecteur afin de supprimer complètement la charge qui s'accumule sur le déflecteur, afin de permettre aux électrons de la décharge de pénétrer dans le volume d'ionisation de manière plus massive. Des premiers tests ont été réalisés à cet effet, et il semblerait que nous puissions attendre une certaine amélioration de cette modification, mais elle n'est pas encore complètement satisfaisante entraînant des problèmes au niveau de l'électronique de l'instrument. Il pourrait, d'autre part, être intéressant de prévoir un système de lentilles de focalisation permettant de mieux guider les électrons de la décharge sans pour autant perturber cette dernière.

La source MAB présente de fortes similitudes avec le régime de l'ECNI, notamment elle est en mesure de produire des réactions parasites avec les différentes espèces présentes dans le volume d'ionisation. Nous en avons eu la preuve lors l'analyse de para-chloranile et para-fluoroanile avec le méthane utilise comme tampon. Leur spectre de masse contient par exemple des ions issus de la réaction de l'hydrogène atomique du méthane et des molécules elles-mêmes  $(M+H)^+$ ,  $(M+H-X)^+$ . Il serait donc intéressant d'apporter les modifications instrumentales qui ont été appliquées à une source d'ionisation chimique utilisée en mode négatif dans le but de diminuer le temps de résidence d'ions et éviter les réactions parasites. Stemmler et al<sup>223</sup> ont clairement démontré que diminuer le volume d'ionisation de la source permettrait de limiter dans une certaine mesure les réactions parasites se déroulant dans le volume d'ionisation.

Les applications du mode négatif dans cette étude se sont limitées aux explosifs. Il serait maintenant intéressant d'augmenter les champs d'applications de la source MAB en mode négatif par l'étude de composés dont l'analyse en mode positif n'a pas donné les satisfaction attendue. L'étude de la famille des composés phtalates pourrait ainsi être très intéressant.

Il serait également intéressant de voir la complémentarité des ces deux modes et d'étudier plus spécifiquement les intérêts et les limitations de chacun. Un grand domaine analytique peut en effet être atteint.

De surcroît, il serait intéressant d'étudier maintenant plus spécifiquement la réactivité des ions négatifs formés dans le contexte de la source MAB. Pour se faire, nous pourrions utiliser une source externe couplée MAB à une trappe ionique. De cette manière, les ions négatifs formés en source externe sont en mesure d'être analysés par des expériences de  $MS^n$ , de réagir avec d'autres molécules introduites dans la trappe elle-même. Un certain nombre de travaux ont également été entrepris dans ce but, mais les géométries de couplage source MAB-trappe dans l'axe et hors axe de la trappe se sont révélées pour l'instant inefficace, et la sensibilité déplorable. Dans les deux cas, l'acheminement des atomes métastables dans le volume d'ionisation de la source MAB, l'extraction des ions dans la trappe sont possibles mais encore inadéquats. Il serait important dans la future approche du couplage source MAB-trappe de veiller à ce que :

- Le jet supersonique ne soit pas dans l'axe d'extraction de la trappe. De cette manière, les entités issues de la décharge ne pénétreront pas de manière massive dans la trappe. La focalisation des ions à l'intérieure de la trappe ne devrait être qu'un minimum perturbée.
- les ions extraits de la source externe soient acheminés dans la trappe non pas à l'aide d'un système de lentilles alimentées par différents potentiels, mais par une lentille d'extraction hexapolaire, qui évitera que les ions ne fragmentent à la sortie de la source externe.

Un tel couplage source MAB-trappe ionique permettrait un bond dans l'étude du mode négatif. Nous pourrions alors atteindre l'étude de la réactivité des ions négatifs formés dans le volume d'ionisation.

## Références

1. Albal-Baky, S.; Giese, R. *Analytical Chemistry* **1991**, 63, 2986.
2. Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L. *Chimie Organique, Volume II: Réactions*; McGraw-Hill: Paris, 1990.
3. Arbogast, B.; Budde, W. L.; Deinzer, M. L.; Dougherty, R. C.; Eichelberger, J.; Foltz, R. D.; Grimm, C. C.; Hites, R. A.; Sakashita, C.; Stemmler, E. A. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1990**, 191.
4. Arnaud, P. *Cours De Chimie Organique* ; Dunod: Paris, 1995.
5. Asselin, M. J. F.; Paré, J. R. *Organic Mass Spectrometry* **1981**, 16(6), 275.
6. Aston, F. W. *Mass Spectra and Isotopes*; Ed. Edward Arnold : London, 1933.
7. Bakhtiar, R.; Leung, K.; Hop, C. E. C. A. *Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Palm Springs, California* **1997**, 561.
8. Banwell, C. N. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*; McGraw-Hill Book Company: London, 1983.
9. Barcel, D. *Analytica Chimica Acta* **1992**, 263(1/2), 1.
10. Barshick, S. A.; Griest, W. H. *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 3015.
11. Bartmess, J. E. *Mass Spectrometry Reviews* **1989**, 8(5), 297.
12. Basilevsky, M. V.; Ryaboy, V. M. *Chemical Physics Letters* **1986**, 129, 71.
13. Beggs, D. P.; Vestal, M. L.; Fales, H. M.; Milne, G. W. A. *Review of Scientific Instruments* **1971**, 42, 1578.
14. Bergner, E. A.; Dougherty, R. C. *Biomedical Mass Spectrometry* **1981**, 8, 208.

15. Berkout, V. D.; Mazurkiewicz, P. H.; Deinzer, M. L. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, *13*, 1850.
16. Berkout, V. D.; Mazurkiewicz, P. H.; Deinzer, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 251.
17. Bernath, P. F. *Spectra of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, 1995.  
Notes: 139
18. Bernius, M. T.; Chutjian, A. *Analytical Chemistry* **1990**, *62*, 1345.
19. Beveridge, A. D. *Forensic Sciences Review* **1992**, *4*, 18.
20. Beynon, J. H.; Bertrand, M. J.; Cooks, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 1739.
21. Bochkova, O. P.; Tolmachev, Y. A. *Optika i Spektroskopiya* **1999**, *86*(6), 801.
22. Bohme, D. K.; Mackay, G. I.; Schiff, H. I. *Journal of Chemical Physics* **1980**, *73*, 4976.
23. Bouma, W. J.; Jennings, K. R. *Organic Mass Spectrometry* **1981**, *16*(8), 331.
24. Boumsellek, S.; Alajajian, S. H.; Chutjian, A. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1992**, *3*, 243.
25. Bowers, M. T.; Su, T.; Anicich, V. G. *Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 5175.
26. Bowie, J. H. *Environmental Health Perspectives* **1980**, *36*(Classeur A), 85.
27. Bowie, J. H. *Mass Spectrometry Reviews* **1984**, *3*, 161.
28. Bowie, J. H.; Williams, B. D. *MTP, International Review of Science, Physical Chemistry Series, Two* **1975**, *5*, 89.
29. Brincourt, G.; Rajab Pacha, S.; Catella, R.; Zéréga, Y.; André, J. *Chemical*

- Physics Letters* **1989**, 156, 573.
30. Brincourt, G.; Zéréga, Y.; Carette, M.; Andre, J. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1999**, 189(181).
  31. Brophy, J. J.; Diakiw, V. D.; Goldsack, R. J.; Nelson, D.; Shannon, J. S. *Organic Mass Spectrometry* **1979**, 14(4), 201.
  32. Brown P. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering* **1980**, 36, 89.
  33. Brumley, W. C.; Nesheim, S.; Trucksess, M. W.; Trucksess, E. W.; Dreifuss, P. A.; Roach, J. A. G.; Adrzejewsky, D.; Eppley, R. M.; Pohland, A. E.; Thorpe, C. W.; Sphon, J. A. *Analytical Chemistry* **1981**, 53, 2003.
  34. Brunetti, B.; Vecchiocattivi, F. *NATO ASI SERIES, Series B: Physics (Collision Theory At. Mol.)* **1989**, 196, 431.
  35. Bubert, W.; Bregel, T.; Allan, R. J.; Ruf, M. W.; Hotop, H. *Zeitschrift Fuer Physik A: Hadrons and Nuclei* **1985**, 320, 105.
  36. Buchanan, M. V.; Rubin, I. B.; Wise, M. B.; Glish, G. L. *Biomedical Mass Spectrometry* **1987**, 14, 395.
  37. Budzikiewicz, H. *Angeview Chemistry International England* **1981**, 20, 624.
  38. Budzikiewicz, H. *Mass Spectrometry Reviews* **1986**, 5, 345.
  39. Budzikiewicz, H. *Organic Mass Spectrometry* **1988**, 23, 561.
  40. Budzikiewicz, H.; Poppe A. *Organic Mass Spectrometry* **1988**, 23, 338.
  41. Burns, D. T.; Lewis, R. J. *Analytica Chimica Acta* **1995**, 307, 89.
  42. Bursley, M. M.; McLafferty F.W. *Journal of American Chemical Society* **1966**, 88, 5023.
  43. Buser, H. R. *Analytical Chemistry* **1986**, 58, 2913.

44. Bush, K. L.; Norstrom, A.; Bursery, M. M.; Hass, J. R.; Nilson, C. A. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* **1979**, 6, 157.
45. Cappiello, A.; Famglini, G.; Lombardozzi, A.; Massari, A.; Vadala, G. G. *American Society for Mass Spectrometry* **1996**, 7, 753.
46. Carazzato, D.; Bertrand, M. J. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1994**, 5(4), 305.
47. Cermak, V. *Journal of Chemical Physics* **1966**, 44(10), 3774.
48. Cermak, V. *Journal of Chemical Physics* **1966**, 44(10), 3781.
49. Cermak, V.; Ozenne, J. B. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1971**, 7, 399.
50. Chapman B. *Glow Discharge Processes*; Wiley Interscience: New-York, 1980.
51. Chapman, J. R. *Practical Organic Mass Spectrometry*; Second Edition, Edition John Willey and Sons Ltd: New-York, 1993.
52. Chen, C. H.; Haberland, H. *Journal of Chemical Physics* **1974**, 61, 3095.
53. Chen, E. C. M.; Wentworth, W. E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1989**, 171(Classeur A), 271-285.
54. Cheng, X.; Grabowski, J. J. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1989**, 3(2), 34.
55. Chin, W. S.; Mok, C. Y.; Huang, H. H.; Masuda, S.; Kato, S.; Harada, Y. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1992**, 60(2), 101.
56. Chowdhury, S.; Harrison, A. G. *Journal of American Chemical Society* **1988**, 110(Classeur D), 7345.
57. Chowdhury, S.; Kishi, H.; Dillow, G. W.; Kebarle, P. *Canadian Journal of Chemistry* **1989**, 67, 603.

