

2m11.2904.3

Université de Montréal

Le Bombardement par Atomes Métastables comme Ionisation Sélective pour le Couplage
Chromatographie Gaseuze-Spectrométrie de Masse.

par

Andreea Vuica

Département de chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en chimie

Janvier 2001

© Andreea Vuica, 2001



QD

3

154

2001

N. 039

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Le Bombardement par Atomes Métastables comme Ionisation Sélective pour le Couplage
Chromatographie Gaseuze-Spectrométrie de Masse.

Présenté par

Andreea Vuica

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Michel Lafleur

Président rapporteur

Michel Bertrand

Directeur de recherche

Karen Waldron

Membre du jury

Mémoire accepté le : _____

SOMMAIRE

Le couplage de la chromatographie gazeuse (GC) avec la spectrométrie de masse (MS) représente de nos jours une des approches analytiques les plus utilisées pour la caractérisation des échantillons volatilisables. La chromatographie permet une séparation des composantes de l'échantillon et une identification préliminaire par les temps de rétention alors que le spectromètre de masse permet une élucidation certaine de la structure moléculaire ainsi qu'une quantification de l'ordre du picogramme.

La technique d'ionisation communément utilisée dans les laboratoires est l'ionisation électronique à 70 eV. Cette efficace méthode utilisée en spectrométrie de masse depuis une soixantaine d'années, et couplée à la chromatographie gazeuse depuis une trentaine d'années, possède toutefois quelques faiblesses.

D'abord, l'énergie transférée étant de beaucoup supérieure aux potentiels d'ionisation de la plupart des molécules organiques, les spectres de masse présentent généralement un ion moléculaire de faible intensité relative ce qui rend l'élucidation de la structure difficile. L'identification devient encore plus ardue s'il y a présence d'ions interférents provenant de l'ionisation de l'écoulement de la phase stationnaire. En effet, l'ionisation électronique ne présente aucune sélectivité d'ionisation envers l'analyte. Le signal de fond devient gênant rendant difficile l'intégration de l'aire du pic chromatographique. Les limites de détection sont donc élevées puisque le rapport signal de l'analyte sur le bruit (S/N) devient plus faible. Une source d'ionisation à caractère sélectif serait donc souhaitée.

Une nouvelle source d'ionisation appelée MAB (Metastable Atom Bombardment) a été mise au point dans notre laboratoire. Le principe de son fonctionnement est basé sur l'ionisation Penning. L'ionisation se faisant par des collisions avec des atomes de gaz rares ou d'azote à l'état métastable, l'énergie transférée à la molécule d'analyte sera quantique et sur un domaine de 8 à 20 eV dépendamment du gaz sélectionné. Pour l'analyse d'un analyte donné, en choisissant le gaz approprié la fragmentation sera limitée. Par ailleurs, en choisissant

un gaz ionisant d'énergie inférieure à l'énergie d'ionisation des molécules formant la phase stationnaire, les problèmes d'interférence ainsi que de l'augmentation du signal de fond devraient être minimisés.

Afin de vérifier ces attentes, des études comparatives utilisant les couplages GC-MAB-MS et GC-EI-MS ont été effectuées. Mais avant tout, quelques paramètres de ces couplages ont dû être étudiés afin de permettre une optimisation adéquate de l'instrumentation.

D'abord la meilleure position du capillaire dans la source d'ionisation a dû être déterminée afin de permettre une ionisation d'intensité maximale. Par la suite, l'étude de l'effet de la température de la source sur la fragmentation a démontré l'importance de maintenir la température constante durant les analyses. Enfin, la pression en tête de colonne s'est avérée être importante à régler. En effet, une augmentation du débit du gaz vecteur diminue l'intensité absolue du signal avec un effet plus ou moins important dépendamment du gaz de décharge employé. Il y aura donc un compromis à faire entre l'intensité du signal, la résolution chromatographique et le temps d'analyse.

Par ailleurs, il a été démontré que l'ionisation est sélective à l'analyte par rapport à l'écoulement de la phase stationnaire. La ligne de base du chromatogramme est beaucoup moins élevée qu'avec l'ionisation électronique et les ions étrangers sont présents à de très faibles intensités sur les spectres de masse.

Enfin, des tests de la reproductibilité de l'intensité du signal produit par GC-MAB-MS pendant une même journée et sur des journées consécutives ont donné des résultats en termes d'écarts-types relatifs inférieurs à 10%.

Les analyses dans le présent travail portèrent sur trois types de composés: les hydrocarbures aliphatiques saturés, les biphényles polychlorés (BPC) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Des analyses de type qualitatif et quantitatif furent effectuées.

D'abord au niveau qualitatif, les analyses de ces divers composés ont démontré que l'identification par l'ionisation MAB est facilitée comparativement à l'ionisation électronique. Par exemple, pour les hydrocarbures aliphatiques saturés,

en utilisant le krypton ou l'azote, l'ion moléculaire représente le pic de base sur le spectre de masse alors qu'il est très faible en EI à 70 eV. De plus la fragmentation est facilement contrôlable puisqu'il ne suffit que de changer de gaz ionisant. Il est possible alors d'obtenir une ionisation "dure" telle celle obtenue en EI, en travaillant avec l'hélium et le néon puis une "douce" avec le krypton et l'azote. De plus, en utilisant ces deux derniers gaz, il y a très peu d'ions étrangers (provenant de l'écoulement de la phase stationnaire) sur le spectre de masse qui pourrait nuire à l'élucidation stucturelle.

Enfin, pour les analyses d'ordre quantitatif que ce soit en balayages répétitifs ou à ion présélectionné, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir des limites de détection similaires et mêmes meilleures avec l'ionisation MAB. Dans le premier type de balayage, les limites de détection sont deux fois meilleures en EI pour les BPC alors que pour les PAH, MAB offre de meilleurs résultats d'un facteur deux. Dans le second mode de balayage, on obtient des limites de détection huit fois meilleures en MAB pour les BPC (avec une détection de 0,65 pg pour S/N=3) et 2 fois meilleures pour les PAH (avec une détection de 0,16 pg pour S/N=3). La raison principale raison étant la réduction du signal de fond

Pour conclure, le caractère de sélectivité d'ionisation ainsi que le contrôle de la fragmentation accompagné d'une reproductibilité adéquate démontrent l'excellent potentiel analytique de la source MAB. Bref, le présent travail vient de prouver que la source MAB utilisée dans le couplage GC-MS est une technique d'ionisation de choix et peut être des plus compétitives aujourd'hui pour les analyses d'échantillons organiques.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	i
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xvi
LISTE DES CONSTANTES ET SYMBOLES	xvii
REMERCIEMENTS.....	xviii
DÉDICACE.....	xix
CHAPITRE 1	
INTRODUCTION.....	1
1.1 Nécessité du couplage GC-MS.....	1
1.2 La problématique	2
1.3 La solution	2

CHAPITRE 2

LE COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE GASEUZE-SPECTROMÉTRIE DE

MASSE.....4

2.1 L'instrumentation.....4

2.1.1 La chromatographie gazeuse (capillaire).....4

2.1.2 La source à ionisation électronique (EI).....6

2.1.2.1 Fonctionnement de la source d'ionisation électronique6

2.1.2.2 Principe de l'ionisation électronique (EI).....8

2.1.2.3 L'ionisation électronique à 70 eV9

2.1.2.4 L'ionisation électronique "low eV"10

2.1.3 Les analyseurs de masse10

2.1.3.1 Le champ électrique.....11

2.1.3.2. Le champ magnétique.....12

2.2 Balayages13

2.2.1 Balayage répétitif.....13

2.2.2 Balayages à ions présélectionnés14

2.3 Analyses chimiques14

2.3.1 Analyses qualitatives.....15

2.3.1.1 Balayages utilisés en analyses qualitatives16

2.3.2 Analyses Quantitatives16

2.3.2.1 Balayages utilisés en analyses quantitatives17

2.4 Interférences17

2.4.1 Coélution des produits.....17

2.4.2 L'écoulement de la phase stationnaire18

2.4.3 Les molécules de l'air18

CHAPITRE 3

LA SOURCE D'IONISATION PAR BOMBARDEMENT D'ATOMES

MÉTASTABLES (MAB).....19

3.1 Fonctionnement de la source MAB.....19

3.2 Principe de l'ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB).....	20
3.3 Contrôle de la fragmentation et sélectivité de l'ionisation.....	24

CHAPITRE 4

PARTIE EXPÉRIMENTALE	26
4.1 Source d'ionisation MAB.....	26
4.1.1 Paramètres instrumentaux.....	26
4.1.2 Calibration des masses avec la source MAB	27
4.2 Source à ionisation électronique	29
4.2.1 Paramètres instrumentaux.....	29
4.2.2 Calibration	30
4.3 Chromatographie gazeuse.....	30
4.3.1 Le chromatographe gazeux	30
4.3.2 La phase mobile	31
4.3.3 Séparations et programmations chromatographiques	31
4.3.4 L'interface.....	32
4.4 Le spectromètre de masse	32
4.4.2 Focalisation du faisceau d'ions.....	34
4.5 Balayages	34
4.5.1 Balayage répétitif.....	34
4.5.2 Balayage à ions présélectionnés.....	35
4.6 Les expériences GC-MS	36
4.6.1 Droites d'étalonnage	36
4.6.2 Les analytes	36

CHAPITRE 5

ÉTUDE ET OPTIMISATION DES PARAMÈTRES GC-MS	37
5.1 Introduction	37
5.1.1 Position du capillaire dans la source	37
5.1.2 Débit du gaz vecteur.....	38

5.1.3 L'écoulement de la phase stationnaire	41
5.1.4 Effet de la température de la source d'ionisation	47
5.1.5 La reproductibilité.....	49
5.1.5.1 Reproductibilité dans une même journée	49
5.1.5.2 Reproductibilité sur plusieurs journées.....	51
5.2 Conclusion.....	53

CHAPITRE 6

ANALYSE D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SATURÉS.....	54
6.1 Introduction	54
6.2 But de l'analyse d'hydrocarbures aliphatiques saturés par GC-MAB-MS.....	56
6.3 Choix du gaz ionisant.....	56
6.3 L'ion moléculaire.....	57
6.3.1 L'intensité relative.....	57
6.3.2 Contribution de l'ion moléculaire sur le courant ionique total (TIC).....	62
6.3.3 L'intensité absolue de l'ion moléculaire.....	63
6.4 Analyse d'un mélange d'hydrocarbures C-18 à C-30 par MAB Ar*	64
6.4.1 Comparaison des spectres de masse du tétracosane.....	65
6.4.1.1 Élimination des ions $M^+ - 1H$ ET $M^+ - 2H$	67
6.4.2 L'ion moléculaire.....	67
6.4.2.1 L'intensité relative.....	67
6.4.2.2 Contribution de l'ion moléculaire au courant ionique total.....	67
6.4.2.3 L'intensité absolue de l'ion moléculaire.....	68
6.5 L'intensité absolue du courant ionique total.....	69
6.6 Reproductibilité en balayages répétitifs.....	69
6.7 Limites de détection en balayages à ions présélectionnés	70
6.8 Conclusion.....	71

CHAPITRE 7

ANALYSE DES BIPHÉNYLES POLYCHLORÉS (BPC)	73
7.1 Introduction	73
7.2 But de l'analyse des BPC par GC-MAB-MS	75
7.3 Analyse de BPC par l'ionisation électronique	76
7.4 Analyse de BPC par l'ionisation MAB	78
7.4.1 Choix du gaz ionisant en MAB.....	78
7.4.2 L'intensité absolue du courant ionique total.....	81
7.4.3 Reproductibilité en balayages répétitifs.....	81
7.4.4 L'ion moléculaire.....	83
7.4.5 Détection de petites quantités de BPC en balayages répétitifs et évaluation des limites de détection.....	85
7.4.6 Conclusion de l'analyse des BPC en balayages répétitifs.....	88
7.5 Analyse des BPC en utilisant un balayage à ions présélectionnés	88
7.5.1 Reproductibilité en mode à ions présélectionnés	89
7.5.2 L'intensité en mode à ions présélectionnés.....	90
7.5.3 Évaluation des limites de détection de BPC en mode à ions présélectionnés	91
7.5.4 Conclusion de l'analyse en mode à ions présélectionnés	92

CHAPITRE 8

ANALYSE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	93
8.1 Introduction	93
8.2 But de l'analyse GC-MAB-MS	94
8.3 Ionisation électronique	96
8.4 Ionisation avec la source MAB	99
8.4.1 Choix du gaz ionisant.....	99
8.5 Élimination des ions $M^{+}-1H$ et $M^{+}-2H$	102
8.6 Détection de petites quantités de PAH en balayages répétitifs et évaluation des limites de détection	105

8.7 Analyse par balayage à ions présélectionnés.....	107
8.7.1 Évaluation des limites de détection en balayages à ion présélectionné.....	108
8.8 Conclusion.....	109
CHAPITRE 9	
CONCLUSION.....	110
RÉFÉRENCES.....	114

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau III. I Les gaz utilisés en MAB et leurs caractéristiques</i>	23
<i>Tableau III. II Classe de produits ionisés avec quelques gaz rares en MAB.....</i>	24
<i>Tableau IV. I Voltages appliqués sur les éléments formant la source MAB.....</i>	26
<i>Tableau IV. II Conditions expérimentales de décharge</i>	27
<i>Tableau IV. III Pressions dans la source MAB avec l'utilisation de chacun des gaz.27</i>	
<i>Tableau IV. IV Mélange calibrant pour l'ionisation MAB (composés aromatiques halogénés).....</i>	28
<i>Tableau IV. V Valeurs des paramètres de la source EI à 70 et 11 eV.....</i>	30
<i>Tableau IV. VI Programmations chromatographiques de températures.....</i>	31
<i>Tableau IV. VII Paramètres expérimentaux en balayages répétitifs.....</i>	35
<i>Tableau V. I Pourcentage de perte d'intensité par rapport au débit d'entrée de 0,5 mL/min.....</i>	39
<i>Tableau V. II Comparaison des intensités de quelques ions caractéristiques de l'écoulement de la phase stationnaire DB5 obtenues avec les ionisations EI à 70 eV et MAB.....</i>	43
<i>Tableau V. III Dispersion des valeurs des signaux GC-MAB-MS de deux PAH (Naphtalène et Pyrène) durant une même journée.....</i>	50
<i>Tableau V. IV Dispersion des valeurs des signaux GC-MAB-MS de deux PAH pendant quatre jours consécutifs.</i>	52

<i>Tableau VI. I Comparaison de l'intensité relative de l'ion moléculaire (M⁺) pour l'Héxadécane avec divers gaz avec l'ionisation MAB et EI.....</i>	<i>57</i>
<i>Tableau VI. II L'abondance de l'ion moléculaire sur le courant ionique total (TIC).</i>	<i>62</i>
<i>Tableau VI. III Comparaison entre les intensités absolues de l'ion moléculaire de l'Héxadécane obtenues avec l'ionisation MAB (utilisant divers gaz) et EI à 70 eV.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau VI. IV Intensités relatives des ions moléculaires (M⁺) et leur contribution au courant ionique total (TIC).....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau VI. V Comparaison des intensités de MAB Argon*, EI à 70 et 11 eV pour un mélange d'hydrocarbures en balayages répétitifs.....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau VI. VI Comparaison de la reproductibilité en balayages répétitifs pour un mélange d'hydrocarbures.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau VI. VII Comparaison des limites de détection en balayages à ions présélectionnés pour quelques hydrocarbures.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau VII. I Liste des BPC étudiés.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau VII. II Comparaison des intensités absolues du courant ionique total obtenues avec l'ionisation MAB et EI.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau VII. III Comparaison des reproductibilités des différents modes d'ionisation étudiés.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau VII. IV Rapports S/N pour un échantillon de BPC en faibles quantités analysé en balayages répétitifs.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau VII. IVa Limites de détection en balayages répétitifs pour les BPC étudiés.</i>	<i>86</i>
<i>Tableau VII. V Comparaison des reproductibilités avec l'ionisation MAB et EI à 70 eV pour des analyses de BPC en balayages à ions présélectionnés.</i>	<i>89</i>