58. Christophorou, L. G. *Atomic and Molecular Radiation Physics*; Wiley : New-York, 1971.
59. Christophorou, L. G. *Electronics and Electron Physics* **1978**, 48, 55.
60. Christophorou, L. G. *Electron-Molecules Interactions and Their Applications*; Academic Press: Orlando, 1984.
61. Christophorou L.G.; Compton, R. N.; Hurst, G. S.; Reinhardt, P. W. *Journal of Chemical Physics* **1966**, 45(2), 536.
62. Christophorou, L. G.; Grant, K. S.; Baird, J. K. *Chemical Physics Letters* **1975**, 30(1), 104.
63. Communication personnelles avec le Docteur M. Mousselmal .
64. Communications personnelles avec les responsables de Dephy Technologies .
65. Cooks, R. G.; Beynon, J. H.; Caprioli, R. M.; Lester, G. R. *Elsevier Scientific Publishing Compagny* **1973**, 194-195.
66. Culberston, J. A.; Sears, L. J.; Knighton, W. B.; Grimsrud, E. P. *Organic Mass Spectrometry* **1992**, 27, 277.
67. Culberston, J. A.; Sears, L. J.; Knighton, W. B.; Grimsrud, E.P. *Organic Mass Spectrometry* **1992**, 27(3), 277.
68. Cyr, D. M.; Bishea, G. A.; Scarton, M. G.; Johnson, M. A. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 5911.
69. Cyr, M.; Faubert, D.; Mousselmal, M.; Bertrand, M. J. *Proceedings of the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Potralan Oregon* **1996**, 1267.
70. Dahl, D. A.; Delmore, J. E.; Appelhans, A. D. *Review of Scientific Instruments* **1990**, 61(1), 607.

71. Dakternieks, D. R.; Fraser, I. W.; Garnett, J. L.; Gregor, I. K. *Organic Mass Spectrometry* **1979**, *14*, 330.
72. Danylewich-May, L. L.; Cumming, C. *4th International Symposium on Analysis and Detection of Explosives, Jerusalem* **1992**.
73. Decastro, M. D. L.; Fernandezromero, J. M.; Quiles, R. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **1995**, *13*(7), 797.
74. Delcroix, J. L.; Matos Ferreira, C.; Ricard, A. *Atomes, Molécules Métastables Dans Les Gaz Ionisés*; Editions du Centre National de la Recherche Scientifique: Paris, 1975.
75. Depuy, C. H.; Gronerts, S.; Mullin, S.; Bierbaum, V. M. *Journal of American Chemical Society* **1990**, *112*, 8650.
76. Deschamps, J.; Ricard, A. *Journal De Physique* **1973**, Colloque C2 (supplément n11-12 Tome 34), C2-123.
77. Desfrancois, C.; Khelifa, N.; Schermann, J. P. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*(9), 5853.
78. Dexter, D. L. *Journal of Chemical Physics* **1956**, *21*, 836.
79. Dillard, J. G. *Chemical Review* **1973**, *73*, 589.
80. Ditchfield, R.; Herhre, W. J.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 724.
81. Doroshenko, V. M.; Cotter, R. J. *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, *31*, 602.
82. Dunbar, R. C.; Saber, A. M. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1987**, *109*, 3215.
83. Dunning, F. B. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **1995**, *28*(1645).

84. Dzidic, I.; Carroll, D. I.; Stillwell, R. N.; Horning, E. C. *Analytical Chemistry* **1975**, *47*(8), 1308.
85. Ellis, E.; Twiddy, N. D. *Journal of Physics B* **1969**, *2*(7-12), 1366.
86. Fahey, D. W.; Parks, W. F.; Schearer, L. D. *Journal Physical E: Science Instrumental* **1980**, *13*, 381.
87. Farber, M. *Mass Spectrometry Reviews* **1992**, *11*, 137.
88. Farneth, W. E.; Brauman, J. I. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*(7891).
89. Faubert, D. *Développement Et Applications D'Une Source D'Ionisation Utilisant Le Bombardement Par Atomes Métastables*; Thèse de Doctorat: Université de Montréal, 2000.
90. Faubert, D.; Mireault, P.; Bertrand, M. J. *Proceedings of the 43th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Atlanta Georgia* **1995**, May 21-26, 154.
91. Faubert, D.; Mousselmal, M.; Vuica, A.; Bertrand, M. J. *Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Palm Springs, California* **1997**, 1207.
92. Faubert, D.; Pakdel, H.; Mousselmal, M.; Bertrand, M. J. *Proceedings of the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Orlando, Florida* **1998**.
93. Faubert, D.; Paul, G. J. C.; Giroux, J.; Bertrand, M. J. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1993**, *124*, 69.
94. Fetterolf, D. D.; Clark, T. D. *1st International Symposium on Explosive Detection Technology, Atalantic City* **1991**.
95. Furton, K. G.; Bruna, J.; Almirall, J. *Journal of High Resolution Chromatography* **1995**, *18*, 625.

96. Giese, R. W. *Chemical Research Toxicology* **1997**, *10*, 255.
97. Giroux, J. *Méthode De Production D'Un Faisceau Polarisé D'Hélium*; Thèse de Doctorat: Université Laval, Québec, 1987.
98. Giroux, J.; Lapointe, R.; Slobodrian, R. J. *Journal Physical E: Science Intrumental* **1984**, *17*(Classeur D), 957.
99. Goy, W.; Morgner, H.; Yench, A. J. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1981**, *23*, 383.
100. Gregor, I. K.; Guilhaus, M. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1984**, *56*(Classeur A), 169.
101. Grimsrud, E. P. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 1797.
102. Grimsrud, E. P.; Chowdhury, S.; Kebarle, P. *Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 1059.
103. Grimsrud, E. P.; Chowdhury, S.; Kebarle, P. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1986**, *68*, 57.
104. Grützmacher, H.-F.; Grotemeyer, B. *Organic Mass Spectrometry* **1984**, *19*, 135.
105. Guevremont, R.; Yost, R. A.; Jamieson, W. D. *Biomedical Mass Spectrometry* **1987**, *14*, 435.
106. Hall, B. V.; Sang, R. T.; Shurgalin, M.; Farrell, P. M.; MacGillivray, W. R.; Standage, M. C. *Canadian Journal of Physics* **1996**, *74*, 977.
107. Harrison, A. G. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*; CRC Press, Boca Raton: London, 1992.
108. Harrison, A. G.; Kallury, R. K. M. R. *Organic Mass Spectrometry* **1980**, *15*, 284.
109. Harrison, A. G.; Lin, M. S. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion*

- Physics* **1983**, 51(Classeur B), 353-356.
110. Harrison, A. G.; Lin, P. H.; Tsang, C. W. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1976**, 19(23).
111. Harrison, A. G.; Kallury, R. K. M. R. *Organic Mass Spectrometry* **1980**, 15, 284.
112. Hasimoto, A.; Sakino, H.; Yamagami, E.; Tateishi, S. *The Analyst* **1980**(105), 787.
113. Held, A.; Edward, W. S. *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, 467.
114. Henchman, M.; Paulson, J. F.; Hierl, P. M. *Journal of American Chemical Society* **1985**, 105, 5509.
115. Hess, K. H.; Harisson, W. W. *Analytical Chemistry* **1988**, 60, 691.
116. Hogg, A.; Kebarle, P. *Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 449.
117. Hogge, L. R.; Olson, D. J. H. *Journal of Chromatography Sciences* **1982**, 20, 109.
118. Hoi Li, Y.; Herman, J. A.; Harrison, A. G. *Canadian Journal of Chemistry* **1981**, 59, 1753-1759.
119. Holt, H. K.; Krotov, R. *Physical Review* **1966**, 144(1-2), 82.
120. Hotop, H.; Lorenzen, J.; Zastrow, A. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1981**, 23, 347.
121. Hotop, H.; Niehaus, A. *Zeitschrift Fur Physik* **1969**, 228, 68.
122. Hotop, H.; Niehaus, A.; Kolb, E.; Lorenzen, J. *Journal of Electron Spectroscopy* **1979**, 16, 213.
123. Hunt, D. F.; Crow, F. W. *National Bureau of Standards Publication 519, Trace Organic Analysis: A New Frontier in Analytical Chemistry, Proceedings of the 9th Materials Research Symposium, April 10-13, 1978, Held at NBS, Gaithersburg, Md.*

1979(Classeur A), 601-607.

124. Hunt, D. F.; Stafford, G. C.; Crow, F. W.; Russel, J. W. *Analytical Chemistry* **1976**, 48(14), 2098.

125. Huntzinger, O.; Safe S. *Mass Spectrometry of Pesticides and Polluants*; CRC Press: 1973.

126. Iida, Y.; Daishima, S. *Chemistry Letters* **1983**, 273.

127. Illenberger, E.; Scheunemann H.-U.; Baumgartel H. *Chemical Physics* **1979**, 37, 21.

128. Jones, M. E.; Ellison, B. J. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 1645.

129. Karasek, F. W.; Huntzinger, O.; Safe, S. *Mass Spectrometry in Environmental Sciences*; Plenum Pub Corp.: 1985.

130. Kassel, D. B.; Kayganich, K. A.; Watson, J. T. *Proceedings of the 34th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Cincinnati* **1986**, 523.

131. Kassel, D. B.; Kayganich, K. A.; Watson, J. T.; Allison, J. *Analytical Chemistry* **1988**, 60, 911.

132. Kaufman, V.; Minnhagen, N. *Journal of Optical Society American* **1972**, 63, 1185.

133. Kebarle, P.; Caldwell, G.; Magnera, T.; Sunne, J. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 339.

134. Kebarle, P.; Chowdhury, S. *Chemical Review* **1987**, 87, 513.

135. Kellert, F. G.; Jeys, T. H.; McMillian, G. B.; Smith, K. A.; Dunning, F. B. *Physical Review A* **1981**, 23, 1127.

136. Kishimoto, N.; Yamakado, H.; Ohno, K. *Journal of Physical Chemistry* **1996**,

100(20), 8204.

137. Klar, D.; Mirbach, B.; Korsh, H. J.; Ruf, M. W.; Hotop, H. *Zeitschrift Fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters* **1994**, 31, 235.

138. Knighton, W. B.; Bognar, J. A.; Grimsrud, E. P. *Chemical Physics Letters* **1992**, 192(5/6), 522.

139. Knighton, W. B.; Bognar, J. A.; Grimsrud, E. P. *Journal of Mass Spectrometry* **1995**, 30(4), 557.

140. Knighton, W. B.; Mock, R. S.; McGrew, D. S.; Grimsrud, E. P. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 3770.

141. Knighton, W. B.; Sears, L. J.; Grimsrud, E. P. *Mass Spectrometry Reviews* **1995**, 14, 327-343.

142. Kolla, P. *Journal of Forensic Sciences* **1991**, 36(5), 1342.

143. Kuppermann, A.; Raff, L. M. *Journal of Chemical Physics* **1961**, 37, 2497.

144. Langford, M. L.; Todd, J. F. *Organic Mass Spectrometry* **1993**, 28, 773.

145. Laprevote, O.; Roblot, F.; Hocquemiller, R.; Cave, A.; Charles, B.; Tabet, J. C. *Phytochemistry* **1991**, 30(8), 2721.

146. Laramée, J. A.; Deinzer, M. L. *Analytical Chemistry* **1994**, 66, 719.

147. Laramée, J. A.; Eichinger, P. C. H.; Mazurkiewicz, P. H.; Deinzer, M. L. *Analytical Chemistry* **1995**, 67, 3476.

148. Laramée, J. A.; Kocher, C. A.; Deinzer, M. L. *Analytical Chemistry* **1992**, 64, 2316-2322.

149. Laramée, J. A.; Mazurkiewicz, P. H.; Berkout, V.; Deinzer, M. L. *Mass Spectrometry Reviews* **1996**, 15, 15-42.

150. Lev, N.; Dunbar, R. C. *Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, 1924.

151. Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; Homes, J. L.; Levin, R. D.; Mallard, W. G. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1988**, 17(1).
152. Low, G. K. C.; Batley, G. E.; Lidgard, R. O.; Duffield, A. M. *Biomedical Mass Spectrometry* **1984**, 11, 223.
153. Lu, Y.-P.; Lu, K.; Liu, S.-Y. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1995**, 609.
154. Lumbroso, H. *Thermodynamique, Physique De La Matière*; McGraw-Hill: Paris, 1984.
155. Marcus, R. K. *Modern Analytical Chemistry, Glow Discharge Spectroscopies*; Plenum press: 1993.
156. Martin, W. C. *Journal Physical Chemistry References Data* **1973**, 2, 257.
157. Marto, J. A.; Marshal, A. G.; May, M. A.; Limbach, P. A. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1995**, 6, 936.
158. Massey H.S.W. *Atomic and Molecular Collisions*; Taylor and Francis: London, 1979.
159. Matsuuzaw, M. G. *Rydberg States of Atoms and Molecules*; R. F. Stebbings and F.B. Dunning: New-York, Cambridge University Press, 1983.
160. Mazurkiewicz, P. H.; Deinzer, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 3421.
161. McCall, N. D.; Dejarme, L. E. *Proceedings of the 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Dallas Texas* **1999**.
162. McDaniel, E. W.; McDowell, M. R. *Case Studies in Atomic Collision Physics II*; North-Holland Publishing Compagny: Amsterdam.
163. McEwen, C. N.; Rudat, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 6470.

164. McEwen, C. N.; Rudat, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4343.
165. McLafferty F.W. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1992**, *118/119*, 221.
166. McLuckey, S. A.; Glish, G. L. *Analytical Chemistry* **1987**, *59*, 1670.
167. McLuckey, S. A.; Goeringer, D. E.; Asano, K. G.; Vaidyanathan, G.; Stephenson, J. L. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996**, *10(3)*, 287.
168. Merz, A.; Muller, M. W.; Ruf, M. W.; Hotop, H.; Meyer, W.; Movre, M. *Chemical Physics* **1990**, *145*, 219.
169. Miller, W. H. *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 3562.
170. Miller, W. H.; Morgner, H. *Journal of Chemical Physics* **1977**, *67(11)*, 4923.
171. Minnhagen, L. *Journal of Optical Society American* **1973**, *63*, 1185.
172. Mireault, P. *Evaluation De La Sélectivité Du Bombardement D'Atomes Métastables Comme Source D'ionisation Pour Couplage Chromatographie/Spectrométrie De Masse*; Thèse de maîtrise: Université de Montréal, 1997.
173. Mireault, P.; Faubert, D.; Carrier, A.; Bertrand, M. J. *Proceedings of the 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Portland, Oregon* **1996**, 176.
174. Mitsuke, K.; Takami, T.; Ohno, K. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 1618.
175. Miwa, B. J.; Garland, W. A.; Blumenthal, P. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*, 793.
176. Moore, J. H.; Davis, C. C. C. M. A. *Building Scientific Apparatus*; 2nd ed. Addison-Wesley: New-York, 1989.

177. Morgner, H. *Electronic and Atomic Collisions*; 1984.
178. Morris, R. A.; Viggiano, A. A.; Arnold, S. T.; Paulson, J. F. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1995**, *149/150*, 287.
179. Mousselmal, M.; Faubert, D.; Evans, M. J.; Bertrand, M. J. *Proceedings of the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Portland, Oregon* **1996**, 73.
180. Mulliken, R. S. *Acc. Chem. Res.* **1967**, *9*, 7.
181. Murray, S.; Kahn, G. C.; Boobis, A. R.; Davies, D. S. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1983**, *48*, 89.
182. Nagata, T.; Kondow, T.; Yamamoto, Y.; Hamakawa, S.; Azami K. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1993**, *123*(Classeur A), 217-223.
183. Nakamura, H. *Journal of the Physical Society of Japan* **1969**, *26* (4-6), 1473.
184. Newton, D. L.; Erickson, M. D.; Tomer, K. B.; Pellizzari, E. D.; Gentry, P.; Zweidinger, R. B. *Environmental Science and Technology* **1982**, *16*, 206.
185. Niehaus, A. *Advances in Chemical Physics* **1981**, *45*, 399.
186. Ohno, K.; Mutoh, H.; Harada, Y. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 4555.
187. Ohno, K.; Takami, T.; Ishida, T. *Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 2675.
188. Ohno, K.; Yamakado, H.; Ogawa, T.; Yamata, T. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*(17), 7536.
189. Olmstead, W. N.; Brauman, J. I. *Journal of American Chemical Society* **1977**, *99*, 4219.
190. Olmstead, W. N.; Brauman, J. I. *Journal of Mass Spectrometry* **1995**, *30*, 1653.
191. Ong, V. S.; Hites, R. A. *American Society for Mass Spectrometry* **1993**, *4*, 270-

277.

192. Ong, V. S.; Hites, R. A. *Mass Spectrometry Reviews* **1994**, *13*, 259-283.
193. Oster, T.; Kühn, A.; Illenberger, E. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1989**, *89*, 1.
194. Penning, F. M. *Naturwissenschaften* **1927**, *15*, 818.
195. Peslherbe, G. H.; Wang, H.; Hase, W. L. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2257.
196. Price, W. C.; Sandorfy, C.; Ausloos, P.; Robin M.B. *Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum Ultra-Violet*; Dordrecht, 1974.
197. Quilliam, M. A.; Messier, F.; D'Agostino, P. A.; McCarry, B. E.; Lant M.S. *Spectroscopy : A International Journal* **1984**, *3*, 33.
198. Reddy G.S.; Smith G.G. *Organic Mass Spectrometry* **1986**, *21*, 797.
199. Richardson, W. C.; Setser, D. W. *Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 1809.
200. Riddle, T. W.; Onellion, M.; Dunning, F. B.; Walters, G. K. *Review of Scientific Instruments* **1981**, *52*, 797.
201. Rosenstock, H. M.; Draxl, K.; Steiner, B. W.; Herron, J. T. *Journal of Physical Chemistry References Data* **1977**, *6*(Supplement 1).
202. Sahlstrom, K. E.; Knighton, W. B.; Grimsrud, E. P. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, *179/180*, 177.
203. Schiff, L. I. *Quantum Mechanistic*s ; McGraw Hill Book Company: New-York, 1968.
204. Schohl, S.; Klar, D.; Kraft, T.; Meijer, H. A.; Ruf, M. W.; Schmitz, S. J.; Hotop, H. *Zeitschrift Fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters* **1991**, *21*, 25.
205. Schush, R.; Zong, W.; Badnell, N. R. *International Journal of Mass*

*Spectrometry* **1999**, 192, 225.

206. Sears, L. J.; Campbell, J. A.; Grimsrud, E. P. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* **1987**, 14, 401.

207. Sears L.J.; Grimsrud E.P. *Proceedings of the 34th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Cincinnati* **1986**, 519.

208. Sears, L. J.; Grimsrud, E. P. *Analytical Chemistry* **1989**, 61, 2523.

209. Shaw, R.; Walker, F. E. *Journal of Chemical Physics* **1977**, 81, 2572.

210. Siegel, M. W. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1983**, 46, 325.

211. Siska, P. E. *The American Physical Society* **1993**, 65(Andrea), 337-412.

212. Siuzdak, G. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1994**, 91(24), 11290.

213. Small-Warren, N. E.; Chiu, L.-C. Y. *Physics Reviews A* **1975**, 11, 1777.

214. Smirnov, B. M. *Negative Ions*; H.S.W. Massey, Ed. McGraw-Hill: New-York, 1982.

215. Smit, A. L. C.; Field, F. H. *Journal of American Chemical Society* **1977**, 99, 6471.

216. Speranza, M. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1992**, 118/119, 395.

217. Spickermann, J.; Rader, H. J.; Mullen, K.; Gerle, M.; Fischer, K.; Schmidt, M. *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1996**, 17(12), 885.

218. Stan, H. J.; Kellern, G. *Biomedical Mass Spectrometry* **1982**, 9, 483.

219. Stemmler, E. A. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1995**, 142, 177.

220. Stemmler, E. A.; Buchanan, M. V. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1988**, *2*, 189.
221. Stemmler, E. A.; Buchanan, M. V. *Organic Mass Spectrometry* **1989**, *94*, 24.
222. Stemmler, E. A.; Buchanan M.V. *Organic Mass Spectrometry* **1993**, *28*, 953.
223. Stemmler, E. A.; Diener, J. L.; Swift, J. A. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1994**, *5*(11), 990.
224. Stemmler, E. A.; Hites, A. *Biomedical Mass Spectrometry* **1987**, *14*, 417.
225. Stemmler, E. A.; Hites, R. A. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* **1988**, *17*, 311-328.
226. Stemmler, E. A.; Hites, R. A. *Organic Mass Spectrometry* **1988**, *17*, 311.
227. Stemmler, E. A.; Hites, R. A. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* **1988**, *15*, 659-667.
228. Stemmler, E. A.; Hites, R. A.; Arbogast, B.; Budde, W. L.; Deinzer, M. L.; Dougherty, R. C.; Eichelberger, J. W.; Foltz, R. D.; Grimm, C. C.; Grimsrud, E. P.; Sakashita, C.; Sears, L. J. *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 781.
229. Stemmler, E. A.; Segovis, C.; Pacheco, J.; Abramson, S.; Lucas, F. *Proceedings of the 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Dallas Texas* **1999**.
230. Su, T.; Bowers, M. T. *Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 3027.
231. Suzuki, M.; Ariga, T.; Sekine, M.; Araki, E.; Miyatake, T. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*, 985.
232. Swackhamer, D. L.; Hites, R. A. *Environmental Sciences Technicology* **1990**, *24*, 666.
233. Szulejko, J. E.; Howe, I.; Beynon, J. H.; Schlunegger, U. P. *Organic Mass*

*Spectrometry* 1980, 15, 263-267.