<i>Tableau VII. VI Comparaison des limites de détection des BPC en balayages à ions présélectionnés obtenues avec l'ionisation MAB et EI à 70 eV...</i>	<i>91</i>
<i>Tableau VIII. I Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs caractéristiques.</i>	<i>94</i>
<i>Tableau VIII. II Potentiels d'ionisation des PAH étudiés.</i>	<i>96</i>
<i>Tableau VIII. III Limites de détection de quelques PAH avec l'ionisation MAB He* et EI à 70 eV en balayages répétitifs.</i>	<i>105</i>
<i>Tableau VIII. IV Paramètres des droites d'étalonnages internes des PAH analysés en mode à balayages répétitifs.</i>	<i>108</i>
<i>Tableau VIII. V Limites de détection du Pyrène avec l'ionisation MAB He* et EI à 70 eV en balayages à ions présélectionnés.</i>	<i>108</i>

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 2. 1 Schéma d'un chromatographe gazeux</i>	5
<i>Figure 2. 2 Schéma de la source d'ionisation électronique</i>	7
<i>Figure 2. 3 Courbes d'énergies potentielles pour deux états électroniques d'une molécule</i>	8
<i>Figure 2. 4 Probabilité d'ionisation selon l'énergie des électrons ionisants</i>	9
<i>Figure 2. 5 Spectromètre de masse à géométrie de Nier-Johnson</i>	11
<i>Figure 2. 6 Résultats d'une analyse GC-MS</i>	15
<i>Figure 3. 1 Schéma de la source MAB</i>	20
<i>Figure 3. 2 Le processus du transfert d'électron dans l'ionisation Penning</i>	21
<i>Figure 4. 1 Schéma de l'Autospec-Q</i>	33
<i>Figure 5. 1 Optimisation de la position de la colonne chromatographique dans la source MAB</i>	38
<i>Figure 5. 2 Représentation graphique de l'équation de Van Deemter</i>	40
<i>Figure 5. 3 Chromatogramme correspondant à l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum avec l'ionisation EI à 70 eV</i>	44
<i>Figure 5. 4 Spectre de masse de l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum enregistré à 10 minutes avec l'ionisation EI à 70 eV</i>	44
<i>Figure 5. 5 Chromatogramme correspondant à l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum avec l'ionisation MAB Ar*</i>	45

<i>Figure 5. 6 Spectre de masse de l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum enregistré à 10 minutes avec l'ionisation MAB Ar*</i>	45
<i>Figure 5. 7 Chromatogramme correspondant à l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum avec l'ionisation MAB Kr*</i>	46
<i>Figure 5. 8 Spectre de masse de l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum enregistré à 10 minutes avec l'ionisation MAB Kr*</i>	46
<i>Figure 5. 9 Influence de la température sur l'ionisation d'un alcane par MAB Ar* et EI 70 eV</i>	48
<i>Figure 5. 10 Reproductibilité du signal GC-MAB-MS de deux PAH durant une même journée</i>	50
<i>Figure 5. 11 Reproductibilité du signal GC-MAB-MS de deux PAH durant quatre jours consécutifs</i>	51
<i>Figure 6. 1 Principaux produits pétroliers, intervalles de température d'ébullition selon le nombre d'atomes de carbone</i>	55
<i>Figure 6. 2 Spectre de masse de l'Héxadécane avec l'ionisation MAB a) Helium*, b) Néon*, c) Argon*, d) Krypton* et e) Azote*</i>	58
<i>Figure 6. 3 Spectre de masse de l'Héxadécane avec l'ionisation EI à a) 70 eV et b) 11 eV</i>	61
<i>Figure 6. 4 Chromatogramme représentant la séparation d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques</i>	64
<i>Figure 6. 5 Spectre de masse du Tétracosane avec l'ionisation a) MAB AR* et b) EI à 70 eV</i>	65
<i>Figure 6. 6 Spectre de masse du Tétracosane avec l'ionisation EI en "low eV" (11 eV)</i>	66
<i>Figure 7. 1 Chromatogramme gazeux d'un extrait purifié d'un aigle trouvé mort dans l'archipel de Stockholm</i>	74

<i>Figure 7. 2 Structure des BPC.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 7. 3 Spectre de masse de l'Héxachlorobiphényle obtenu par ionisation électronique à a) 70 eV et b) 11 eV.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 7. 4 Spectres de masse de l'Héxachlorobiphényle par l'ionisation MAB en utilisant a) le Néon et b) l'Argon comme gaz ionisant.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 7. 5 Chromatogramme d'un mélange de BPC équimassique de 25 ng par l'ionisation MAB Ar*.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 7. 6 Comparaison a) de l'intensité absolue de l'ion moléculaire et b) de la contribution de l'ion moléculaire sur le courant ionique total.</i>	<i>84</i>
<i>Figure 7. 7 Chromatogrammes illustrant la détection d'un échantillon de BPC en faibles quantités avec a) l'ionisation MAB Ar* et b) avec l'ionisation EI à 70 eV.</i>	<i>87</i>
<i>Figure 7. 8 Droites d'étalonnages externes pour le Dichlorobiphényle obtenues avec l'ionisation MAB Ar* et EI à 70 eV.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure 8. 1 Structures des PAH étudiés.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure 8. 2 Spectres de masse de a) Anthracène et du b) Benzo(a)pyrène avec l'ionisation EI à 70 eV.</i>	<i>97</i>
<i>Figure 8. 3 Spectre de masse de a) l'Anthracène et du b) Benzo(a)pyrène avec l'ionisation MAB He*.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 8. 4 Spectre de masse de l'Anthracène et du b) Benzo(a)pyrène avec l'ionisation MAB Kr*.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 8. 5 Chromatogramme de la détection du 2-Nitrofluorène obtenu avec l'ionisation a) électronique et b) MAB He*.....</i>	<i>106</i>
<i>Figure 8. 6 Droites d'étalonnages internes du Phénanthrène et du 2-Nitrofluorène.....</i>	<i>107</i>

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BPC	Biphényles polychlorés
DB5	Colonne chromatographique en chromatographie gazeuse dont la phase stationnaire est composée de (5% phényle) méthylsiloxane
EI	Ionisation électronique
GC	Chromatographie gazeuse
GC/MS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
MAB	Bombardement d'atomes métastables
MS	Spectrométrie de masse
PAH	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
RSD	Écart-type relatif
SIM	Balayage à ions présélectionnés
S/N	Rapport signal/bruit
TIC	Courant ionique total

LISTE DES CONSTANTES ET SYMBOLES

e	Électron
E_{nt}	Énergie interne
E'	Énergie d'excitation de l'atome métastable
E_k	Énergie cinétique de l'électron éjecté
eV	Électron Volts
H	Hauteur équivalente à un plateau théorique
kV	Kilovolts
ml/min	Millilitre par minute
m/z	Rapport masse sur charge
N	Nombre de plateaux théoriques
U.A.	Unité arbitraire
μL	Microlitre

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je tiens à remercier mon Seigneur Jésus-Christ pour m'avoir donné la force et la persévérance pour réaliser ce projet.

Je voudrais également remercier le professeur Michel Bertrand pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et permis de travailler sur un projet qui m'a intéressée et que j'ai aimé. Ses conseils ainsi que son support financier m'ont également beaucoup aidés.

Ensuite, j'aimerais remercier mes parents pour leur soutien et encouragement durant les moments difficiles.

Par ailleurs, j'aimerais remercier le Dr. Denis Faubert, Michael Evans, Pascal Mireault et Nancy Lemayrie pour leurs nombreux conseils, aides et encouragements.

Je remercie également le personnel de l'atelier électronique et mécanique particulièrement Julien Del Tesla, pour leur collaboration à la réalisation de mon projet.

Enfin, un gros merci à tous mes amis du labo qui ont rendu le travail agréable. Je pense notamment à Tatiana Rendon, Mustapha Haraj, Dr Moussa Mousselmal, Louise Noreau, Carole Billette, Hazeem Abouchacra, Bernard Pelletier, Simon Letarte et Stéphane Obarawich.

À mes parents,

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Nécessité du couplage GC-MS

Actuellement, le spectromètre de masse constitue le détecteur par excellence pour les analyses chimiques. L'élucidation de la structure moléculaire à partir du patron de fragmentation est généralement sans équivoque, particulièrement si l'ion moléculaire est présent. Aucune technique spectroscopique ne lui est donc comparable. D'autre part, l'excellente détection de l'ordre du femtomole l'a rendu une des techniques des plus puissantes pour les analyses quantitatives.

Le spectromètre de masse n'est toutefois que le détecteur. Il faudra donc que l'analyte d'intérêt soit isolé des composantes formant la matrice de l'échantillon. En général, l'analyte recherché représente moins de 0,1 % du mélange qui lui a préalablement été purifié par des méthodes d'extractions souvent relativement exhaustives. Le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse a donc été considéré. Après une purification préliminaire adéquate, la chromatographie gazeuse sert de purification finale en séparant dans le temps, les divers composés et en les présentant un par un au spectromètre de masse pour l'analyse. D'ailleurs, par le passé, la chromatographie gazeuse comme système d'introduction, peut être considérée comme la porte d'entrée de la spectrométrie de masse vers le milieu biologique, environnemental, pétrochimique et bien d'autres... La compatibilité réside dans le fait que la séparation dans le chromatographe gazeux ainsi que l'ionisation dans la source se produisent toutes les deux à l'état vapeur. De plus, les pressions sont compatibles depuis l'avènement des pompes à diffusion dans la source. Désormais, l'introduction de la colonne chromatographique est directe. Enfin, la quantité d'échantillon requise pour ces deux instruments est du même ordre de grandeur.

1.2 La problématique

La source d'ionisation la plus communément utilisée en GC-MS est l'ionisation par électrons (EI) à 70 eV. La méthode est sensible mais le signal de fond généré demeure une importante limitation. Le signal de fond, principalement dû à l'ionisation des molécules provenant de l'écoulement de la phase stationnaire, nuit aux analyses qualitatives en rendant l'interprétation du spectre de masse difficile par la présence d'ions étrangers. Mais surtout, ce sont les analyses d'ordre quantitatif qui sont affectées. En diminuant le rapport signal de l'analyte sur le bruit (S/N) les limites de détection sont augmentées, que ce soit en balayages à ions présélectionnés et surtout en balayages répétitifs.

1.3 La solution

Une source "MAB" (Metastable Atom Bombardment) basée sur le principe de l'ionisation Penning a été développée dans notre laboratoire. L'énergie d'ionisation est en fait l'énergie d'excitation de l'état métastable des cinq gaz rares (He, Ne, Ar, Kr et Xe) et de N₂ et ce domaine varie de 21,62 à 8,31 eV dépendamment du gaz sélectionné.

Avec la source MAB, en utilisant un gaz d'une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation des molécules de la phase stationnaire, on ionisera sélectivement les analytes d'intérêt et on rendra transparents les interférents qui nuisent à l'interprétation des résultats ainsi qu'aux limites de détection. L'identification sera donc facilitée mais surtout les limites de détection devraient être abaissées.

De plus, en obtenant un ion moléculaire d'intensité relative plus élevée par rapport au courant ionique total, on pourra s'attendre à une identification facilitée mais surtout, à des meilleures limites de détection en SIM (balayage à ions présélectionnés) lorsque l'ion moléculaire sera sélectionné.

Afin de vérifier ces hypothèses, des analyses de trois types de composés furent réalisées. D'abord des longues chaînes d'hydrocarbures saturés, puis des

biphénylpolychlorés (BPC) et enfin des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) qui présentent, dans l'ordre, une fragmentation décroissante. Les analyses qualitatives ainsi que quantitatives furent comparées avec celles produites par l'ionisation électronique. Mais avant, certains paramètres du couplage furent étudiés afin permettre une optimisation adéquate de l'instrumentation, le tout, pour évaluer le potentiel analytique du couplage GC-MAB-MS.

CHAPITRE 2

LE COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE-SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Au cours de ce chapitre, nous verrons l'instrumentation utilisée dans ce couplage, deux types de balayages fréquemment utilisés, et enfin, les types d'analyses pouvant être réalisées ainsi que leurs limitations.

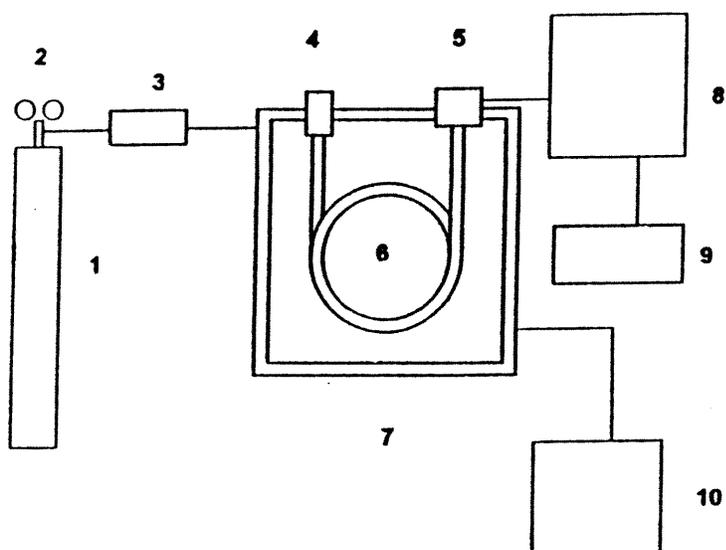
2.1 L'instrumentation

L'instrumentation impliquée va être brièvement décrite: d'abord la chromatographie gazeuse, ensuite la source d'ionisation la plus communément utilisée dans ce type de couplage, soit l'ionisation électronique et enfin, les analyseurs de masse utilisés, en l'occurrence, les champs électrique et magnétique.

2.1.1 La chromatographie gazeuse (capillaire)

Comme le montre le schéma de la Figure 2.1, un gaz inerte, habituellement de l'hélium, passe dans le système via un régulateur de pression. L'échantillon, généralement sous forme de solution, est alors introduit dans un injecteur chauffé et auto-scellé par un septum. S'il est trop concentré, on l'injectera alors dans un injecteur à division. L'échantillon volatilisé, une partie sera évacuée dans l'atmosphère alors que l'autre sera entraînée par la phase mobile (le gaz vecteur) dans la colonne capillaire, située dans un four, et dont les parois internes sont recouvertes d'une phase stationnaire généralement liquide ou pseudo-liquide. Il y

aura alors séparation chromatographique des analytes selon leurs solubilités relatives dans la phase mobile et stationnaire¹⁻³. Puisque la concentration de l'échantillon dans la phase gazeuse dépend d'abord de sa pression de vapeur, donc de son point d'ébullition, la séparation des composés se fera principalement selon le poids moléculaire et deuxièmement seulement selon leurs affinités relatives pour les composés de la phase stationnaire. Une fois séparés, ils pénétreront un par un dans la source du spectromètre de masse pour être ionisés. L'introduction de la colonne dans la source pourra être directe puisque les pompes à diffusion pourront compenser la différence de pression des deux instruments, le GC et le MS⁴⁻⁶.