234. Tan, E. L.; Lo, C. H.; Griest, H. W.; Tyndall, R. L. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 1992, 36, 165.

235. Tannebaum, H. P.; Roberts, D.; Dougherty, R. C. *Analytical Chemistry* 1975, 47, 49.

236. Thomson, J. J. *Rays of Positive Electricity and Their Applications to Chemical Analysis*; Longmans: London, 1913.

237. Thulin, C. D.; Taylor, J. A.; Walsh, K. A. *Protein Science* 1996, 5(6), 1157.

238. Tiernan, T. O.; Chang, C.; Cheng, C. C. *Environmental Health Perspectives* 1980, 36, 47.

239. Trainor, T. M.; Vouros, P. *Analytical Chemistry* 1987, 59, 601.

240. Tuffin, F.; Le Coz, G.; Peresse, J. *Journal De Physique- Lettres* 1981, 42(2), L-25.

241. Tuffin, F.; Le Coz, G.; Peresse, J. *Journal of Physical Letters* 1981, 42, 25.

242. Van Orden, S. L.; Malolmcon, M. E.; Buckner, S. W. *Analytica Chimica Acta* 1991, 246, 199.

243. Visentini, J.; Kwong, E. C.; Carrier, A.; Zidarov, D.; Bertrand, M. J. *Journal of Chromatography* 1995, 712(1), 31.

244. Vuica, A. Thèse de maîtrise: Université de Montréal, 1999.

245. Walter, C. W.; Lindsay, B. G.; Smith, K. A.; Dunning, F. B. *Chemical Physics Letters* 1989, 154, 409.

246. Waring, C. A.; krastins, G. *Journal of Physical Chemistry* 1970, 74, 999.

247. Warman, J. M.; Sauer, M. C. *Journal of Chemical Physics* 1975, 62(5), 1971.

248. Wayne, R. P. *Research on Chemical Intermediates* **1994**, 20(3/4/5), 395.
249. Wilkes, J. G.; Letartre, S.; Holcomb, M.; Rafii, F.; Bertrand, M. J. *Proceedings of the 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry Allied Topics, Dallas, Texas* **1999**.
250. Yates, J. R.; McCormack, A. L.; Link, A. J.; Scieltz, D.; Eng, J.; Hays, L. *The Analyst* **1996**, 121(7), R65.
251. Yencha, A. J. *Electron Spectroscopy: Theory. Techniques and Applications, Volume 5*; C.R. Brundle et A.D. Baker: Montreal, 1984.
252. Yeung, B.; Vouros, P. *Mass Spectrometry Reviews* **1995**, 14(3), 179.
253. Yinon, J. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1977**.
254. Yinon, J. *Journal of Forensic Sciences* **1980**, 25, 401.
255. Yinon, J. *Mass Spectrometry Reviews* **1982**, 1, 257.
256. Yinon, J. *Mass Spectrometry Reviews* **1991**, 10, 179.
257. Yinon, J. *Forensic Applications of Mass Spectrometry* **1995**, Ed Boca Raton: CRC Press Inc., 215.
258. Yinon, J.; Boettger, H. G. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1972-1973**, 10, 161.
259. Yinon, J.; Fraisse, D.; Dagley, I. J. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1991**, 867.
260. Yinon, J.; Laschever, M. *Organic Mass Spectrometry* **1981**, 16(6), 264.
261. Yoshino, K.; Tanaka, Y. *Journal of Optical Society American* **1979**, 69, 159.
262. Yoshino, K.; Tanaka, Y. *Journal of Optical Society American* **1985**, 2, 1268.
263. Zhao, X.; Hintsa, E. J.; Lee, Y. T. *Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 801.

264. Zheng, W.; Rogers, S.; Oxley, J. *Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Palm Springs, California 1997*, 221.

265. Zheng, Z.; Ling, X.; Smith, K. A.; Dunning, F. B. *Journal of Chemical Physics* **1990**, 92, 285.

266. Zidarov, D.; Thibault, P.; Evans, M. J.; Bertrand, M. J. *Biomedical Environmental for Mass Spectrometry* **1990**, 19, 13.

267. Zook, D. R.; Knighton, W. B.; Grimsrud, E. P. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1991**, 104, 63.

# ANNEXE A

## Les réactions ion- molécule

Un descriptif rapide de la manière de former des ions négatifs est donné.

### 1. Les ions réactifs

Le tableau A-1 indique les principaux ions réactifs utilisés en ionisation chimique négative ainsi que la manière dont ils ont été produits.

### 2. Les différentes réactions ion-molécule

Quatre principales réactions ion-molécule sont à l'origine de la formation d'ions négatifs en NICI: les réactions de transfert de proton, les réactions de substitutions et d'additions nucléophiles, les réactions d'échange de charge.

L'échange de proton

L'échange de proton est une réaction qui est considérée comme très importante en ionisation chimique négative. Elle permet l'obtention de l'ion quasi-moléculaire (A-H)<sup>-</sup>, source primordiale de renseignements pour déterminer la structure de la molécule. Une telle réaction touche les molécules qui possèdent un proton labile, (R-COOH, R-HCH<sub>β</sub>COOR', etc.) et sont susceptibles de stabiliser la charge moins engendrée par la perte de ce proton. La tendance de la molécule en phase gazeuse de perdre un proton est caractérisée en thermochimie par son acidité.



Un composé est d'autant plus acide que son  $\Delta H_{\text{acidité}}$  est faible. Si un composé AH a une acidité inférieure à un composé TH, la réaction mettant en jeu l'échange d'un proton entre T<sup>-</sup> et AH est exothermique.



Par un choix judicieux du gaz réactif T<sup>-</sup> suivant la molécule analysée, l'exothermicité de la réaction peut être contrôlée. En effet, plus la différence d'acidité

Tableau A-1 Conditions expérimentales dans lesquelles sont obtenus les ions réactifs en HPIN

Réactifs	Gaz réactifs utilisés	Remarques
$\text{NH}_2^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{NH}_3</math></li> </ul>	
$\text{OH}^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}</math>, <math>\text{H}^-</math> réagit avec <math>\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>▪ <math>\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>, <math>\text{NH}_2^-</math> réagit avec <math>\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>▪ <math>\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3</math>, <math>\text{CH}_4</math> ou gaz aliphatiques.</li> </ul> <p>Cette méthode est la plus couramment utilisée<sup>215</sup></p>	<p>A forte pression, l'introduction d'<math>\text{H}_2\text{O}</math> entraîne des problèmes de pollution, de pompage, de solvataion (diminution de l'activité de <math>\text{OH}^-</math>)<sup>11,114</sup></p>
$\text{CH}_3\text{O}^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{CH}_3\text{ONO} (&lt;1\%) + \text{CH}_4</math></li> <li>▪ <math>\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}</math></li> </ul>	Cette méthode est la plus courante <sup>124</sup>
$\text{O}^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{O}_2</math></li> <li>▪ <math>\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2</math>, ou He pour éviter la formation <math>\text{NO}^-</math></li> </ul>	
$\text{O}_2^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{O}_2 + \text{CH}_4</math></li> <li>▪ <math>\text{N}_2\text{O}</math><sup>242</sup></li> </ul>	L'oxygène pure perturbe la durée de vie du filament, entraîne la formation d'oxyde de rhénium.
$\text{NO}^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{N}_2\text{O}</math></li> </ul>	
$\text{NO}_2^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{CH}_3\text{ONO} + \text{CH}_4</math></li> </ul>	
$\text{CN}^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}</math></li> </ul>	
$\text{F}^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{NF}_3</math><sup>238</sup>, <math>\text{CF}_4</math><sup>104</sup></li> </ul>	
$\text{Cl}^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{CHCl}_3</math>, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math><sup>235</sup>, <math>\text{CCl}_4</math>, <math>\text{CCl}_2\text{F}_2</math></li> </ul>	De l'utilisation de fréons découle la formation de radicaux très électronégatifs ( $\text{F}^*$ , $\text{Cl}^*$ ) qui sont en mesure de réagir avec les ions négatifs, et d'affaiblir la sensibilité d'ionisation <sup>169</sup>
$\text{Br}^-$	$\text{CBrF}_3$ , $\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_4\text{Br}_4$	

entre les molécules TH et AH sera grande, plus la réaction sera exothermique. Nous citerons rapidement les acidités des principaux gaz réactifs utilisés en ionisation chimique négative, et composés spécifiques susceptibles de conduire à des réactions de transfert de proton, tableaux A-2 et A-3.

Seules les réactions exothermiques ou thermoneutres ont lieu dans un contexte de spectrométrie de masse. Il est tout de même à noter que si la réaction thermoneutre est théoriquement réalisable, elle est en vérité peu efficace. La question qui vient alors à l'idée est la suivante : l'exothermicité de la réaction de transfert de proton est-elle reliée à l'efficacité de cette réaction?

L'efficacité correspond au rapport  $k_{\text{exp}} / k_{\text{ADO}}$  où  $k_{\text{exp}}$  est la constante de vitesse expérimentale, alors que la  $k_{\text{ADO}}$  est la constante théorique calculée suivant le modèle ADO, Average Dipole<sup>25,110,230</sup>. D'après des études menées sur l'échange d'un proton entre les ions réactifs  $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ , et  $\text{NH}_2^-$  et différents analytes, Bohme et al.<sup>22</sup> ont montré que l'efficacité des réactions d'échange de proton était égale à 1 dès que l'exothermicité de la réaction était supérieure à  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dans le cas où la réaction devient thermoneutre, l'efficacité de la réaction chute. Un tel comportement peut être interprété en terme de chemin réactionnel, figure A-1.