- 1 Gaz vecteur
- 2 Régulateurs de pression
- 3 Régulateurs du débit
- 4 Injecteur
- 5 Détecteur
- 6 Colonne
- 7 Four
- 8 Amplificateur
- 9 Intégration/Enregistrement
- 10 Programmeur de la température du four

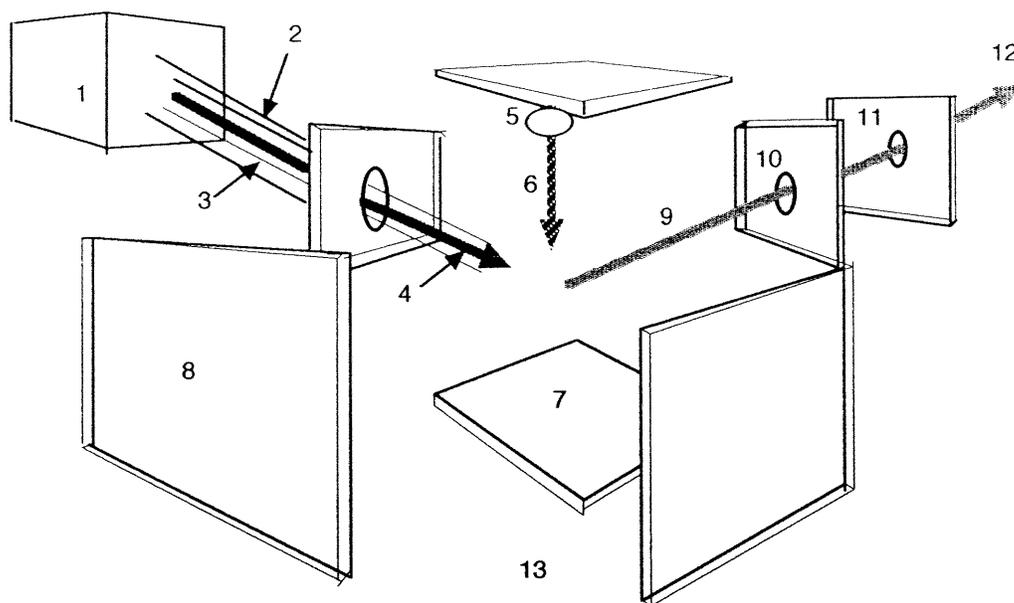
Figure 2.1
Schéma d'un chromatographe gazeux.

2.1.2 La source à ionisation électronique (EI)

2.1.2.1 Fonctionnement de la source d'ionisation électronique

Un schéma de la source est illustré à la Figure 2.2. Le fonctionnement de la source est le suivant⁸⁰: les électrons **(6)**, formés en chauffant à quelques milliers de degrés Celsius un filament **(5)** de tungsten ou de rhénium, sont accélérés par un voltage de 5 à 100 volts vers l'intérieur de la source. Le courant du faisceau ionisant peut être contrôlé à partir de l'émission totale du filament ou de façon plus précise en contrôlant le courant atteignant l'anode **(7)**. Un champ magnétique de l'ordre de quelques gauss est maintenu le long du faisceau pour confiner la trajectoire de ce dernier de façon hélicoïdale.

Par la suite, auront lieu les collisions entre les électrons et les molécules d'analyte **(4)** provenant du capillaire du chromatographe gazeux. Ces molécules une fois positivement ionisées seront repoussées vers la lentille d'extraction ou d'accélération **(10)** par le repoussoir d'ions **(8)** qui est à un potentiel positif. Le faisceau d'ions est par la suite rapidement accéléré par cette lentille qui est à une différence de potentiel de 1000 volts pour être enfin focalisé par les lentilles **(11)** pour atteindre alors les analyseurs⁷.



- 1 GC
- 2 interface GC-MS
- 3 capillaire
- 4 Échantillon provenant du GC
- 5 Filament
- 6 Faisceau d'électrons
- 7 Anode
- 8 Repoussoir d'ions
- 9 Faisceau d'ions
- 10 Lentilles d'accélération
- 11 Lentilles de focalisation
- 12 Vers les analyseurs
- 13 Vers les pompes

Figure 2.2
Schéma de la source d'ionisation électronique.

2.1.2.2 Principe de l'ionisation électronique (EI)

Dans la source d'ionisation électronique (EI), d'abord utilisée par Dempster puis par la suite développée par Nier, la molécule (M) de l'échantillon à l'état vapeur est introduit à faible pression dans une région traversée par un faisceau d'électrons ionisants⁷⁹.



Par effet répulsif, quelques unes de ces molécules vont perdre un électron pour devenir ioniques et parfois même se fragmenter. Seulement environ 1 molécule sur 10^3 est ionisée, le reste sera évacué par les pompes.

Le mécanisme accompagnant ces collisions inélastiques molécule-électron obéit au principe de Franck-Condon selon lequel la distance internucléaire demeure constante puisque la vitesse de mouvement des noyaux dans la molécule représente seulement environ 1/40 celle du mouvement de l'électron ionisant. La molécule ne pourra être excitée que si l'électron possède une certaine énergie minimale soit celle correspondant à la transition AB et non AC sur la Figure 2.3. Donc, la distance internucléaire demeurera la même qu'au niveau fondamental.

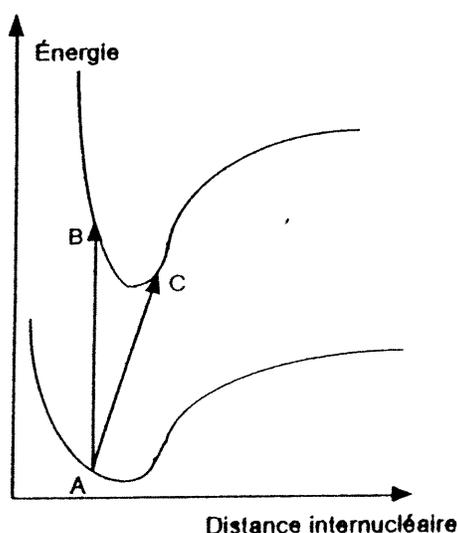


Figure 2.3
Courbes d'énergies potentielles pour deux états électroniques d'une molécule.

2.1.2.3 L'ionisation électronique à 70 eV

La probabilité d'ionisation varie d'une substance à l'autre mais il a été évalué que la section efficace de collision de la plupart des molécules est maximale pour des électrons ayant des énergies de 50 à 100 eV. Selon la Figure 2.4 pour que les résultats soient reproductibles, les électrons devraient avoir une énergie de 70 eV, soit se situer sur le plateau⁷. En effet, à une énergie des électrons de 50 eV, étant trop près de la pente abrupte, en cas d'une diminution accidentelle de l'énergie du faisceau, il y aura une perte dramatique de l'efficacité d'ionisation. Bref, une énergie de 70 eV est idéale et la plus communément utilisée.

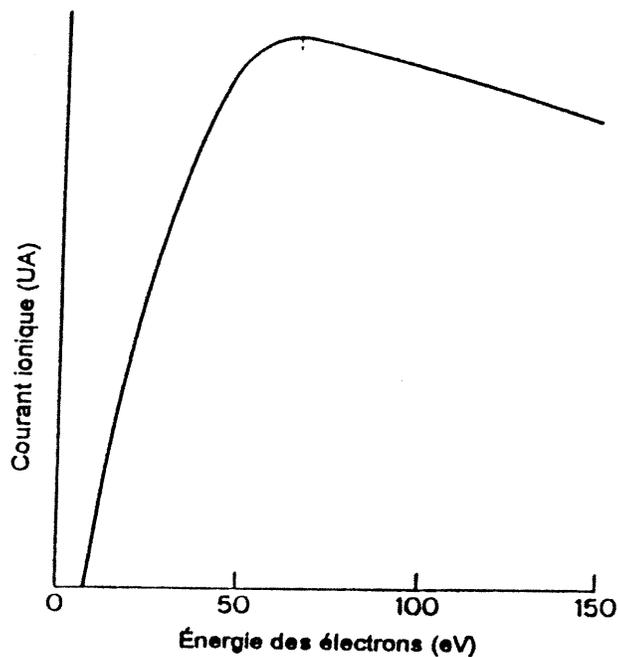


Figure 2.4
Probabilité d'ionisation selon l'énergie des électrons ionisants⁷.

2.1.2.4 L'ionisation électronique "low eV"

Puisque le potentiel d'ionisation de la plupart des molécules organiques se situent entre 8 et 12 eV, une fragmentation extensive s'en suit⁸⁻⁹. Cette fragmentation servira à déduire la structure de la molécule. Toutefois, un transfert trop grand d'énergie entraînera une absence de l'ion moléculaire sur le spectre de masse, information qui se révèle être indispensable pour connaître la masse de la molécule. De plus, une mauvaise assignation de l'ion moléculaire entraînera inévitablement une erreur sur la structure de l'analyte inconnu.

Pour travailler avec un faisceau d'électrons d'une énergie se situant entre 8 et 12 eV, soit dans des conditions dites EI "low eV", il s'agit d'abaisser le potentiel d'accélération des électrons. Puisque l'on se situe au bas de la pente abrupte (Figure 2.4), il sera difficile de savoir avec justesse l'énergie exacte car nous serions vulnérable face aux conditions expérimentales. Une comparaison des données obtenues d'un instrument à l'autre sera donc relativement biaisée. Enfin, les intensités des signaux sont assez décevantes, soit d'environ 300 fois inférieures à celles obtenues avec une énergie de 70 eV.

2.1.3 Les analyseurs de masse

La séparation des ions selon leur ratio masse sur charge peut s'effectuer à l'aide de champs magnétiques (B) et électriques (E) seuls ou combinés. L'instrument utilisé dans le présent travail est de géométrie EBE. Afin de décrire son principe de fonctionnement, le modèle de géométrie de Nier-Johnson (EB), tel qu'illustré à la Figure 2.5, sera utilisé⁷.

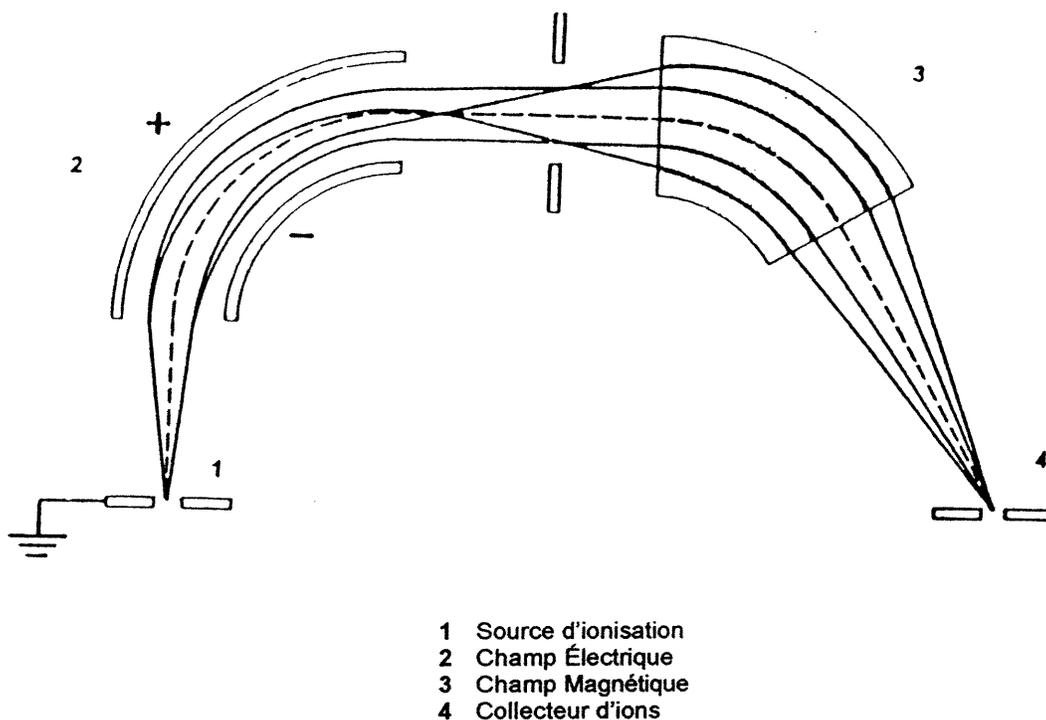


Figure 2.5
Spectromètre de masse à géométrie de Nier-Johnson⁷.

2.1.3.1 Le champ électrique

Une fois que le faisceau d'ions, accéléré par un certain potentiel, sort de la source, il est divergent et des fentes sont utilisées pour réduire la dispersion. Le faisceau par la suite traverse les plaques d'un secteur électrique où un potentiel électrique maintenu entre les plaques focalise le faisceau d'ions. Le secteur électrique sert à focaliser les ions selon leur énergie. En effet, à la suite de l'accélération lors de la sortie de la source, tous les ions de même m/z n'auront pas exactement la même énergie cinétique. Ce phénomène découle de la distribution énergétique de Boltzmann et de l'inhomogénéité du champ dans la source. Cette dernière raison signifie que des ions de même m/z pourront subir des potentiels différents s'ils ne sont pas formés au même endroit dans la source. Ainsi donc, les

ions formés présenteront une distribution d'énergies cinétiques. En combinant l'équation de l'énergie cinétique:

$$zV = 1/2mv^2 \quad \text{Équation 2.2}$$

et celle de la force centrifuge:

$$zE = mv^2/R \quad \text{Équation 2.3}$$

où v est la vitesse de l'ion de masse m et de charge z , R le rayon de la trajectoire, V le potentiel d'accélération et E le champ électrique, on obtient l'équation:

$$R = 2V/E \quad \text{Équation 2.4}$$

Donc, les ions accélérés par un potentiel V et passant à travers un champ électrique uniforme E vont avoir une trajectoire de même rayon indépendamment du ratio m/z . Bref, si le champ électrique E est maintenu constant, le secteur électrique va focaliser les ions selon leurs énergies de translation.

2.1.3.2. Le champ magnétique

Une fois le faisceau d'ions focalisé selon l'énergie, il passera dans un champ magnétique où une séparation selon les masses sera effectuée. Les ions possédant une énergie de translation de:

$$zV = 1/2mv^2 \quad \text{Équation 2.2}$$

subiront alors une force centrifuge:

$$mv^2/r = Bzv \quad \text{Équation 2.5}$$

En combinant ces deux équations, on obtient la relation:

$$m/z = B^2r^2/2V \quad \text{Équation 2.6}$$

Ainsi, en gardant le rayon constant pour des contraintes instrumentales et en faisant varier le champ magnétique **B**, chaque espèce m/z sera focalisée à un endroit devant le détecteur de particules de type multiplicateur d'électrons.

2.2 Balayages

Dans la présente étude, le balayage répétitif et à ions présélectionnés seront utilisés. Ces deux types de balayages seront donc décrits et expliqués dans cette prochaine section.

2.2.1 Balayage répétitif

Avec ce type de balayage, on balaye le domaine de masse en faisant varier la valeur du champ magnétique **B** dans l'Équation 2.6 et gardant les autres variables constantes⁷⁻¹⁰. L'intérêt est d'obtenir un spectre de masse avec le plus d'information possible soit l'ion moléculaire et des d'ions fragments afin d'élucider la structure d'un analyte dont on ignore l'identité. Dans le couplage GC-MS, si l'on suppose une largeur des pics chromatographiques de 5 à 8 secondes, on balayera à 0,5 seconde par décade de masse afin d'enregistrer suffisamment de données pour dessiner le pic. Puisque l'on passera peu de temps sur chaque ion, on perdra nécessairement

de l'intensité. Voilà pourquoi il faudra que l'échantillon soit relativement concentré, soit au moins de l'ordre du picogramme pour avoir un bon signal et pour procéder à des analyses qualitatives.

2.2.2 Balayages à ions présélectionnés

Dans ce mode on ne balaye pas un domaine de masse mais on intègre le courant à des ions de m/z précis. Toujours avec l'Équation 2.6, il s'agit d'abord d'ajuster et de fixer le champ magnétique pour focaliser l'ion de plus basse masse. Les ions d'intérêt qui sont de plus hautes masses seront alors focalisés alternativement vers le détecteur en diminuant le voltage d'accélération aux valeurs appropriées toujours selon l'Équation 2.6^{7,10-12}. Une limitation s'impose. La valeur m/z la plus élevée doit être au plus 1,67 fois plus élevée que la valeur de m/z la plus basse (par exemple m/z 500 et 300) car la sensibilité décroît avec une diminution du voltage d'accélération. Afin d'ajuster correctement les masses il s'agira d'injecter un calibrant dans le réservoir de la source. En attribuant un pic "lock mass" du calibrant à chaque ion d'intérêt on présentera un spectre de masse d'une intensité constante à l'opérateur alors qu'il ajustera les paramètres instrumentaux pour focaliser les ions de m/z d'intérêt vers le détecteur à multiplicateur d'électrons. En estimant la largeur du pic chromatographique de 6 secondes, pour enregistrer 10 données on passera 300 msec par ion. Puisque l'on passe beaucoup plus de temps sur chaque ion, la sensibilité est augmentée. Des échantillons de l'ordre du pico et même du femtogramme peuvent être analysés qualitativement et quantitativement.

2.3 Analyses chimiques

Le couplage GC-MS est une technique des plus puissantes pour les analyses qualitatives et quantitatives de molécules volatiles et semi-volatiles, peu polaires et de faible poids moléculaire. En effet, comme le montre la Figure 2.6, il procure une information en trois dimensions avec les axes temporel, d'intensité et de rapport m/z .

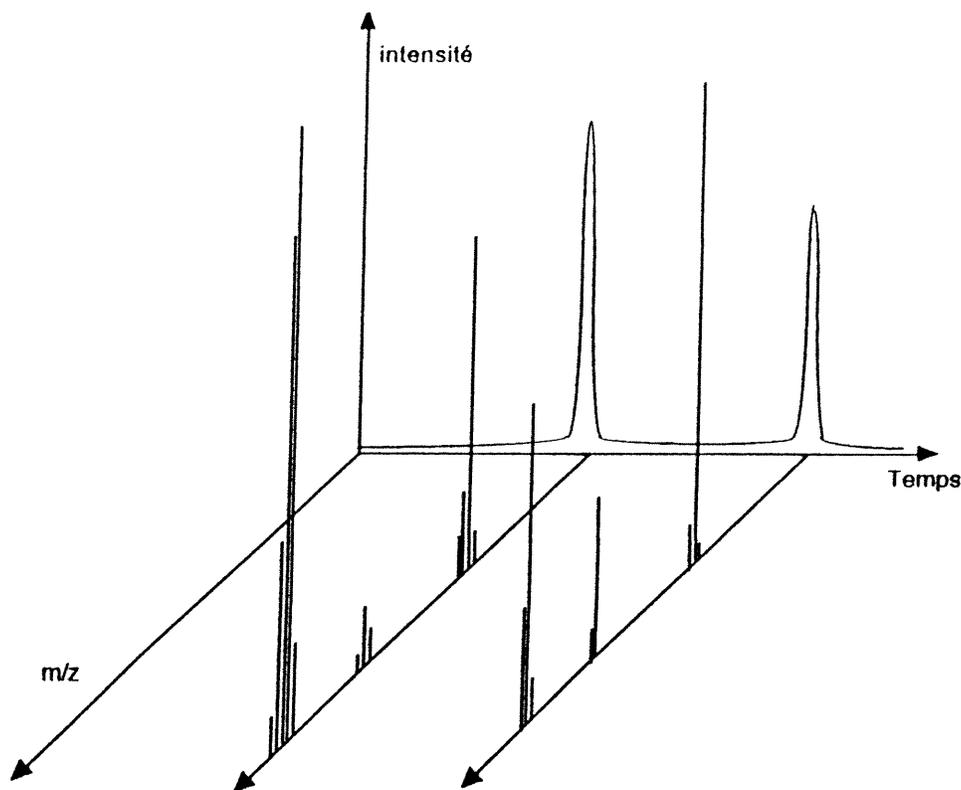


Figure 2. 6
Résultats d'une analyse GC-MS.

2.3.1 Analyses qualitatives

D'abord, l'instrument chromatographique par son principe même de séparation purifie d'une certaine manière l'échantillon en isolant l'analyte d'intérêt. Selon le temps de rétention, il sera possible d'identifier l'inconnu par comparaison avec les temps d'élution des étalons injectés dans le même système. Si le temps de rétention n'est pas concluant, si la résolution chromatographique est insuffisante ou si l'on a aucune idée de l'identité de l'analyte inconnu, il faudra se fier uniquement au spectromètre de masse¹³. Toutefois, pour ce faire, il faudra que le mode d'ionisation employé puisse produire un spectre de masse avec un ion moléculaire, c'est-à-dire la molécule

intacte ionisée, d'une intensité suffisante. Si ce dernier est faible ou même absent, il y aura mauvaise assignation de l'ion moléculaire donc erreur sur la masse moléculaire. Par contre, une certaine fragmentation est souhaitable pour identifier les groupements fonctionnels, identifier des isomères de structure et élucider la structure moléculaire de l'analyte recherché.

2.3.1.1 Balayages utilisés en analyses qualitatives

Pour identifier un analyte inconnu ou élucider la structure moléculaire, on procédera au balayage répétitif si l'échantillon est de l'ordre du nanogramme. Si l'on veut confirmer la présence d'un certain analyte et que l'on est de l'ordre du picogramme, on procédera alors à un balayage à 3 ou 4 ions présélectionnés.

2.3.2 Analyses Quantitatives

Puisque le spectromètre de masse est un détecteur dont l'intensité du signal dépend de la quantité par unité de temps, l'aire et la hauteur du pic chromatographique seront proportionnelles à la quantité d'analyte¹²⁻²¹. Le type d'étalonnage le plus communément utilisé est l'étalonnage interne avec comme étalon interne un composé le plus semblable possible à l'analyte d'intérêt. La raison principale étant la reproductibilité parfois chancelante et la dérive instrumentale du MS. Quant au GC, il y aura compensation du manque de reproductibilité du volume et de la vitesse d'injection. Bref les erreurs aléatoires ainsi que systématiques et ce, d'origine instrumentale et/ou humaine seront minimisées.

2.3.2.1 Balayages utilisés en analyses quantitatives

Si l'analyte recherché est très bien résolu et qu'il n'y a avec certitude aucun interférent provenant du GC, on peut procéder à un balayage à un seul ion sélectionné. On perdra ainsi de la confiance sur l'identité au profit d'une intensité maximale. Par contre, si l'on désire obtenir une certitude de la pureté de l'analyte recherché, on sélectionnera trois ou quatre ions caractéristiques.

2.4 Interférences

Malgré la performance du couplage GC-MS pour les analyses qualitatives et quantitatives, il existe certains problèmes, soit principalement ceux dûs aux interférences.

2.4.1 Coélution des produits

D'abord, il y a le problème de la coélution. Si l'analyte d'intérêt possède un point d'ébullition ainsi qu'une affinité pour la phase stationnaire similaires à des produits indésirables, les composés ne seront point séparés chromatographiquement. Il faudra alors se fier uniquement aux résultats du spectromètre de masse. Ce qui signifie qu'il faudra nécessairement que la source d'ionisation soit sélective. En fait, qu'elle n'ionise que l'analyte d'intérêt et que les interférents lui soient transparents. D'où le problème de l'ionisation électronique à 70 eV qui ionise pratiquement tout. L'identification et l'élucidation structurale seront impossibles si le spectre de masse présente des ions étrangers. Quant à l'analyse quantitative, elle sera également biaisée car on surestimera la quantité, l'aire du pic chromatographique étant augmentée.

2.4.2 L'écoulement de la phase stationnaire

Toujours avec l'ionisation électronique à 70 eV, la détection de l'écoulement de la phase stationnaire est inévitable. Des produits provenant de la phase stationnaire pénétreront dans la source d'ionisation durant toute l'élution chromatographique. Si en mode isotherme il est possible de soustraire ces interférents par un algorithme informatique²², en programmation avec gradients de température, c'est peine perdue. Avec l'augmentation de température, la ligne de base montera à vue d'oeil et il y aura de plus en plus d'ions parasites sur le spectre de masse. Cette continuelle entrée des molécules provenant de la phase stationnaire augmentera drastiquement le signal de fond sur le chromatogramme. Il sera de plus en plus difficile de discerner le signal de l'analyte et les limites de détection seront largement augmentées que ce soit en balayage répétitif ou à ions présélectionnés.

2.4.3 Les molécules de l'air

Le chromatographe gazeux n'est pas la seule source de produits indésirables, l'air ambiant en constitue une très importante aussi⁵⁰. Il faudra donc enregistrer les spectres de masse à partir d'au moins m/z 45 pour éviter entre autres les pics correspondant à l'eau (m/z 18), à l'azote (m/z 28), à l'oxygène (m/z 32) et au gaz carbonique (m/z 44). Ainsi, il y aura perte des informations des fragments à basses masses.

Bref, que ce soit pour des analyses qualitatives ou quantitatives, une source d'ionisation douce et sélective est à souhaiter.

CHAPITRE 3

LA SOURCE D'IONISATION PAR BOMBARDEMENT D'ATOMES MÉTASTABLES (MAB)

La source MAB ²³⁻³⁷ développée dans notre laboratoire a le potentiel de répondre aux difficultés rencontrées avec la source à ionisation électronique dans le couplage GC-MS. Son avantage réside dans sa versatilité à produire une ionisation forte et douce entraînant ainsi la sélectivité et le contrôle de la fragmentation, deux éléments souhaités et nécessaires aux analyses qualitatives et quantitatives. Mais avant, un bref aperçu de son fonctionnement et de son principe d'ionisation, en l'occurrence l'ionisation Penning.

3.1 Fonctionnement de la source MAB

Un schéma de la source MAB est représenté à la Figure 3.1. Le gaz rare **A** est introduit par le canon et les espèces métastables **A*** seront produites par une décharge entre la cathode (**1**) et l'anode (**2**). Ces atomes métastables pénétreront dans la source et entreront en collisions avec les molécules d'analyte **BC** provenant du capillaire du GC (**6**). Les ions **BC⁺** ainsi obtenus seront accélérés par une lentille d'extraction (**7**) et repoussés par un repoussoir d'ions (**4**) puis focalisés par des lentilles de focalisation (**7a**) pour ainsi se diriger vers les analyseurs. Quant au déflecteur (**3**), réglé à un potentiel négatif, il se chargera d'éliminer les atomes du gaz ionisant qui auront été eux-même ionisés.

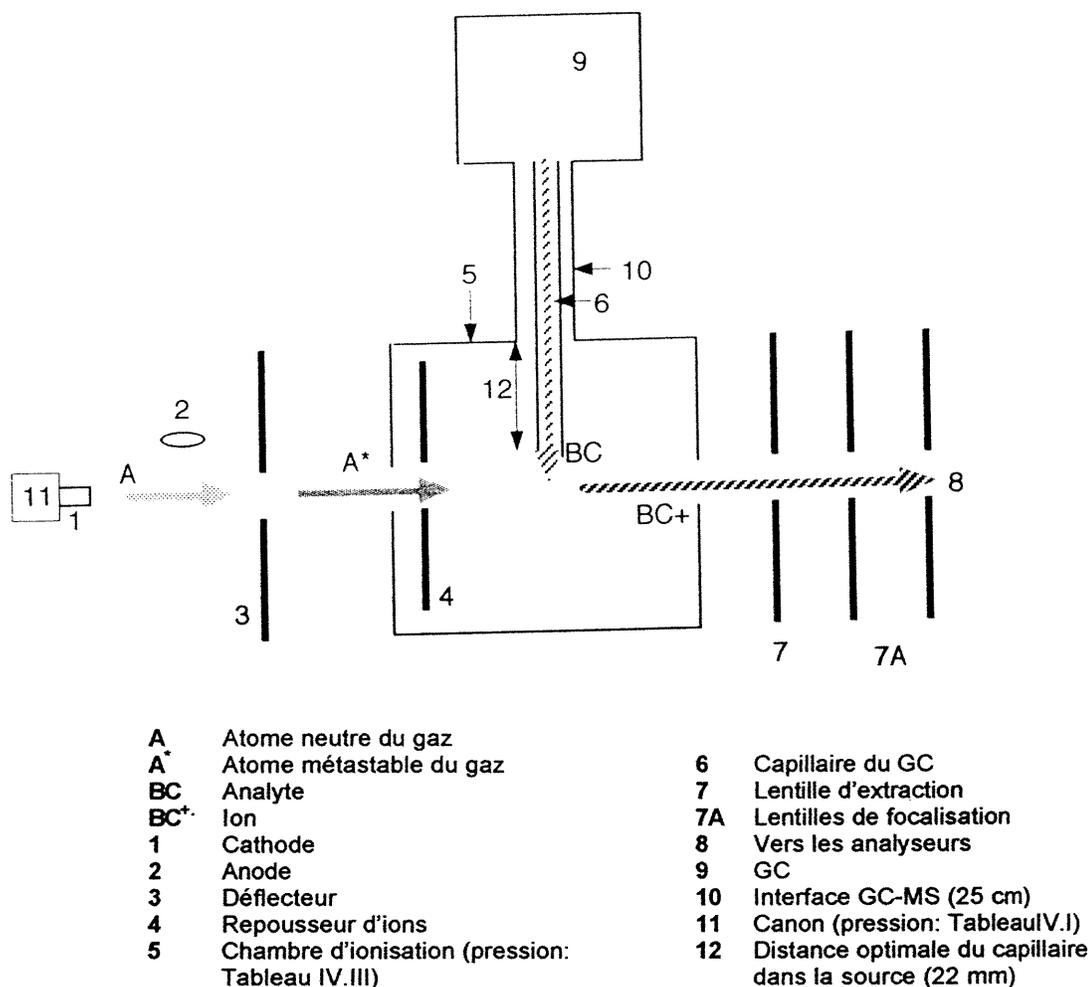


Figure 3.1
Schéma de la source MAB.

3.2 Principe de l'ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB)

Le fonctionnement de la source MAB repose sur le principe de l'ionisation Penning³⁸⁻⁴⁷. Ce type d'ionisation se traduit par une réaction électrophile impliquant un atome à l'état métastable **A*** avec un analyte **BC** et résultant en la production de l'espèce ionique **BC⁺**, dans le retour de l'atome **A** au niveau fondamental et à l'éjection d'un électron **e⁻** dans le continuum.



Équation 3.1

Un atome métastable est en fait un atome excité à un niveau supérieur d'où la transition à l'état fondamental par désactivation radiative est interdite par les règles de sélections spectroscopiques. Il est alors dans un état dit métastable qui agit comme un réservoir d'énergie susceptible de produire des réactions endothermiques telles l'ionisation.

Le processus de transfert de l'électron ⁴³ est décrit à la Figure 3.2. L'atome métastable attaque une orbitale moléculaire (ϕ_{BC}) de **BC** d'où un électron est transféré dans une orbitale (χ_a) de l'atome excité. Simultanément, un électron d'une orbitale périphérique (χ_b) de **A*** est éjecté dans une orbitale (ϕ_e) d'un du continuum. Ce type de réaction n'a lieu que si le potentiel d'ionisation de **BC** est inférieur à l'énergie d'excitation de **A***.

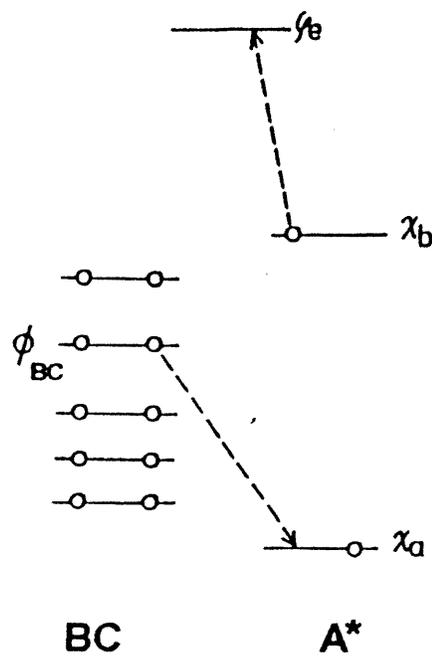


Figure 3. 2
Le processus du transfert d'électron dans l'ionisation Penning ⁴³.