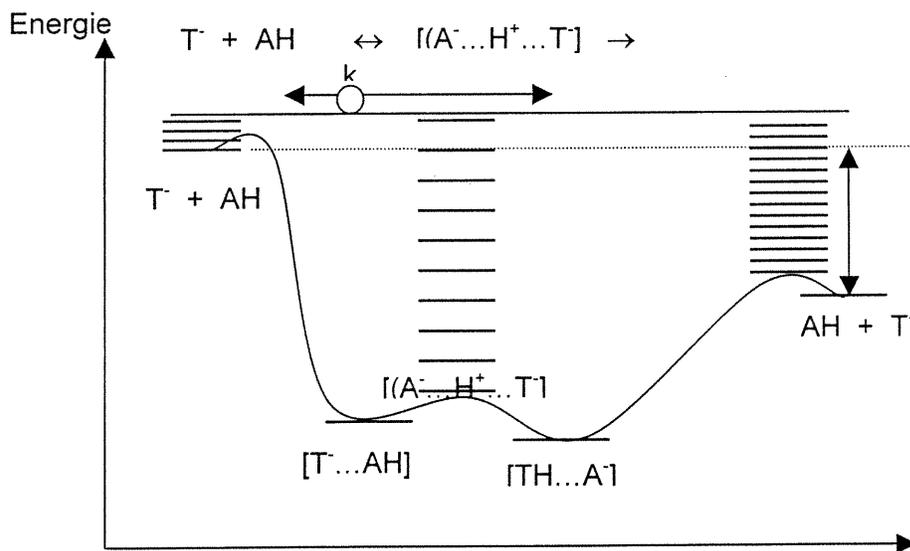


Figure A-1 Chemin réactionnel de la réaction de transfert de proton

Tableau A-2 Acidité en phase gazeuse de gaz réactifs

TH (Ions réactifs, T <sup>-</sup> )	$\Delta H_{\text{acidité}}(\text{kJ.mole}^{-1})$
NH <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	1689
H <sub>2</sub> (H <sup>-</sup> )	1675
H <sub>2</sub> O (OH <sup>-</sup> )	1636
OH <sup>-</sup> (O <sup>-</sup> )	1599
CH <sub>3</sub> OH (CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> )	1592
HCN (CN <sup>-</sup> )	1469
HCl (Cl <sup>-</sup> )	1395

Tableau A-3 Acidité de composés organiques

Composés Organiques	$\Delta H_{\text{acidité}}(\text{kJ.mole}^{-1})$
Hydrocarbures aromatiques	1675-1467
Alcynes	1594-1552
Allènes	1590-1543
Alcools	1598-1515
Phénols	1466-1371
Aldéhydes	1532-1517
Cétones	1547-1463
Acides	1457-1351
Anilines	1535-1437
Nitriles	1560-1467

T<sup>-</sup> approche la molécule AH de manière à former un état intermédiaire de type [(A<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...T)]. La barrière intrinsèque relative à la formation de cet intermédiaire ne peut être que très faible, on peut ainsi comprendre que la réaction de transfert de proton est gouvernée essentiellement par l'enthalpie de la réaction,  $\Delta H_{(i)}$ , et non pas par la formation de l'intermédiaire. Il a cependant également été mis en évidence que si l'échange de proton avait lieu avec des ions réactifs dont la charge est non localisés ou avec des réactifs dont la géométrie change au cours de la réaction<sup>13,88</sup>, l'efficacité de la réaction chutait bien que la réaction soit exothermique. Dans ce cas, l'exothermicité ne contrôle plus l'efficacité de la réaction qui est alors contrôlée par la hauteur de la barrière intrinsèque et les densités des états intermédiaires.

L'énergie excédentaire de la réaction doit se répartir sur les deux nouvelles entités formées A<sup>-</sup> et TH. Comment se réalise cette répartition de l'exothermicité de la réaction ? L'énergie excédentaire s'accumule là où se forme une nouvelle liaison, c'est-à-dire autour de la molécule TH. Les ions A<sup>-</sup> formés possèdent ainsi très peu d'énergie interne, et sont par conséquent stables. C'est pourquoi les spectres obtenus avec un gaz tampon en mesure de produire principalement ce type de réaction sont donc généralement pauvres en fragments.

Les réactions de transfert de proton ne sont pas les seules réactions possibles dans une source d'ionisation chimique haute pression.

### **Attaque nucléophile : substitution nucléophile et élimination E<sub>2</sub>**



La réaction de substitution<sup>27</sup> en phase gazeuse, avec son inversion caractéristique de configuration, correspond à la réaction de substitution nucléophile SN<sub>2</sub> en solution. La différence de réactivité suivant ces deux phases<sup>216</sup>, (absence de solvation des réactifs en phase gazeuse, les différences de profil énergétique), a comme conséquence de rendre la réaction de substitution beaucoup plus rapide en phase gazeuse qu'en solution<sup>133,216</sup>. Les constantes de vitesse peuvent ainsi varier de 10<sup>-25</sup> cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 2.1.10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> suivant la phase dans laquelle la réaction se déroule.

Les réactions d'attaques nucléophiles en phase gazeuse ont lieu seulement si elles ne sont pas en compétition avec des réactions d'échange de proton plus efficaces, les anions impliqués dans de telles réactions devront donc être faiblement basiques, et

se comporteront comme des bases de Lewis. Il est, d'autre part, à noter que si les réactions de substitution ont la nécessité d'être exothermiques, efficacité et exothermicité de la réaction ne sont pas en corrélation directe. L'efficacité des réactions de substitution est en mesure de varier grandement suivant la nature des réactifs (disponibilité spatiale de la paire d'électron, polarisabilité des molécules), la nucléophilie du gaz réactif (certaines échelles de nucléophilie des gaz réactifs ont été mises au point<sup>190</sup> :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  >  $\text{F}^-$  >  $\text{CH}_3\text{O}^-$  >  $\text{CH}_3\text{S}^-$  >>  $\text{Cl}^-$  >  $\text{CN}^-$  >  $\text{Br}^-$ ), mis en jeu<sup>189</sup>. Pourquoi?

Une dimension nouvelle apparaît lorsque l'on traite la réaction de substitution suivant le modèle suggéré par Brauman et al.<sup>12,189</sup>, figure A-2. Ce modèle a été vérifié par des calculs *ab initio* et des mesures spectroscopiques de l'état de transition<sup>68,195</sup>.

Ce modèle met en avant un chemin réactionnel caractérisé par la présence d'un double puits de potentiel. Le complexe  $[(A^{\cdot-} \dots B^+ \dots T)]$  formé au cours de la réaction présente la possibilité de se redissocier pour donner les réactifs, ou encore, de passer la barrière énergétique relatif à l'isomérisation du complexe, et de former ainsi les produits de la réaction, TB et  $A^{\cdot-}$ . La hauteur de la barrière énergétique comparée à l'énergie disponible du début de la réaction est une indication dans la manière dont la réaction va évoluer.

La hauteur de la barrière intrinsèque est en mesure d'expliquer différents résultats expérimentaux comme :

- l'efficacité de la réaction.

Plus la barrière est haute, moins la réaction est efficace.

- l'effet positif ou négatif de la température<sup>102</sup>.

Si la barrière intrinsèque est supérieure à l'état d'énergie relatif au réactifs, on note un effet positif de la température (l'efficacité augmente avec la température), car on se trouve dans une situation similaire de celle de la loi d'Arrhénius. Si la barrière intrinsèque est inférieure, on note un effet négatif de l'augmentation de température. La densité d'états alors atteinte pour les réactifs est plus grande que la densité d'états relative au complexe activé; le complexe a donc tendance à redonner les réactifs. La hauteur de la barrière intrinsèque est naturellement liée au caractère de nucléophile T<sup>-</sup> et du groupe partant de la molécule  $A^{\cdot-}$ . L'efficacité de la réaction est donc influencée par la nucléophilie de l'ion réactif, la nature du groupe partant, et la thermochimie de la réaction.

Dans les réactions d'attaque nucléophile, la réaction d'élimination ne doit pas être confondue avec la réaction substitution même si elles conduisent à la formation de mêmes ions<sup>75</sup>. Prenons le cas de la réaction du bromure de propyl avec l'ion methoxy, il est difficile à priori de savoir si l'ion Br<sup>-</sup> provient de la réaction d'élimination ou de substitution. Par l'analyse des neutre formés au cours de cette réaction, Jones et al.<sup>128</sup> ont réussi à démontrer que l'élimination était la principale voie pour obtenir l'ion Br<sup>-</sup>.

### L'échange de charge

La réaction d'échange de charge peut être décrite par l'équation suivante :



La réaction d'échange de charge n'est efficace que dans le cas d'une réaction exothermique. Dans le cas de réactions athermiques et endothermiques, l'efficacité de la réaction est très mauvaise. Dans le cas de réactions exothermiques, on constate que l'efficacité d'une réaction d'échange de charge peut varier grandement d'un composé à l'autre. Kerbarle et al.<sup>134</sup> ont ainsi constaté que le rapport entre les constantes expérimentales et calculées (modèle ADO) pour des nitrobenzènes substitués, X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub> avec X = CF<sub>3</sub>(m), NO<sub>2</sub>(m ou p), CN(p), F ou Cl(p), étaient proches de un alors qu'il tombait à des valeurs beaucoup plus faibles, inférieures à 0,4, dans le cas de l'hexafluorure de soufre, de perfluorocyclohexanes. Cette différence de comportement est une fois de plus à rapprocher de la hauteur de la barrière intrinsèque du chemin réactionnel de la réaction. Si l'efficacité de la réaction est de l'ordre de un, la barrière intrinsèque est négligeable, le cas de figure est alors similaire à celui d'une réaction de transfert de proton. La chute de l'efficacité de la réaction met en évidence la présence d'une forte barrière d'énergie qui marque le changement de géométrie entre le réactif et l'intermédiaire réactionnel.

La réaction d'échange de charge dans des conditions d'équilibre peut être utilisée pour remonter à des affinités électroniques inconnues<sup>116</sup>. L'équilibre mis en jeu est le suivant :

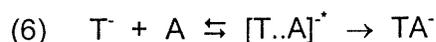


La constante d'équilibre  $K_{\text{éq}}$ , de la réaction est déterminée expérimentalement. De la constante d'équilibre, il est possible de remonter à l'enthalpie de la réaction par l'équation de Van't Hoff,  $\Delta G_{\text{T}}^0 = -RT \ln K_{\text{éq}} = \Delta H_{\text{T}}^0 - T\Delta S_{\text{T}}^0$ , où l'entropie  $\Delta S_{\text{T}}^0$  de la réaction est calculée. Cette enthalpie de réaction conduit alors à la valeur de l'affinité électronique inconnue,  $\Delta H_{\text{T}}^0 = EA(A) - EA(B)$ .

L'oxygène possède une affinité électronique plus faible que la plupart des composés organiques analysables par capture d'électron en spectrométrie de masse, ECMS. Elle est de 0,44 eV. D'un point de vue strictement thermodynamique, l'ion  $O_2^{\cdot-}$  est en mesure d'ioniser facilement un certain nombre de composés par échange de charge. Cependant, cette réaction d'échange de charge n'a lieu que dans des conditions expérimentales très particulières que nous évoquerons plus tard.