La réaction suivante peut également se produire à la condition que l'énergie transférée à l'analyte soit suffisamment élevée pour permettre le bris des liens:



De façon générale, l'énergie transférée à l'ion moléculaire E_{int} sera donnée par l'équation suivante:

$$E_{\text{int}} = E^* - EI_{(BC)} - E_k \quad \text{Équation 3.3}$$

où E^* représente l'énergie d'excitation de l'atome métastable, EI l'énergie d'ionisation de l'analyte BC et E_k , l'énergie cinétique de l'électron éjecté. Cette énergie sera maximale lorsque $E_k = 0$. Enfin, dépendamment des énergies d'apparition des fragments, il y aura plus ou moins de fragmentation. Plus elles seront inférieures à l'énergie d'excitation de l'atome métastable, plus la fragmentation sera importante.

Les gaz utilisés avec l'ionisation MAB sont énumérés dans le Tableau III.I et les énergies associées à leurs états métastables y sont indiquées^{48,49}. Pour produire ces atomes métastables, il s'agit d'introduire le gaz à travers une décharge électrique où le flux d'électrons sera plus énergétique que l'état électronique à exciter. De façon générale, l'état métastable de plus faible énergie sera le peuplé. Ceci est principalement dû à la désactivation des atomes métastables de l'état le plus énergétique au moins énergétique et cela, à cause des effets post-décharge dont l'atteinte des électrons de la température du gaz⁴⁹.

Tableau III. I
Les gaz utilisés en MAB et quelques caractéristiques^{48, 51}.

Gaz	État métastable	Énergie (eV)	T _{vie} (sec)	Population approximative (%)
Hélium	2 ³ S ₁	19,82	6 x 10 ⁵	90
	2 ¹ S ₀	20,61	2 x 10 ⁻²	10
Néon	3 ³ P ₂	16,62	>0,8	80
	3 ³ P ₀	16,72	>0,8	20
Argon	4 ³ P ₂	11,55	>1,3	86
	4 ³ P ₀	11,72	>1,3	14
Krypton	5 ³ P ₂	9,92	>1	90
	5 ³ P ₀	10,56	>1	10
Xénon	6 ³ P ₂	8,32	1,5 x 10 ⁻²	93
	6 ³ P ₀	9,45	7,8 x 10 ⁻²	7
Azote	E ³ Σ _g ⁺	11,88	2 x 10 ⁻⁴	< 15
	w ¹ Δ _u	9,02	1-5 x 10 ⁻⁴	
	a ¹ Π _g	8,67	1-5 x 10 ⁻⁴	> 85
	a' ¹ Σ _u ⁻	8,52	1,4	
	W ³ Δ _u	7,32	17	?
	A ³ Σ _u ⁺	6,17	1,0-2,6	?

3.3 Contrôle de la fragmentation et sélectivité de l'ionisation

Puisque plusieurs gaz peuvent être utilisés, on peut obtenir une fragmentation plus ou moins importante. En choisissant des gaz à énergie d'excitation élevée tel l'hélium et le néon, il est possible d'obtenir une ionisation dure analogue à l'ionisation électronique à 70 eV. Enfin, en sélectionnant les autres gaz de moindre énergie, une fragmentation limitée sera obtenue semblable à celle produite par l'ionisation EI "low eV".

Par ailleurs, il est possible d'ioniser sélectivement les analytes et de rendre les indésirables transparents si ces derniers possèdent une énergie d'ionisation supérieure à l'énergie d'excitation du gaz sélectionné. On peut évaluer sélectivité de la source MAB par le Tableau III.II où sont indiquées les classes de produits ionisés avec les gaz de décharge employés.

Tableau III. II
Classe de produits ionisés avec quelques gaz rares en MAB⁵⁰.

Gaz	Produits
Ar	La majorité des molécules organiques excepté méthane, acétonitrile, propanenitrile, propanedinitrile, trichloroacétonitrile, trifluoroacétonitrile et quelques fréons.
Kr	La plupart des molécules organiques excepté les hydrocarbures chlorés, fluorés et bromés, nitriles et nitro
Xe	Les composés polyaromatiques, amines secondaires et tertiaires, aromatiques substitués possédant un groupement amino, les groupes alcools et éthers, polyinsaturés possédant des groupes fonctionnels.

Cette qualité de sélectivité sera particulièrement importante pour contrer les interférences produites par la coélution et surtout par l'écoulement de la phase stationnaire. Les analyses qualitatives seront facilitées puisque les ions étrangers seront absents mais surtout l'intégration des aires des pics ne seront plus biaisées par la contribution de ces ions au courant ionique. Enfin, les limites de détection devraient être abaissées dû à l'augmentation du rapport signal de l'analyte/bruit.

CHAPITRE 4

PARTIE EXPÉRIMENTALE

4.1 Source d'ionisation MAB

La source d'ionisation MAB a été développée dans notre laboratoire en collaboration avec la compagnie Dephy Technologies (Québec, Canada).

4.1.1 Paramètres instrumentaux

Les potentiels des diverses lentilles ainsi que des autres pièces de la Figure 3.1 sont indiqués au Tableau IV.I

Tableau IV. I

Voltages appliqués sur les éléments formant la source MAB.

Élément	Voltage (V)
Cathode	7650
Anode	8000
Défecteur	7400
Repoussoir d'ions	8010
Cage (Chambre d'ionisation)	8000
Lentille d'extraction	7000

Les conditions expérimentales pour l'emploi de chacun des gaz sont indiquées dans le Tableau IV.II (voir section 3.1 et Figure 3.10). Les pressions indiquées sont celles dans le canon transportant le gaz. Ces conditions ainsi que

toutes les études d'optimisation des distances entre les diverses lentilles, du diamètre de l'opercule etc. ont été établies dans notre laboratoire.

Tableau IV. II
Conditions expérimentales de décharge.

Gaz	Pression (atm)	Courant mA
Hélium	$1,48 \times 10^{-1}$	12
Néon	$7,90 \times 10^{-2}$	12
Argon	$5,43 \times 10^{-2}$	11
Krypton	$4,44 \times 10^{-2}$	11
Azote	$>7,90 \times 10^{-2}$	10

La température de la source MAB fut maintenue de 190 à 200 °C dépendamment de l'expérience, le voltage d'accélération des ions fut de 8 kV et les pressions dans la chambre d'ionisation (voir Figure 3.1) avec l'utilisation de chacun des gaz (incluant celle provenant du GC) sont indiquées au Tableau IV.III (Voir Figure 3.1).

Tableau IV. III
Pressions dans la source MAB avec l'utilisation de chacun des gaz.

Gaz	Pression (atm)
Hélium	$1,32 \times 10^{-7}$
Néon	$3,90 \times 10^{-8}$
Argon	$9,20 \times 10^{-8}$
Krypton	$1,05 \times 10^{-7}$
Azote	$2,00 \times 10^{-5}$

4.1.2 Calibration des masses avec la source MAB

Pour l'ionisation MAB le calibrant différait selon le gaz. Pour l'hélium et le néon, avec des énergies de 19,82 et 16,62 eV respectivement la calibration était

effectuée avec le perfluorokérosène alors que pour les autres gaz de moindre énergie, un mélange de produits fut utilisé. Les produits formant ce mélange sont énumérés dans le tableau IV.IV. Le choix des produits fut basé sur les critères suivants: facilement volatilisables, ions moléculaires suffisamment intenses et avec peu d'isotopes, donc halogénés (chlorés, bromés, iodés) de préférence.

Tableau IV. IV
Mélange calibrant pour l'ionisation MAB (composés aromatiques halogénés).

Formule chimique	Nom de la molécule	m/z
C_6H_6	Benzène	78,0470
C_4H_4S	Thiophène	84,0034
C_6H_5F	Fluorobenzène	96,0375
C_6H_5Cl	Chlorobenzène	112,0080
C_6H_4FCI	1-Chlororo-3-fluorobenzène	129,9986
$C_{10}H_7F$	1-Fluoronaphtalène	146,0532
C_6H_5Br	Bromobenzène	155,9575
$C_{10}H_7Cl$	1-Chloronaphtalène	162,0236
$C_6H_3Cl_3$	Trichlorobenzène	179,9300
C_6H_5I	Iodobenzène	203,9436
C_7H_7I	m-Iodotoluène	217,9593
$C_{10}H_7I$	Iodonaphtalène	253,9592
$C_{10}F_8$	Octafluoronaphtalène	271,9872

C_6H_4BrI	Bromo-4-Iodobenzène	281,8541
$C_6F_4Br_2$	1,4-Dibromotétrafluoro- benzène	305,8302
$C_{12}F_{10}$	Décafluorobiphényl	333,9840
$C_{13}F_{10}O$	Décafluorobenzo- phénone	361,9789
$C_6H_2Br_4$	1,2,4,5- Tétrabromobenzène	389,6890
C_6Br_6	Hexabromobenzène	545,5100

4.2 Source à ionisation électronique

Les expériences ont été effectuées à des énergies des électrons de 70 et 11 eV.

4.2.1 Paramètres instrumentaux

La calibration de l'énergie à 11 eV s'est effectuée en ajustant l'intensité du fragment à m/z 91 du m-xylène à 3% de l'intensité de l'ion moléculaire (m/z 106). Cet ajustement se réalisa en diminuant le potentiel appliqué sur le repousseur d'ions. Au Tableau IV.V sont indiquées les valeurs sur les différentes pièces de la source EI schématisée à la Figure 2.2.

La température de la source fut maintenue à 200 °C. La pression à l'intérieur fut de $3,95 \times 10^{-8}$ atm en incluant la pression provenant du GC. Le voltage d'accélération pour l'analyse des alcanes fut 8 kV alors que pour les analyses des BPC et PAH il fut de 6 kV.

Tableau IV. V
Valeurs des paramètres de la source EI à 70 et 11 eV.

Élément	Énergie des électrons (eV)	
	70	11
Repoussoir d'ions	15,2	-4
Courant de la trappe (μ A)	200	200
Courant d'émission (mA)	1,00	0,53
Courant du filament (A)	4,40	4,16

4.2.2 Calibration

La calibration se fit à l'aide du perfluorokérosène pour l'ionisation à 70 eV et avec le mélange halogéné en mode "low eV".

4.3 Chromatographie gazeuse

4.3.1 Le chromatographe gazeux

Le chromatographe gazeux utilisé est de type "5890" de "Hewlett Packard" et est muni d'un injecteur avec diviseur. Le liner est de type "split injection". La colonne capillaire utilisée est de type DB-5 c'est-à-dire à 5% diphénylsiloxane et 95% diméthylsiloxane. Sa longueur est de 30 m avec un diamètre interne de 250 μ m et un film de 0,25 μ m. La colonne fut achetée chez "Chromatographic Specialties". En tout temps (à l'exception des manipulations) la colonne était chauffée à une température de 150 °C avec un débit d'hélium la traversant de 1mL par minute et avec une pression en tête de colonne de 10 psi. Ce débit fut d'ailleurs également utilisé pour les expériences. En tout temps (au repos et durant les expériences) l'injecteur fut chauffé à 270 °C.

4.3.2 La phase mobile

L'hélium de qualité "zéro" provenant de "Liquid Carbonic" a été utilisé comme phase mobile.

4.3.3 Séparations et programmations chromatographiques

Trois types de mélanges ont été étudiés. D'abord des hydrocarbures aliphatiques saturés, ensuite des PBC puis des PAH. Les séparations chromatographiques se sont déroulées selon les programmations de température indiquées au Tableau IV.VI.

Tableau IV. VI
Programmations chromatographiques de températures.

Analytes	Température initiale (°C)	Temps initial (sec)	Rampe °C / min	Température finale (°C)	Temps final (sec)
Alcanes C18-30	175	1	7	300	3
PAH	150	1	10	300	5
BPC	140	1	8 25	270 300	2 1

4.3.4 L'interface GC-MS

L'interface fut constituée d'une zone thermique de 25 cm de longueur. Cette interface s'étend de la paroi externe du GC jusqu'à l'orifice de la source où pénètre le bout de la colonne chromatographique (voir Figure 3.1). La température fut maintenue à 250 °C

4.4 Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé est un instrument de la compagnie "VG Analytical", Manchester, Angleterre nommé "Autospec-Q" avec une interface "Sios". Le système d'acquisition des données était "VAX 3100" utilisant un système d'application "OPUS".

Cet instrument hybride de géométrie (EBEQQ), illustré à la Figure 4.1, est constitué de trois secteurs (EBE) et de deux analyseurs quadropolaires (QQ). Les premiers secteurs forment un système à double focalisation avec un point de focalisation de vitesse après le deuxième secteur électrostatique et non après le secteur magnétique.

Si les quadropoles sont utilisés, les ions sortant du deuxième secteur électrostatique devront d'abord être décélérés avant de pénétrer dans le premier quadropole. Pour ce faire, un système de lentilles consistant en des plaques circulaires est placé devant le premier quadropole et flotte à environ 6 kV ce qui permet de réduire l'énergie cinétique des ions. Les ions quittant le dernier secteur électrostatique voient alors leur énergie passer de quelques keV à seulement quelques keV.

L'Autospec-Q est équipé de deux détecteurs de type multiplicateurs d'électrons. Le premier détecteur est situé après le deuxième secteur électrostatique et il sert à détecter les ions de haute énergie dans le cas où l'on n'utiliserait que la partie EBE de l'instrument. Quant au deuxième détecteur, situé après le deuxième quadropole, il détectera les ions de haute et de basse énergie.

Dans le cas de la présente étude, seulement la partie EBE de l'instrument fut utilisée.

Cet instrument fonctionne dans un domaine de masse d'environ 3000 à un potentiel d'accélération de 8000 V.

La pression dans les analyseurs fut de $1,32 \times 10^{-10}$ atm.

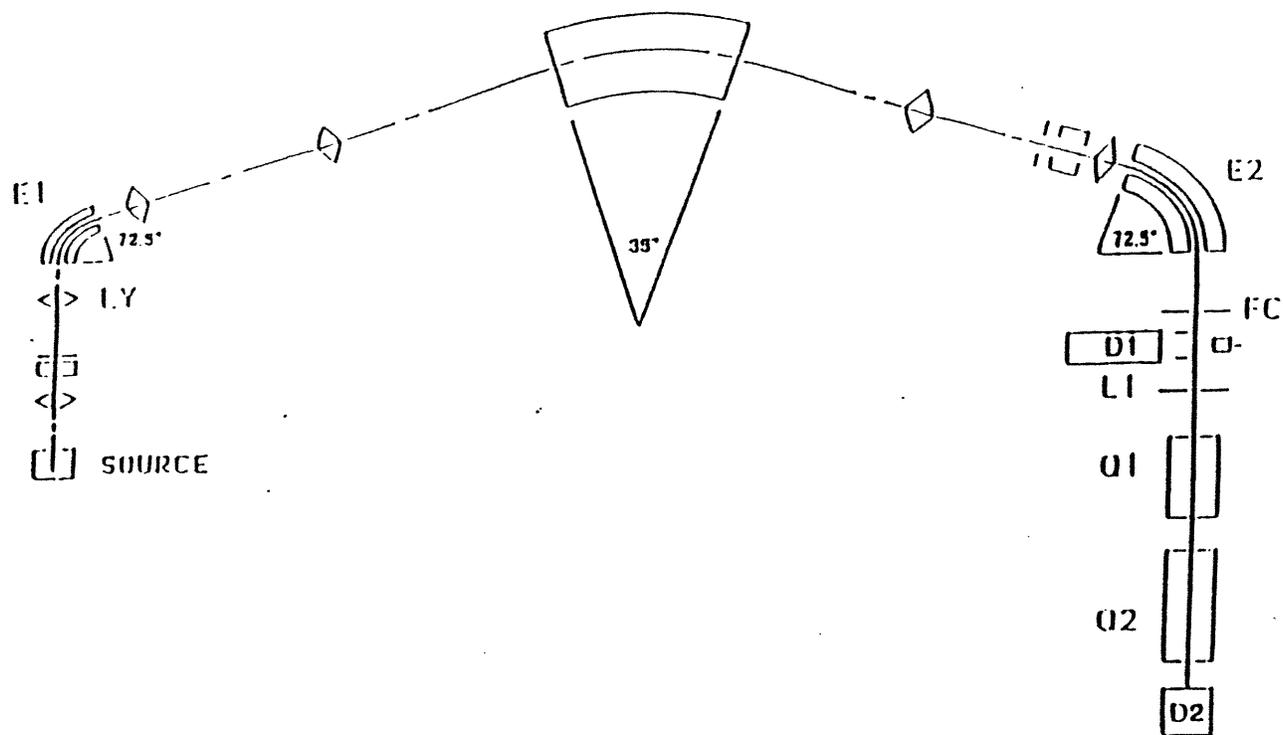


Figure 4. 1
Schéma de l'Autospec-Q⁵².