### Réaction d'association

Les réactions d'association sont des réactions qui ont lieu aussi bien en mode positif qu'en mode négatif.



L'ion  $T^-$  attaque la molécule polaire A de manière à former un intermédiaire réactionnel. L'intermédiaire est alors en mesure d'être stabilisé par collisions avec un troisième corps ou encore se redissocier pour donner les réactifs de départ. La réaction d'association est caractérisée par une cinétique d'ordre trois, que l'on peut assimiler à une réaction de pseudo premier ordre si l'on considère que  $T^-$  et N sont en concentration suffisamment élevée (0,1 à 1 Torr).

L'acidité des composés, l'affinité électronique, l'énergie des liaisons sont des facteurs importants dans la réalisation de la réaction d'association. Si la différence d'affinité électronique ou d'acidité des deux réactifs de départ est très grande, la réaction d'association ne pourra avoir lieu, et le complexe formé conduira à une réaction de transfert de proton ou encore d'échange de charge.

Plusieurs types de molécules sont en mesure de donner ce genre de réactions. Nous citerons d'abord le cas de réaction de solvatation trouve donc des complexes de types  $TA^-$  avec des ions réactifs comme  $Cl^-$ ,  $O_2^{\cdot-}$ . Ils sont de faibles acodoté et sont par conséquent capables de former des complexes stables par une liaison hydrogène. Si l'anion  $Cl^-$  est en mesure de former des complexes stables avec des molécules comme

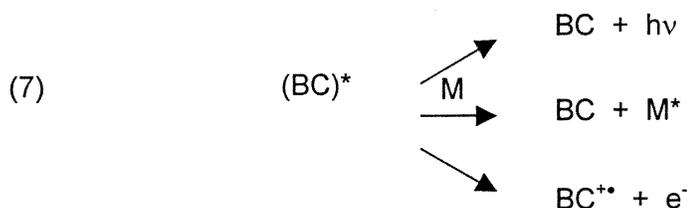
les phénols, les amines, les amides, les sucres, les amines et amides <sup>51</sup>, ou encore des contaminants environnementaux <sup>192</sup>, il est dans l'incapacité de former ces complexes par réactions avec des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.

### 3. Les réactions électron- molécule

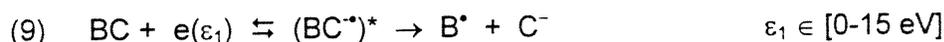
L'interaction entre un électron et un analyte BC peut amener, suivant la nature de BC et les conditions énergétiques des collisions, à différentes situations :

- une collision non résonante et élastique qui ne présente aucun intérêt pour la formation des ions négatifs
- une collision inélastique. Il y a alors formation d'une espèce excitée (BC)\*.

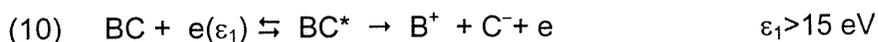
L'espèce excitée (BC)\* peut revenir dans son état fondamental, par radiation ou par collision inélastique, on encore, si l'énergie communiquée au cours de la collision a été suffisante, éjecter un électron et former ainsi un ion positif.



Il est également possible que la collision d'un électron avec un analyte conduise à une entité excitée (BC<sup>-</sup>)\*. Dépendant des caractéristiques de la collision électron-molécule, le complexe excité (BC<sup>-</sup>)\* a plusieurs voies d'évolution possible. Le complexe excité (BC<sup>-</sup>)\* présente donc la possibilité de pouvoir redonner la molécule BC, nous parlons ainsi de réaction d'autodétachement. Il peut également produire l'ion stable BC<sup>-</sup> par réaction de capture électronique résonante. Le terme de résonant est ici utilisé, car aucun électron n'est libéré pour transporter l'excédent d'énergie de la réaction, l'excédent d'énergie interne reste contenu dans la molécule ionisée, et peut éventuellement être dispersé par collisions. Le complexe (BC<sup>-</sup>)\* peut, en outre, se dissocier pour former un fragment B<sup>-</sup> et donner lieu ainsi à une réaction de capture électronique dissociative. L'énergie cinétique  $\varepsilon_1$  incidente de l'électron ainsi que la nature de la molécule gouvernent l'orientation des réactions.



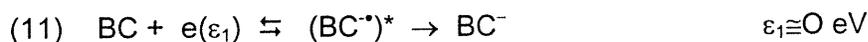
Si l'électron incident possède une énergie cinétique suffisante, s'associe à BC de façon non résonante, le complexe excité  $BC^*$  est en mesure d'évoluer pour donner lieu à la formation d'une paire d'ions.



Le temps de vie des ions négatifs formés est en mesure de varier de 1 ps et moins, à 1ms et plus. Nous noterons ici qu'un temps de vie d'au moins  $10^{-6}$ s est nécessaire pour pouvoir être compatible à une analyse par spectrométrie de masse.

Les paragraphes suivants utilisent les courbes de potentiel d'une molécule simple dans son état fondamental et de l'anion correspondant, pour tenter de donner une compréhension plus claire des réactions de capture électronique et de la distribution en énergie interne des produits formés<sup>79,107</sup>.

#### La capture électronique résonante



Le mécanisme de capture électronique résonante est un des procédés analytiques les plus recherchés car il conduit à la formation de l'ion moléculaire. L'efficacité de la capture électronique résonante est fortement dépendante de l'énergie cinétique des électrons, et atteint un maximum pour une énergie thermique. Il est donc important de pouvoir déterminer la proportion d'électron d'énergie cinétique proche de zéro dans la source<sup>123</sup>.

Avant d'explicitier plus en détail l'étude des réactions conduisant à la formation d'ions moléculaires négatifs, la notion d'affinité électronique EA doit être clairement définie. Elle est représentée par la différence d'énergie entre le niveau fondamental de la molécule BC et le niveau fondamental du radical anion  $BC^{\bullet}$ . Du point de vue thermochimique, l'affinité électronique est définie comme l'énergie nécessaire à éjecter un électron de l'anion  $BC^{\bullet}$ .



Dans le cas de capture électronique résonante, nous devons évoquer différentes situations : la première où l'affinité électronique est positive et la deuxième où elle est négative.

Pour une affinité électronique négative, différents cas se distinguent suivant les positions relatives des courbes de potentiel de BC et  $BC^{\bullet}$ . Si la courbe de potentiel de  $BC^{\bullet}$  coupe la zone de transition de Franck Condon, le principe de Franck Condon est applicable, figure II-2 (a). L'interaction entre l'électron et BC amène alors à un état intermédiaire excité,  $(BC^{\bullet})^*$  dont la durée de vie est inférieure à une vibration. L'ion  $BC^{\bullet}$  a dans ce cas une durée de vie très brève, et redonne par conséquent la molécule BC par auto-détachement ou encore, si l'énergie interne de l'ion moléculaire est suffisamment grande, il peut se dissocier. Il est à noter que le temps de vie de ces anions est trop court, (très inférieur à  $10^{-6}$ s), pour qu'ils puissent être observés en spectrométrie de masse.

Maintenant, si la courbe de potentiel ne coupe pas la zone de Franck Condon, l'intermédiaire  $(BC^{\bullet})^*$  est en mesure de vibrer et de répartir l'énergie interne emmagasinée au cours de l'ionisation sur toute la molécule. Il n'en reste pas moins vrai que l'ion  $(BC^{\bullet})^*$ , pour une affinité électronique négative, a un temps de vie très court et redonne par conséquent la molécule BC. La probabilité que  $(BC^{\bullet})^*$  soit stabilisé par collisions, aux pressions utilisées en ionisation chimique, reste très faible.

Dans le cas de la figure A-3(b), l'affinité électronique de la molécule BC est supérieure à zéro. De même que précédemment, la courbe de potentiel de  $(BC^{\bullet})$  peut se positionner à droite ou au niveau de la zone de transition de Franck Condon. Si la courbe de potentiel coupe cette zone, nous nous retrouvons dans la situation évoquée ci-dessus, similaire de la figure A-3 (a). Si la courbe de potentiel ne coupe pas cette zone, figure A-3 (b), la transition conduisant à l'état excité  $(BC^{\bullet})$  diffère d'une transition de Franck Condon. Les approximations de Born-Oppheimer ne sont plus respectées et les atomes de la molécule BC sont alors en mesure de bouger.

La conséquence directe du mouvement des atomes est la possibilité de relaxation du complexe excité  $(BC^{\bullet})^*$ . L'énergie excédentaire de l'anion peut alors se répartir sur tous les oscillateurs vibrationnels de la molécule. L'interaction entre la molécule BC et l'électron thermique est alors suffisamment long et le temps de vie de l'anion augmente. D'autre part, si le temps de vie de l'anion augmente, la probabilité de stabiliser l'anion par collision augmente également. De tels ions sont alors détectables par spectrométrie de masse car ils ont un temps de vie supérieur à une micro-seconde. Le temps de vie de l'anion est relié: à l'affinité électronique de la molécule, ainsi qu'à la

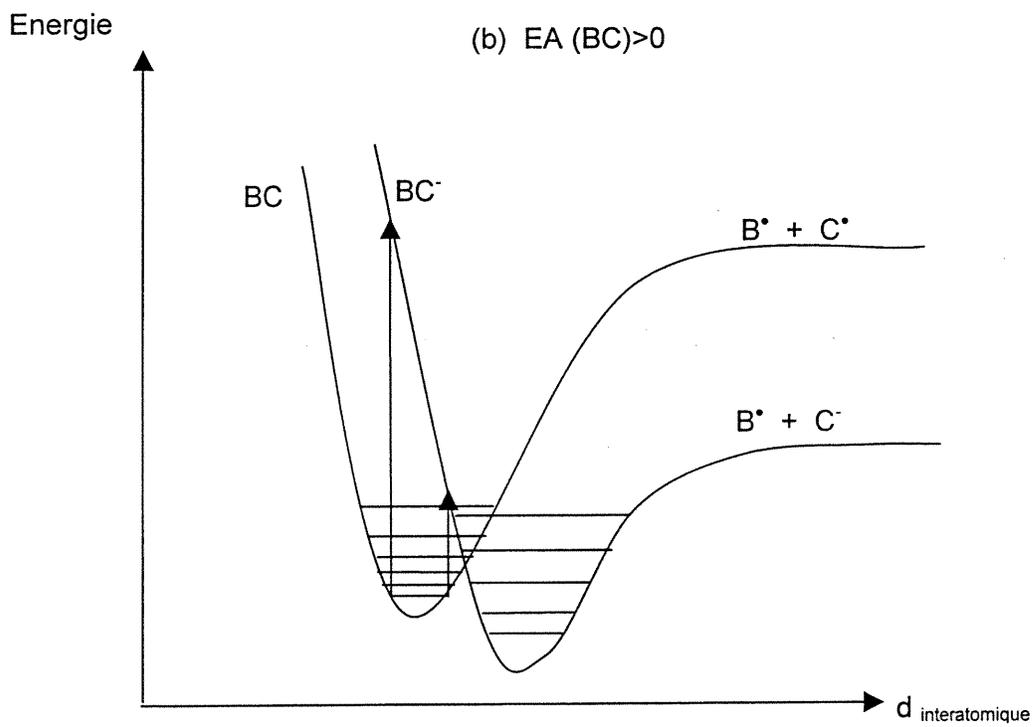
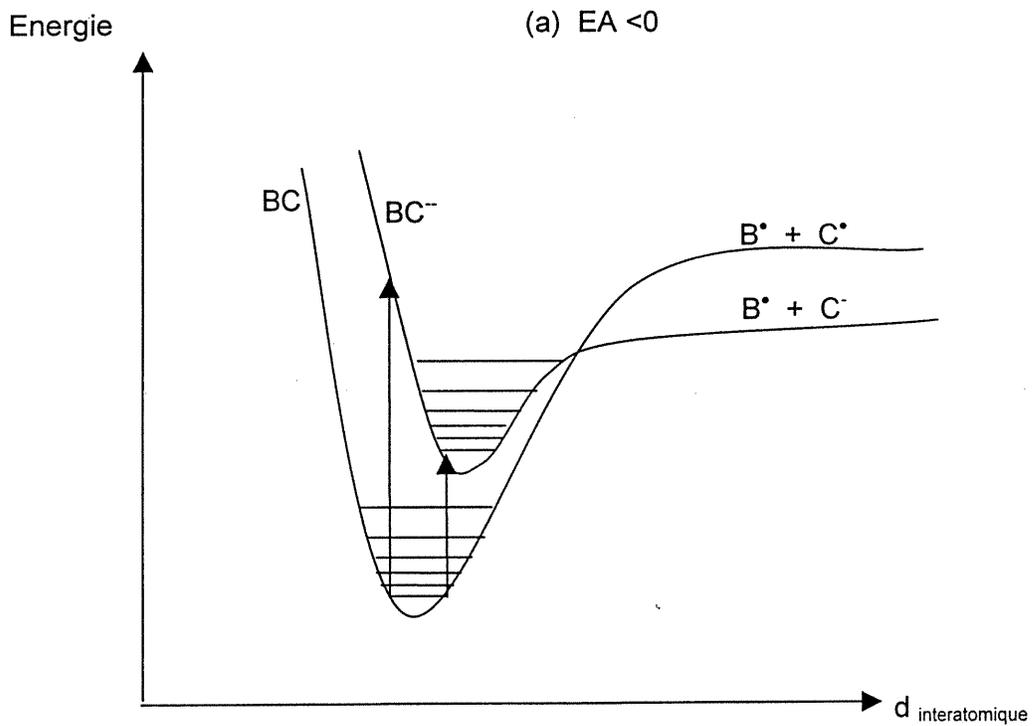


Figure A-2 La capture électronique résonante (a).  $EA < 0$ , (b).  $EA > 0$

nature même de la molécule, degré de liberté, nature des substituants. Le tableau A-4 donne quelques exemples de temps de vie de différentes molécules et indique parallèlement leur affinité électronique.

Tableau A-4 Temps de vie et affinité électronique d'anions moléculaires

Molécules	Temps de vie <sup>59</sup>	Affinité électronique <sup>53,57</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	40.10 <sup>-6</sup> s	1+/-0.06 eV
Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> , ortho	18.10 <sup>-6</sup> s	1.32 eV
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1-0,2.10 <sup>-12</sup> s	-0.73 eV
O <sub>2</sub> (X <sup>2</sup> Π <sub>g</sub> v'=4)	2.10 <sup>-12</sup> s	0.44 eV

Les ions qui ont un long temps de vie, supérieur à une micro-seconde, ont une affinité électronique positive. Il s'agit généralement de systèmes conjugués qui possèdent un groupement attracteur d'électron, dont la caractéristique est de pouvoir stabiliser la charge moins de l'ion négatif par résonance, on encore grâce à la présence des groupements attracteurs. Si le composé ne possède pas une affinité électronique positive, il y a possibilité de le dériver, de manière à obtenir un composé possédant lui, une affinité électronique positive<sup>239</sup>. Il est à noter que les composés, dont l'affinité électronique est supérieure à 0,5 eV, sont en mesure de produire un bon signal.

D'autre part, plus le degré de liberté d'une molécule est important, plus elle est en mesure de pouvoir répartir l'énergie en excès de la réaction d'ionisation sur l'ensemble de ses oscillateurs. Des corrélations entre le temps de vie et les degrés de liberté de la molécule sont en mesure d'être établies expérimentalement pour différentes familles de composés, mais restent spécifiques à la famille de composés envisagés<sup>149</sup>. Prenons l'exemple de la famille de composés de type C<sub>n</sub>F<sub>m</sub><sup>214</sup>, le temps de vie de l'anion, t<sub>a</sub>, est fonction du nombre de degrés de liberté, N, de la molécule envisagée : t<sub>a</sub> (μs) = 5 exp(0,06N).

Plus le nombre de degrés de liberté de la molécule est important, plus l'énergie vibrationnelle de la molécule est en mesure de se répartir sur un grand nombre d'oscillateurs, plus l'anion est stable.

Les constantes de vitesse des réactions de capture électronique résonante ont des valeurs moyennes de 10<sup>-7</sup>-10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles qui concernent des réactions ion-molécule, comme les transferts de proton, les substitutions nucléophiles, les transferts de charge, etc.-, qui varient de 10<sup>-9</sup> à

$10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'explication de ce phénomène réside dans le fait que les électrons, responsables de la capture électronique, ont une mobilité beaucoup plus grande que les ions, responsables eux des réactions ion-molécule<sup>107</sup>. Il est à noter que les constantes de vitesse n'ont pas forcément de rapport direct avec l'affinité électronique du produit envisagé<sup>141</sup>. Le moment dipolaire et la polarisabilité de la molécule BC n'ont pas de rôle déterminant et clair sur la constante de vitesse de la capture électronique<sup>150</sup>.

### La capture d'électron dissociative

La capture électronique dissociative entraîne la rupture d'une liaison et donc la formation de  $B^*$  et  $C^-$ . Elle est réalisée avec des électrons d'énergie cinétique pouvant varier de 0 à 15 eV, figure A-4.

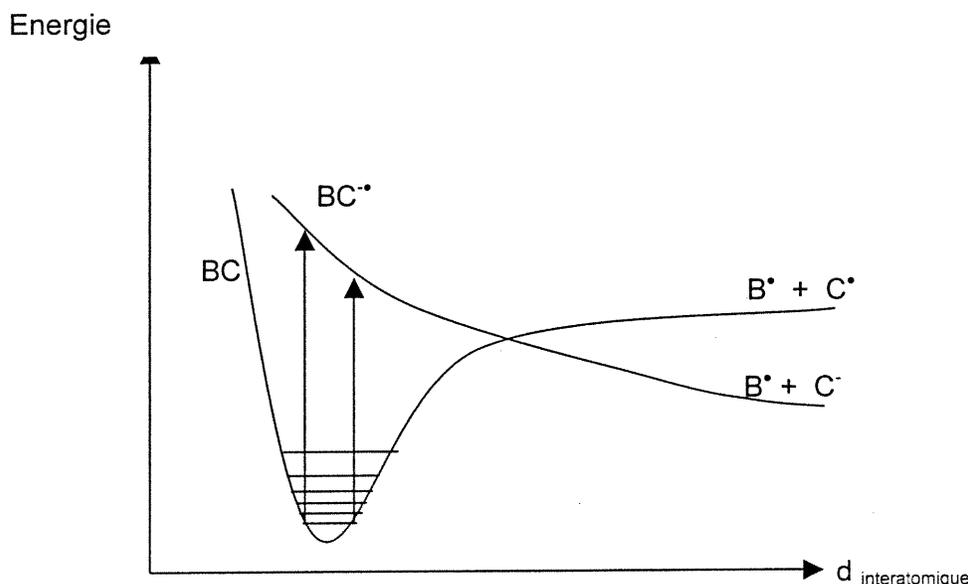
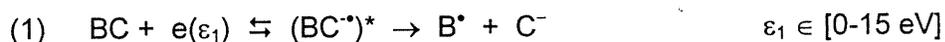


Figure A-3 Courbes de potentiel de la capture d'électron dissociative

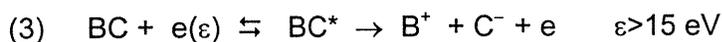
La formation de  $(BC^{*\cdot})^*$  est rapidement suivie de la dissociation de la molécule. L'énergie excédentaire du niveau de dissociation<sup>28</sup> est répartie en grande majorité en énergie interne et en en énergie cinétique entre les deux entités  $B^*$  et  $C^-$ . Dans ce cas, l'énergie d'apparition de  $C^-$ , AE, peut être définie de la manière suivante :

$$(2) \quad AE(C^-) = D(B-C) - EA(C) + \Sigma E$$

La somme des énergies cinétique et électronique des fragments formés peut varier de 0 à la différence  $D(B-C)-EA(C)$ . Parce que la capture électronique dissociative est un phénomène résonant, la section efficace de la réaction dépend de l'énergie cinétique des électrons<sup>61</sup>. La section efficace maximum varie d'un composé à l'autre<sup>37</sup>.

Nous noterons ici qu'un certain nombre de composés, chlorés, phosphatés, fluorés se dissocient pour des énergies en électrons incidents relativement faibles (0-2eV)<sup>127,149</sup>. L'énergie des électrons n'est pas suffisante pour casser la liaison mise en jeu dans la fragmentation. La forte affinité électronique de l'ion fragment formé permet d'expliquer ce phénomène et d'amener à la formation d'ions fragments pour des faibles énergies d'électrons incidents.

#### **Formation de paire d'ions**



La réaction de paire d'ions entraîne la formation d'un ion positif et d'un ion négatif<sup>37</sup>. Elle est issue de l'excitation d'une molécule BC par un électron suffisamment énergétique pour entraîner la dissociation du complexe  $BC^*$  en  $B^+$  et  $C^-$ . Il est à noter que ce processus n'est pas un processus résonant car l'électron est en mesure d'évacuer l'énergie excédentaire de la réaction, figure A-5.