4.4.2 Focalisation du faisceau d'ions

L'ajustement de l'intensité du signal est réalisé en injectant 1 μL d'acétone dans le réservoir. Tout en maintenant les fentes du collecteur ouvertes, on ajuste les voltages sur les différentes lentilles jusqu'à l'obtention du signal le plus intense et le plus étroit possible pour les pics correspondant aux ions de m/z 43 ou 58 dépendamment du gaz ionisant utilisé. On referme ensuite les fentes du collecteur d'ions jusqu'à une réduction d'environ 10 % de l'intensité du pic.

4.5 Balayages

Les expériences ont été effectuées en deux différents mode: soit à balayage répétitif et à ions présélectionnés.

4.5.1 Balayage répétitif

En balayage répétitif, le balayage s'effectuait en 0,5 sec par décade. La gamme de masses balayées débutait à au moins masse 50 Daltons pour exclure les ions produits par l'ionisation des composantes de l'air. Quant à la limite supérieure, elle dépendait des composés. Ces valeurs ainsi que les résolutions sont indiquées au Tableau IV.VII. La résolution⁷⁹ R est définie par l'Équation 4.1:

$$R = m / \Delta m$$

Équation 4.1

où Δm est la différence de masse entre deux pics adjacents qui sont résolus et m la masse nominale du premier pic. Deux pics sont considérés comme étant séparés si la hauteur de la vallée les séparant représente au maximum 10 % de leur hauteur à eux. Ainsi, pour une résolution de 1000, il sera possible de distinguer deux pics de valeurs m/z égalent à 57,000 et 58,057.

Tableau IV. VII
Paramètres expérimentaux en balayages répétitifs.

Analytes	Basse masse (m/z)	Haute masse (m/z)	Résolution
Alcanes	50	450	1000
PAH	50	300	950
BPC	50	500	950

4.5.2 Balayage à ions présélectionnés

En balayage d'ions présélectionnés, on injectait 2 μL du calibrant dans le réservoir et on choisissait un "lock mass" avec un maximum de 10% d'écart en masse par rapport à l'ion choisi de l'analyte qui en fait était l'ion le plus intense. Le calibrant pénétrait donc à un débit continu dans la source d'ionisation en même temps que les analytes provenant eux, du chromatographe gazeux. L'acquisition était programmée dans le temps dépendamment du temps de rétention de chaque analyte. Le chromatogramme était donc divisé en diverses "fonctions" où dans chacune seulement l'ion sélectionné de l'analyte et son "lockmass" correspondant étaient balayés. Le temps alloué à chacun des deux ions de la fonction fut choisi en approximant que les pics chromatographiques étaient d'une largeur de 6 secondes. Si l'on désire avoir un pic constitué de l'enregistrement de 10 scans : $6 / 10 = 600$ msec. Si dans la fonction d'acquisition on veut balayer deux ions soit celui du lock mass et de l'analyte, alors l'on programmera 300 msec par ion. Le balayage était réalisé en faisant varier le voltage d'accélération des ions.

4.6 Les expériences GC-MS

4.6.1 Droites d'étalonnage

Les droites d'étalonnage ont été effectuées à l'aide d'un étalon interne. Pour le mélange d'hydrocarbures à longues chaînes, l'étalon interne était l'héxadécane, pour les BPC c'était le 2-chlorobiphényle alors que pour le mélange de PAH c'était le naphthalène.

Les solutions étaient préparées en dissolvant les analytes solides et parfois liquides, selon les cas, dans le dichlorométhane pour les alcanes et les PAH et dans un mélange toluène / hexane pour les BPC.

4.6.2 Les analytes

Les alcanes et les PAH ont été achetés chez "*Aldrich*" (Canada) alors que les BPC chez "*Ultra Scientific*".

CHAPITRE 5

ÉTUDE ET OPTIMISATION DES PARAMÈTRES GC-MS

5.1 Introduction

Avant de procéder à des analyses chimiques, quelques paramètres ont dû être étudiés pour évaluer leur influence sur les résultats et pour permettre une optimisation adéquate de l'instrumentation. Ces paramètres sont la position du capillaire dans la source d'ionisation et le débit du gaz vecteur. Par la suite, l'écoulement de la phase stationnaire causant l'élévation de la ligne de base et l'effet de la température de la source d'ionisation ont été observés et comparés avec l'ionisation électronique. Et enfin, la reproductibilité de l'ionisation MAB a été évaluée sur une et plusieurs journées.

5.1.1 Position du capillaire dans la source

La position optimale du capillaire dans la source a été évaluée en mesurant l'intensité du signal pour l'ionisation du naphthalène. L'expérience fut réalisée en mode à balayages répétitifs avec enregistrement des ions de m/z 50 à 130. À chaque position les mesures ont été prises en triplicata. Les gaz utilisés pour produire l'ionisation MAB étaient l'argon et le krypton. Selon la Figure 5.1, pour le premier gaz, la position où l'intensité serait maximale serait à 23 mm à partir de l'entrée du capillaire (voir Figure 3.1) dans la source alors que pour le second, ce serait plutôt à 21 mm. Il est à remarquer que la région où les collisions ont lieu semble être plus étendue pour le krypton que pour l'argon. En effet, la distance à la mi-hauteur de ces deux courbes est de 51 mm pour le krypton alors qu'elle n'est que de 43 mm pour l'argon.

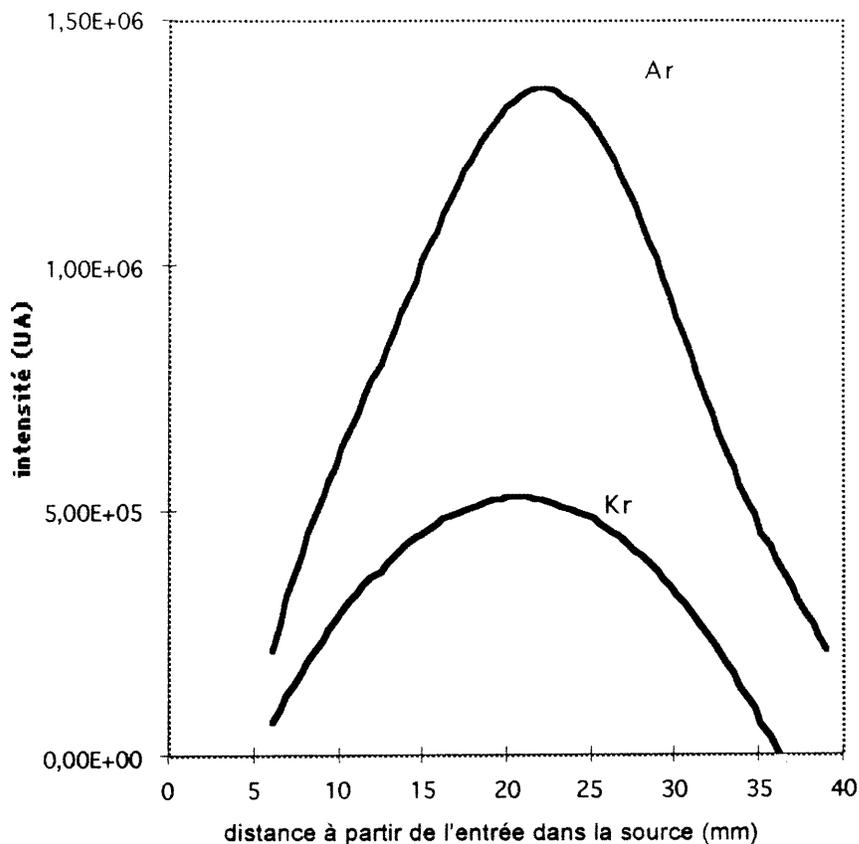


Figure 5. 1
Optimisation de la position de la colonne chromatographique à partir de l'entrée dans la source MAB.

5.1.2 Débit du gaz vecteur

L'intensité du signal est également affectée par la pression en tête de la colonne chromatographique ce qui revient à dire par le volume du gaz vecteur (l'hélium) et d'analyte pénétrant dans la source par minute. Des mesures de l'intensité du signal du naphthalène avec l'ionisation MAB utilisant divers gaz ainsi que l'ionisation EI à 70 eV ont été recueillies à différents débits du gaz vecteur soit de 0,5 , 1,0 , 1,5 et 2,0 mL par minute. L'expérience fut réalisée en mode à balayages répétitifs avec enregistrement des ions de m/z 50 à 130. Afin de mieux percevoir l'effet du débit, des pourcentages de perte d'intensité par rapport au débit du gaz vecteur de 0,5 mL/min ont été calculés. Ces valeurs indiquées au Tableau V.1 ont été obtenues de la

manière suivante: 1- calcul des écarts d'intensité pour les données à 1,0 et 2,0 mL/min par rapport au débit de 0,5 mL/min, 2- division de ces écarts par la donnée à 0,5 mL/min, 3- multiplication par 100. Ces écarts démontrent une certaine tendance: la perte d'intensité s'intensifierait avec la grosseur de l'atome. En effet, du néon au krypton, le phénomène devient de plus en plus important, atteignant jusqu'à près de 16 % pour le krypton. Quant à l'hélium, la perte est assez considérable, se situant entre celle de l'argon et de l'azote. Enfin, les pertes d'intensité à 1,0 et 2,0 mL par minute du néon seraient sensiblement les mêmes qu'en EI à 70 eV. De manière générale, une explication plausible à ces pertes d'intensité avec l'augmentation du débit serait le fait qu'avec une augmentation de pression dans la source, il y a également augmentation de pression devant la fente de sortie de la source (au niveau de la lentille d'extraction), ce qui résultera en un faisceau d'ions moins bien collimaté affectant ainsi l'intensité. Par ailleurs, une diminution du libre parcours moyen des analytes pourrait également intervenir.

Tableau V. 1
Pourcentage de perte d'intensité par rapport au débit d'entrée du gaz vecteur de 0,5 mL/min.

débit du gaz vecteur (mL/min)	He (%)	Ne (%)	Ar (%)	N ₂ (%)	Kr (%)	EI (70 eV) (%)
1	3,22	1,82	2,58	5,03	5,14	1,72
2	9,64	5,52	7,75	15,0	15,6	4,83

Pour permettre une bonne résolution chromatographique, les volumes d'élution dans le couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse, utilisant une colonne capillaire, devraient se situer entre 0,6 et 2 mL par minute⁵³. Si le débit est trop élevé les analytes n'ont pas le temps d'interagir avec la phase stationnaire alors que si le débit est trop faible, les pics deviennent évasés à la base affectant ainsi la résolution. Idéalement, un pic devrait avoir une forme gaussienne. L'éloignement de l'idéal provient de diverses sources reliées ou non à la colonne. Les effets extra-

colonne sont principalement dûs à l'injection alors que ceux dûs à la colonne elle-même sont décrits par l'équation de Van Deemter⁵⁴

$$H = A + B/u + Cu$$

Équation 5.1

où les termes **H**, **A**, **B/u** et **Cu** représentent respectivement la hauteur équivalente d'un plateau théorique, la diffusion d'Eddy, la diffusion longitudinale et la résistance au transfert de masse. Cette équation est représentée graphiquement à la Figure 5.2.

Selon ce graphique, la diffusion due aux parcours multiples ne dépend pas de la vitesse d'écoulement de l'éluant et sa contribution à l'élargissement des pics est constante. Toutefois, puisque les expériences chromatographiques ont été effectuées avec une colonne capillaire, on peut laisser de côté ce terme puisqu'il n'affecte que les colonnes garnies. Aux faibles débits, la diffusion longitudinale prime alors que pour des débits supérieurs au débit optimal, seule la résistance au transfert de masse prend de l'importance.

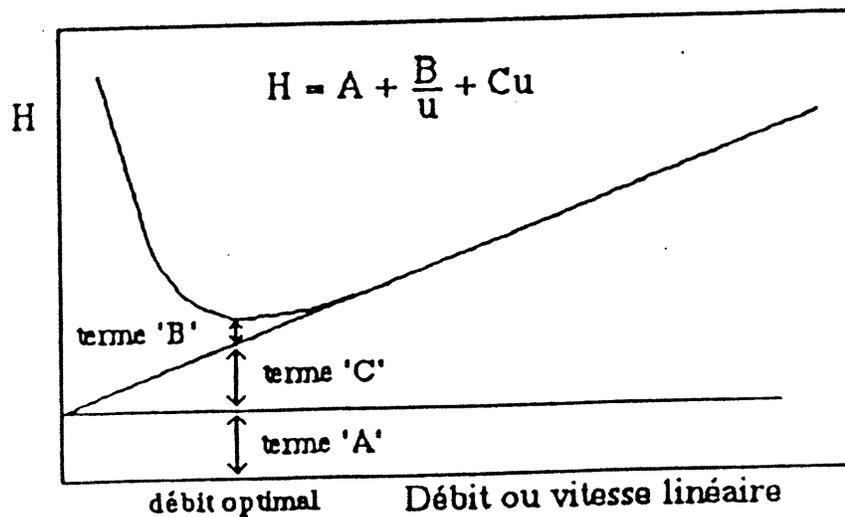


Figure 5. 2
Représentation graphique de l'équation de Van Deemter⁵⁴.

Selon les conditions imposées par la source MAB, c'est-à-dire de travailler à de faibles débits, c'est la diffusion longitudinale qui sera à considérer. Elle produit un élargissement des pics proportionnel au coefficient de diffusion de l'analyte dans la phase mobile, en l'occurrence l'hélium puisque la diffusion dans la phase stationnaire liquide est négligeable. En effet, la vitesse de diffusion serait 10^4 fois plus élevée dans une phase gazeuse.

Donc dépendamment du gaz ionisant choisi, il faudra choisir la bonne pression en tête de colonne tout en gardant en mémoire que pour une séparation chromatographique qualitative, on peut se permettre de réduire la résolution au profit d'une meilleure intensité, surtout si le gaz ionisant donné ne possède pas une très grande section efficace avec l'analyte. Par contre, pour une séparation d'ordre quantitatif, la forme des pics affecte non seulement la résolution mais également l'intégration de l'aire. À basse pression en tête de colonne, on aurait une bonne intensité, les pics chromatographiques devraient être bien séparés mais l'intégration sera affectée. Bref, pour chaque échantillon, dépendamment de ce que l'on recherche, la pression en tête de colonne sera un paramètre important à optimiser. Enfin, il y a également la notion du temps d'analyse qui est à considérer car il y aura évidemment compromis à faire entre celui-ci et l'intensité souhaitée.

5.1.3 L'écoulement de la phase stationnaire

L'écoulement de la phase stationnaire en GC-MS cause en fait l'élévation de la ligne de base. Les vapeurs de la phase stationnaire liquide ainsi que du septum pénètrent continuellement dans la source d'ionisation⁵⁵. Ces molécules seront donc ionisées et produiront un patron de fragmentation typique sur chacun des spectres de masse correspondant au pic chromatographique de l'analyte recherché.