L'énergie cinétique de l'électron qui conduit à l'excitation de la molécule doit être généralement supérieure à 10-15 eV. La formation de paire d'ions n'est pas envisageable en dessous d'un certain seuil d'énergie que l'on rapproche de l'énergie d'apparition de  $B^+$  ou  $C^-$ ,  $AE(C^-)$ ,  $AE(B^+)$ . Si l'électron initial ne possède pas l'énergie minimum, la réaction ne peut avoir lieu.

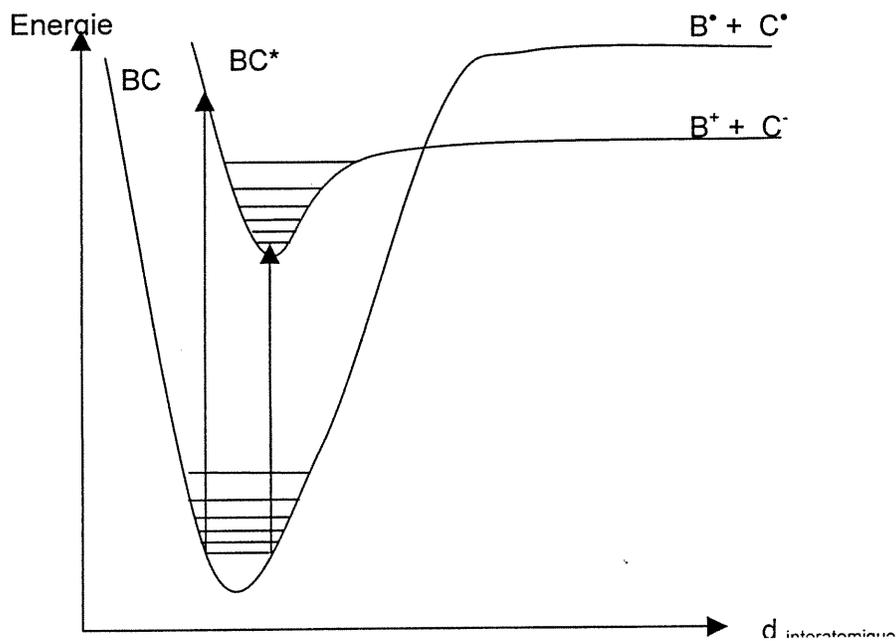


Figure A-4 Formation de paire d'ions

Les produits issus de la réaction sont en mesure de contenir une certaine énergie interne et cinétique. La section efficace d'une telle réaction est d'autre part proportionnelle à l'énergie de l'électron pour une gamme d'énergie de 10 à 45 eV<sup>79</sup>. Ce type de réaction n'est pas particulièrement important en ionisation chimique où la pression du gaz tampon est suffisamment élevée pour limiter la quantité d'électrons d'énergie supérieure à 15 eV.

L'étude de telles réactions est en mesure de donner des informations sur les valeurs des énergies de dissociation ainsi que sur les affinités électroniques des composés étudiés.

Les principaux procédés de formation d'ions négatifs, dont l'origine repose sur une interaction électron-molécule, sont des procédés résonants. Il en découle par conséquent, que la réaction est à son maximum d'efficacité pour des valeurs précises d'énergie cinétique d'électron qui peuvent varier suivant la molécule envisagée. Tous les paramètres expérimentaux, en mesure de modifier la distribution en énergie cinétique dans le volume d'ionisation de l'instrument utilisé, offrent la possibilité de changer drastiquement l'allure générale du spectre de masse. Nous aborderons cet

aspect de l'ionisation chimique négative dans un futur paragraphe, et tenterons de mettre en évidence les influences des différents paramètres expérimentaux, comme la température, la pression, l'état de la source, sur le spectre de masse.

La formation des ions négatifs peut également provenir de réactions ion-molécule issues de la collision entre les ions du gaz réactif, d'impuretés présentes et des analytes. La forte pression qui règne dans la source permet d'augmenter le temps de résidence des ions réactifs et analyte, et par conséquent d'améliorer l'efficacité de la réaction ion-molécule.

L'étude de ces réactions ion-molécule a permis de décortiquer la cinétique en phase gazeuse de ces réactions, de définir et classifier les composés suivant certaines de leurs propriétés intrinsèques comme l'acidité, l'affinité électroniques.

# ANNEXE B

Nous avons fait deux types de mesure du vide. La première est le vide dans l'enceinte d'ionisation par l'intermédiaire de la jauge d'ionisation de l'instrument. Nous avons voulu également connaître le régime de pression à l'intérieur du volume d'ionisation lorsque gaz tampon et gaz de décharge étaient introduits.

Nous avons, dans un premier temps, essayé d'estimer cette pression par la formule classique du débit massique en régime stationnaire : ce qui pénètre dans une enceinte est égal au débit massique qui ressort de cette même enceinte<sup>50</sup>, figure B-1.

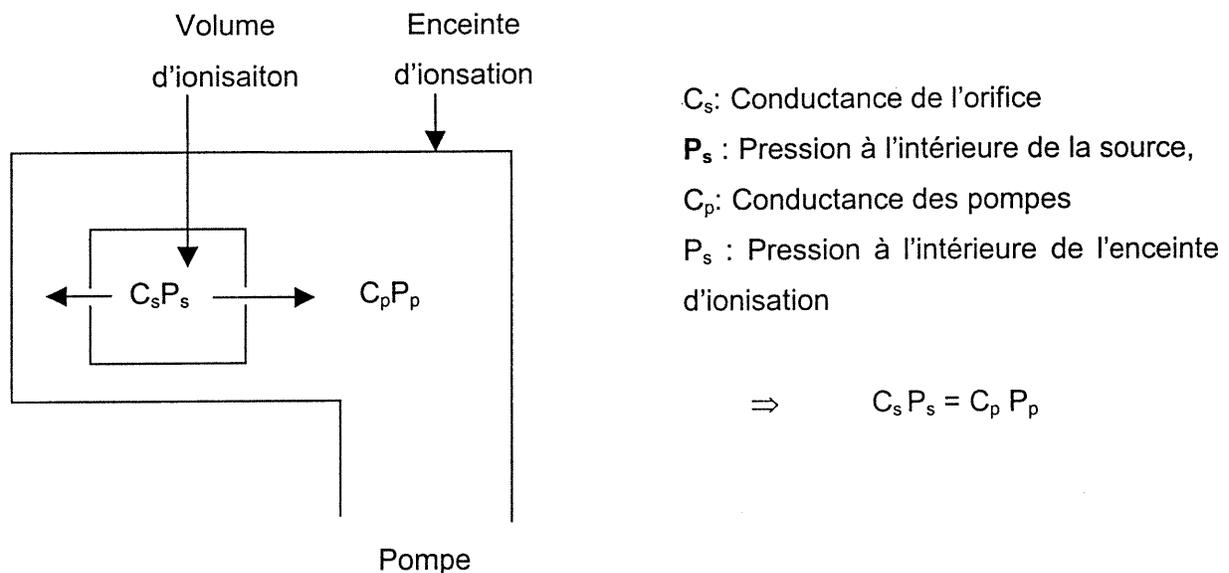


Figure B-1 Représentation de l'enceinte d'ionisation

Dans notre cas, nous cherchons à évaluer la pression  $P_s$ . Nous connaissons la pression  $P_p$  et  $C_p$ , reste le problème de calculer  $C_s$ . Ce calcul est en fait très complexe car nous ne pouvons approximer le type de régime de débit qui existe au niveau des deux orifices de la source, l'orifice de la fente de sortie de la source et orifice par lequel pénètre le jet supersonique à l'intérieur du volume d'ionisation. Si nous ne pouvons déterminer le régime de débit de la source, il nous est par conséquent impossible de déterminer la conductance de la source, et donc la pression à l'intérieur de celle-ci. Il est en effet très difficile de savoir si le jet supersonique empêche le gaz tampon de s'écouler ou non par cet orifice.

Nous avons donc eu recours à un montage expérimental nous permettant de mesurer la pression à l'intérieur du volume d'ionisation par l'intermédiaire d'une jauge Pirani, figure B-2. La configuration de la source est telle qu'une fente C1 est utilisée comme fente de sortie, que la canne d'introduction des solides ferme le volume d'ionisation. Cette canne est modifiée de manière à pouvoir à son extrémité pouvoir brancher une jauge Pirani.

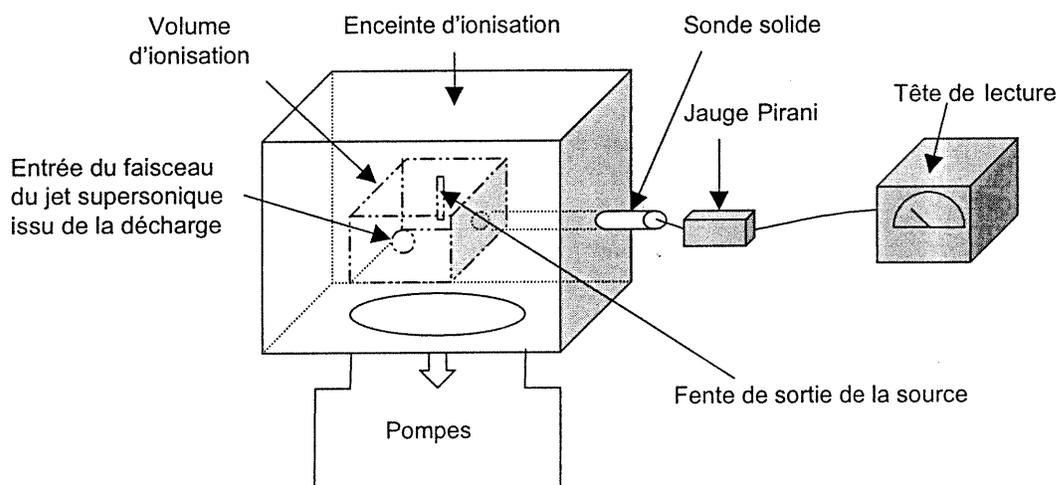


Figure B-2 Montage qui permet de mesurer la pression dans le volume d'ionisation

Pour mesurer la pression à l'intérieur du volume, nous avons eu recours toujours au même protocole. Le gaz tampon est introduit dans le volume d'ionisation jusqu'à ce que l'abondance absolue de l'ion moléculaire soit maximum. Une fois que l'abondance maximum de l'ion moléculaire est atteinte, nous mesurons la pression en veillant à ce que l'équilibre de la pression dans le volume d'ionisation et la canne d'introduction des solides soit établie. La pression varie alors suivant le couple gaz de décharge- gaz tampon choisi entre 0,1 et 0,3 mbar.