Le signal de fond provenant du chromatographe gazeux pourra donc interférer avec l'assignation des fragments ce qui entraînera une erreur dans l'interprétation du spectre. L'identification de l'analyte, surtout si celui-ci n'est présent qu'en très faible pourcentage dans l'échantillon, deviendra donc très difficile. Il s'agit

donc là d'une importante limitation en ce qui a trait à l'intensité en GC-MS. Il faudra donc injecter des quantités relativement importantes d'échantillon afin d'augmenter l'intensité relative dans le spectre par rapport au signal de fond qui lui, devrait être toutefois constant pour une température donnée.

Le chromatogramme à la Figure 5.3 (page 44) représente le saignement d'une colonne de 30 m de type DB5 (95 % diméthylsiloxane, 5 % diphénylsiloxane) dans un couplage GC-EI-MS. La programmation de température effectuée est de 75 à 300 °C avec un gradient de température de 35 mL par minute. Le saignement devient très important à partir de 250 °C. Le spectre de masse à la Figure 5.4 (page 44), pris à dix minutes, révèle la présence des ions à m/z 73, 207, 281 et 355 provenant de la dégradation du septum ainsi que de la décomposition de la phase stationnaire.

Le chromatogramme de la même programmation de température a été enregistré dans exactement les mêmes conditions instrumentales mais cette fois-ci, avec la source MAB employant l'argon et ensuite le krypton comme gaz ionisant. Ces chromatogrammes sont illustrés aux Figures 5.5 et 5.7. La détection du saignement est beaucoup moins importante avec l'argon alors qu'elle est pratiquement inexistante avec le krypton. En fait, à une température de 300 °C et un temps de dix minutes, la ligne de base en EI est de 20 fois plus élevée qu'en MAB Ar^{*} et de 29 fois plus qu'un MAB Kr^{*} (voir Tableau V.II).

Sur les spectres de masse illustrés aux Figures 5.6 et 5.8, les ions à m/z 207 et 281 correspondent à l'ionisation des molécules des composantes du septum. À la Figure 5.8, il est à remarquer la présence d'un ion à m/z 84 correspondant à l'atome de krypton ionisé.

Les intensités des ions à m/z 207 et 281 ont été comparées en EI et MAB et les résultats sont indiqués au Tableau V.II. Selon les données, les intensités de ces pics sont de beaucoup inférieures à celles obtenues par impact électronique.

Tableau V. II
Rapports des intensités obtenues avec les ionisations EI et MAB de quelques ions caractéristiques de l'écoulement de la phase stationnaire DB5.

	EI 70 eV/ MAB Ar*	EI 70 eV/ MAB Kr*
ion m/z 207	80	434
ion m/z 281	48	272

Enfin, dû à ces molécules qui pénètrent dans la source, il y aura contamination des lentilles ce qui entraînera des problèmes lors de la focalisation et même des décharges électriques pourront se produire. Ceci sera particulièrement important si la source est chauffée à moins de 150 °C. Puisque le saignement est fonction de la température, la contamination sera plus importante si le système chromatographique est employé pour des analyses requierant de hautes températures.

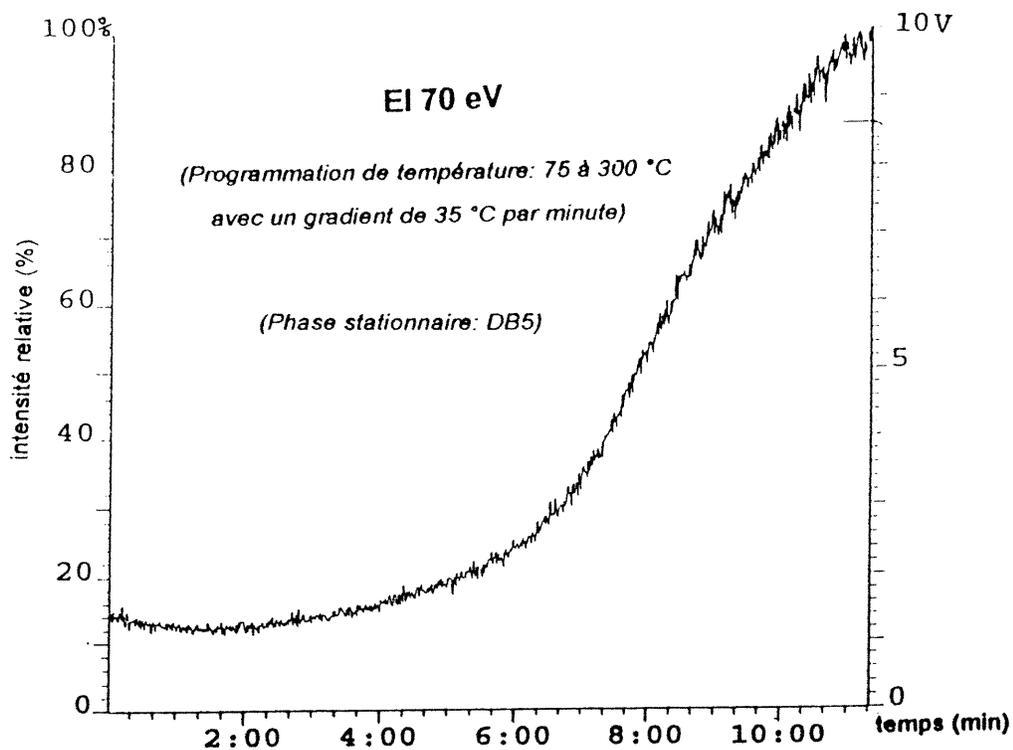


Figure 5.3
Chromatogramme correspondant à l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum avec l'ionisation EI à 70 eV.

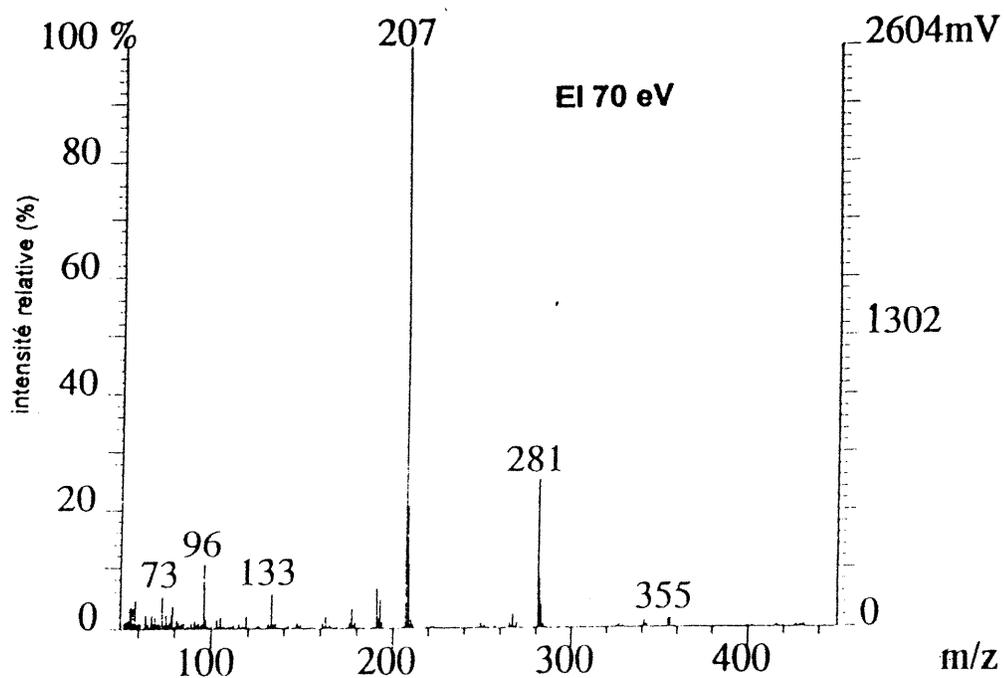


Figure 5.4
Spectre de masse de l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum enregistré à 10 minutes avec l'ionisation EI à 70 eV.

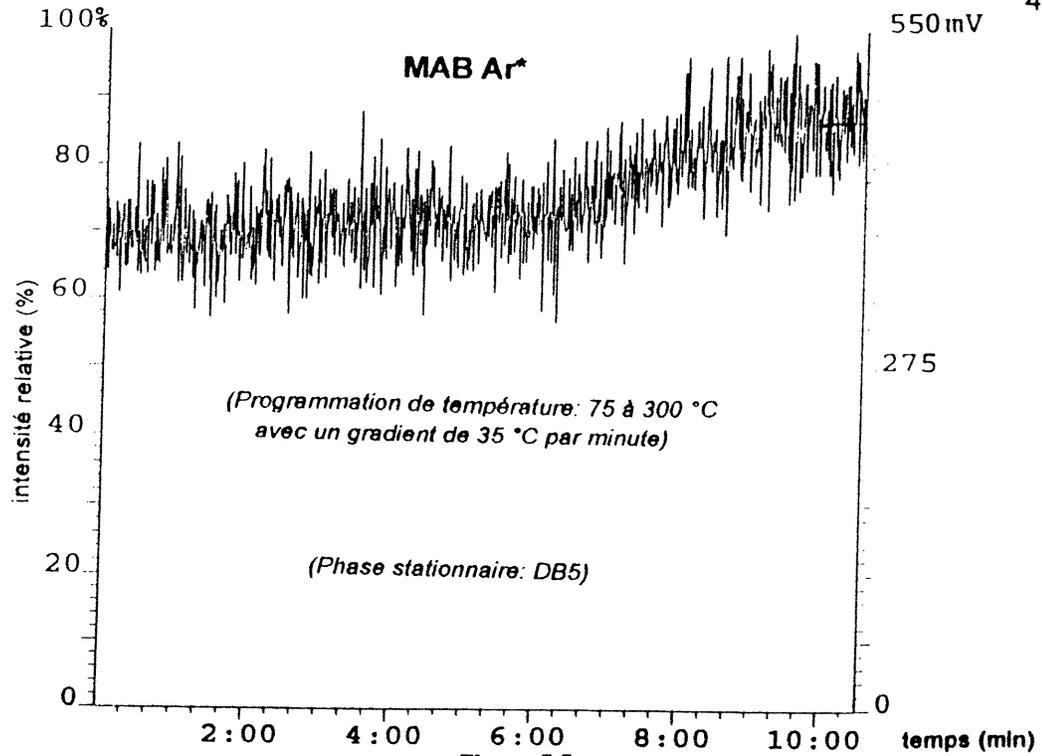


Figure 5.5
Chromatogramme correspondant à l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum avec l'ionisation MAB Ar⁺.

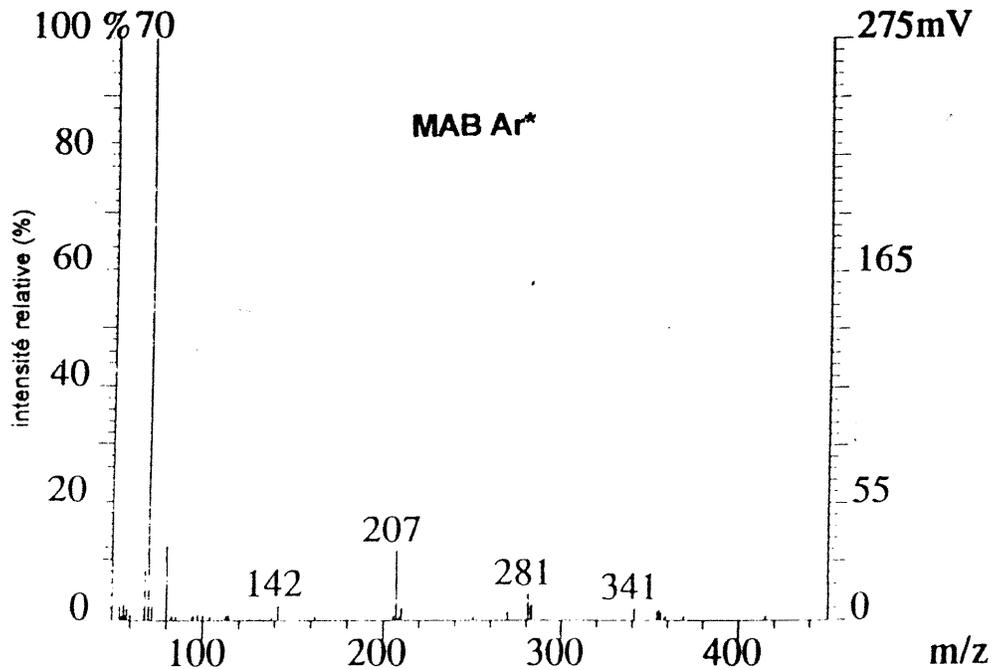


Figure 5.6
Spectre de masse de l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum enregistré à 10 minutes avec l'ionisation MAB Ar⁺.

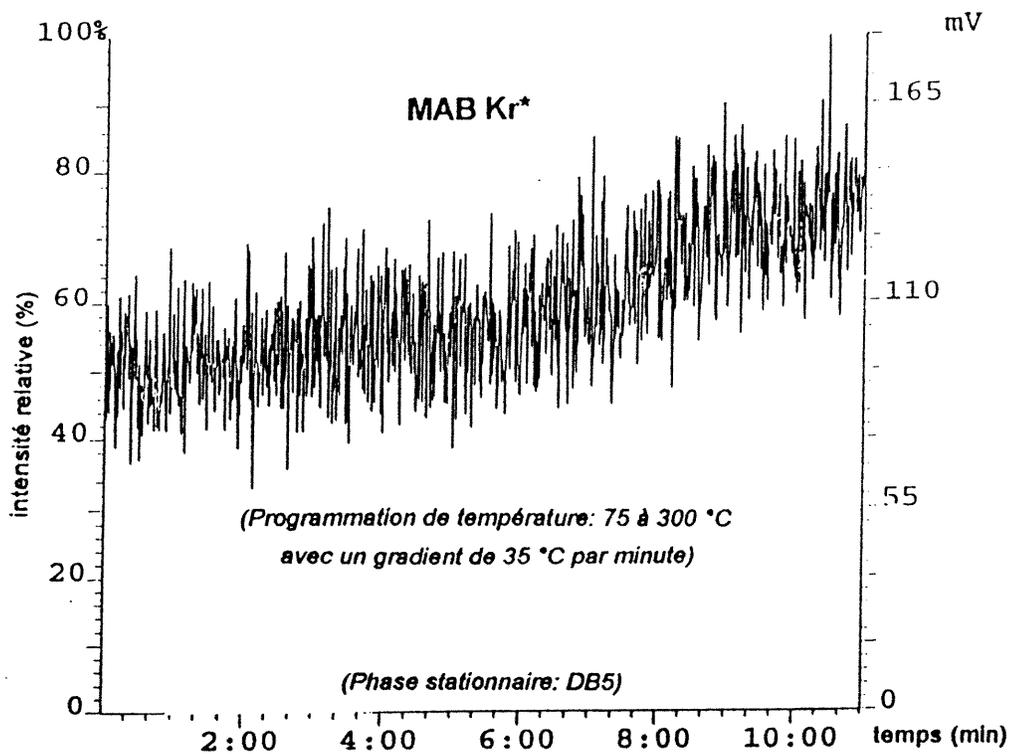


Figure 5.7

Chromatogramme correspondant à l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum avec l'ionisation MAB Kr⁺.

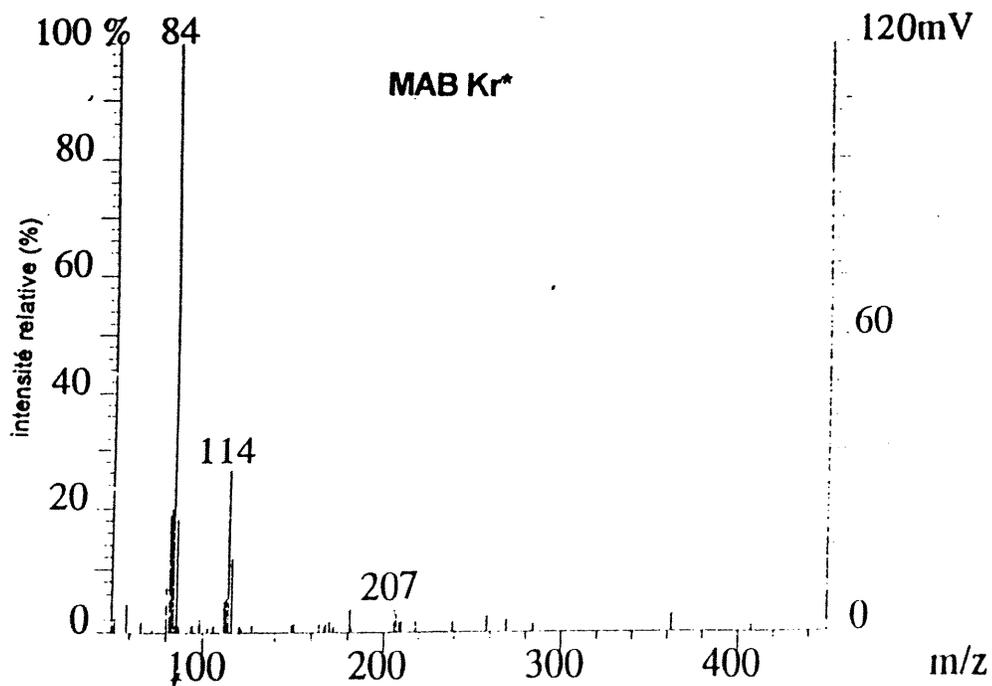


Figure 5.8

Spectre de masse de l'écoulement de la phase stationnaire DB5 et du septum enregistré à 10 minutes avec l'ionisation MAB Kr⁺.

5.1.4 Effet de la température de la source d'ionisation

La température de la source d'ionisation a un effet marqué sur les patrons de fragmentation des molécules thermolabiles soit entre autres les molécules d'alcanes. Avec une augmentation de température, l'intensité de l'ion moléculaire diminue au profit des petits fragments car il y a augmentation de l'énergie interne de vibration⁵⁶. Il y aura alors plus facilement bris des liens. Il est donc possible de modifier la fragmentation en choisissant judicieusement la température de la source tout dépendamment de ce que l'on recherche comme information dans le spectre de masse. Il est important toutefois, de considérer une limite supérieure sans quoi il y aura dégradation et décomposition des molécules fortement thermolabiles ainsi qu'une limite inférieure soit d'environ 140 à 150 °C pour éviter une condensation des molécules résiduelles en provenance de l'échantillon et surtout de la phase stationnaire et du septum. Une telle condensation et dépôt sur les lentilles pourront entraîner des problèmes de focalisation ainsi que des décharges électriques.

Ainsi donc, en EI à 70 eV, si l'on espère augmenter l'intensité relative de l'ion moléculaire en diminuant la température pour obtenir des résultats similaires à l'ionisation MAB, il faudra faire attention à la condensation des molécules résiduelles.

Afin de vérifier si l'effet de la température est indépendant du mode d'ionisation et seulement dépendant de la thermolabilité de l'analyte, une étude fut effectuée. Les résultats sont présentés au graphique de la Figure 5.9. La contribution, en pourcentage, de l'ion moléculaire sur le courant ionique total fut portée en fonction de la température. L'effet est plus marqué pour l'ionisation MAB Ar* avec une pente de la droite environ quatre fois plus élevée.

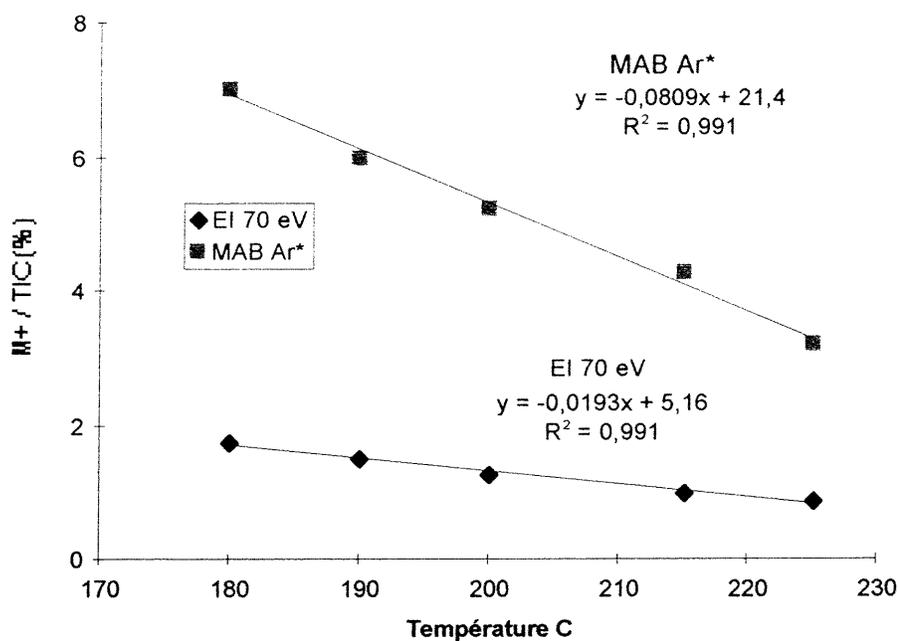


Figure 5.9
Influence de la température sur l'ionisation de l'héxadécane par MAB Ar* et EI 70 eV.

La température de l'interface peut également influencer les résultats. Il peut y avoir dégradation si elle est trop élevée, condensation si elle est trop basse et, à la limite elle peut même influencer la résolution entre les pics chromatographiques.

Tenant compte de tous les effets de la température que ce soit au niveau de la source d'ionisation ou de l'interface, il sera évidemment important de la contrôler et de la maintenir constante durant toute l'analyse.

5.1.5 La reproductibilité

La reproductibilité de l'ionisation MAB a été évaluée en effectuant des expériences sur une même et sur plusieurs journées. Un mélange de deux hydrocarbures aromatiques polycycliques, soit le naphthalène et le pyrène a été utilisé.

5.1.5.1 Reproductibilité dans une même journée

La reproductibilité de l'intensité du signal sur une même journée a été évaluée avec l'ionisation MAB utilisant l'argon comme gaz de décharge à toutes les trentes minutes. Les résultats sont illustrés sous forme de diagramme à la Figure 5.10. Afin de mieux évaluer la dispersion des résultats, l'écart-type relatif (RSD) a été calculé en pourcentage à l'aide de la méthode suivante:⁷⁹

$$\text{RSD} = (s / \bar{x}) * 100 \quad \text{Équation 5.2}$$

où **s** représente l'écart-type et **x** la moyenne.

L'écart-type a été calculé par la formule suivante:⁷⁹

$$s = \left\{ \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 / N - 1 \right\}^{1/2} \quad \text{Équation 5.3}$$

où x_i est la valeur de la $i^{\text{ème}}$ mesure, \bar{x} est la moyenne et **N** le nombre de mesures (dans le cas présent, **N** = 10)

Les valeurs des écarts-types sont indiquées au Tableau V.III. Pour les deux PAH, les valeurs étant inférieures à 5,0 %, on peut conclure que l'ionisation MAB Ar* est reproductible sur une même journée.

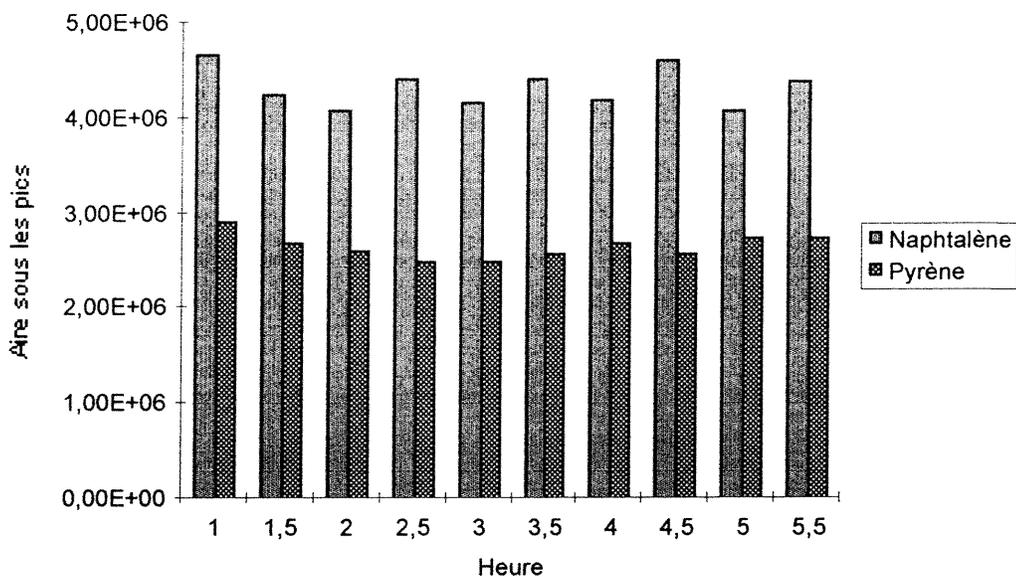


Figure 5.10
Reproductibilité du signal GC-MAB Ar*-MS (aire du pic chromatographique) de deux PAH (naphtalène et pyrène) durant une même journée.

Tableau V. III
Dispersion des valeurs des signaux GC-MAB Ar*-MS (aires des pics chromatographiques) de deux PAH (naphtalène et pyrène) durant une même journée.

PAH	Écart-type relatif (RSD) (%)
Naphtalène	4,7
Pyrène	4,8

(N=10)

5.1.5.2 Reproductibilité sur plusieurs journées

La reproductibilité de l'ionisation sur une plus longue durée de temps a été déterminée en effectuant des expériences sur quatre jours et ce, à des mêmes heures dans la journée. L'instrument fut laissé allumé en tout tant pendant ces quatre jours. Le gaz ionisant fut l'hélium. Les résultats sont illustrés à la Figure 5.11.

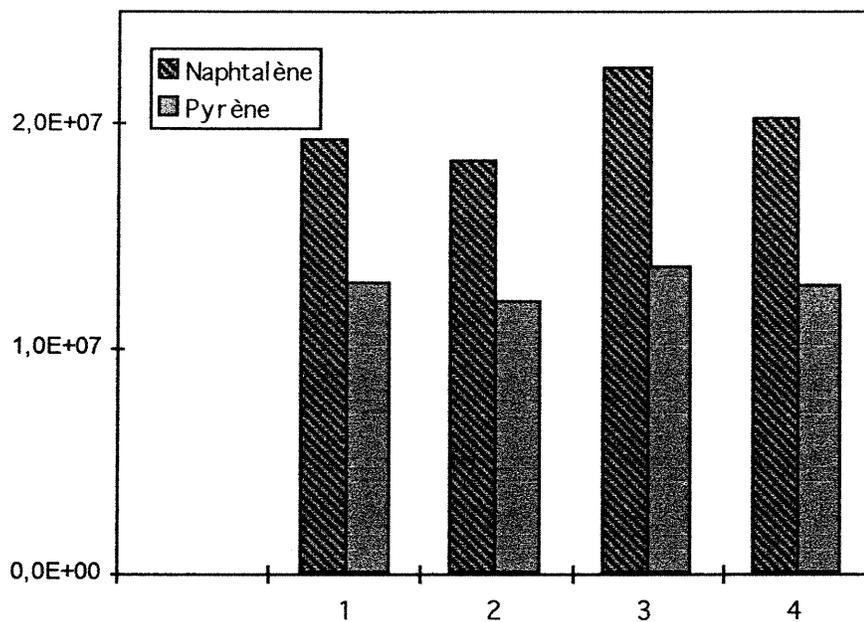


Figure 5.11
Reproductibilité de l'ionisation MAB He pour le rapport Naphtalène/Pyrène pendant quatre jours consécutifs.*

Afin d'évaluer la dispersion des résultats obtenus, les écarts-types relatifs (RSD) en pourcentage ont été calculés selon la méthode décrite en 5.6.1. Ces derniers résultats sont indiqués au Tableau V.IV. Les valeurs ne dépassant pas 10 %, la reproductibilité est excellente.

Tableau V. IV
*Dispersion des valeurs des signaux GC-MAB He⁺-MS
 (aires des pics chromatographiques) de deux PAH (naphtalène et pyrène)
 pendant quatre jours consécutifs.*

PAH	Écart-type relatif (RSD) (%)
Naphtalène	8,7
Pyrène	5,1

(N = 4)

On peut conclure d'après les résultats dans ce tableau que le nombre d'atomes métastables générés sur ces quatre jours serait sensiblement le même et que les espèces chargées seraient efficacement enlevées par le déflecteur. En effet, dans le cas contraire, ce sont ces espèces chargées positivement qui accompliraient l'ionisation.

De plus, il est à noter que la décharge d'hélium est la plus délicate à obtenir dû aux propriétés mêmes de ce gaz. Cette décharge est donc la plus vulnérable face aux problèmes instrumentaux ainsi qu'aux paramètres plus ou moins bien réglés. Considérant cela, on peut s'attendre à des reproductibilités encore meilleures avec les autres gaz.

Bref, selon ces résultats portant sur une journée ainsi que sur plusieurs consécutives, il apparaît que la source MAB peut fournir des résultats reproductibles pour une analyse chromatographique qui pourrait requérir beaucoup de temps.

5.7 Conclusion

Selon cette étude de divers paramètres GC-MS, il est clair que plusieurs paramètres sont importants à optimiser.

D'abord le positionnement de la colonne chromatographique dans la source a été déterminé pour deux gaz, soit l'argon et le krypton. La région optimale est pratiquement la même soit d'environ 22 mm à partir de l'entrée du capillaire dans la source.

Par la suite, il a été observé que non seulement l'intensité diminuait avec le débit du gaz vecteur mais également qu'elle était plus ou moins affectée selon le gaz ionisant sélectionné. Il faudra donc faire un compromis entre l'intensité, la résolution chromatographique et le temps d'analyse dépendamment du type d'analyse et de ce que l'on recherche comme information.

Ensuite, une étude sur l'ionisation du saignement de la phase stationnaire et du septum a été effectuée en comparant l'ionisation électronique avec l'ionisation MAB Ar* et Kr*. Les molécules provenant de la phase stationnaire étaient beaucoup moins ionisées par MAB Ar* et encore moins par MAB Kr*, d'où l'on peut conclure de la qualité de sélectivité de la source MAB.

Par la suite, une étude de l'influence de la température dans la source d'ionisation a confirmé le fait qu'avec une augmentation de température, la fragmentation devient de plus en plus importante. De plus, ce phénomène est plus marqué en MAB comparativement à EI à 70 eV.

Enfin, les résultats sur l'étude de la reproductibilité ont démontré que la source MAB produit une ionisation reproductible en termes d'intensité absolue sur une même et plusieurs journées consécutives.

CHAPITRE 6

ANALYSE D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SATURÉS

Cette première analyse chimique à buts qualitatif et quantitatif portera sur des hydrocarbures à intérêt pétrochimique. Elle sera réalisée par le couplage GC-MS utilisant les sources EI et MAB.

6.1 Introduction

L'industrie pétrochimique et l'emploi du couplage GC-MS

L'industrie pétrochimique est l'une des industries essentielles dans une économie moderne. Ses produits s'étendent de la gazoline au caoutchouc synthétique, en passant par des simples solvants aux composés chimiques des plus complexes. La recherche ainsi que le contrôle de qualité portant sur des milliers de produits reposent sur une instrumentation qui se doit d'être sophistiquée. La spectrométrie de masse joue un rôle clé dans l'analyse du pétrole et de ses sous-produits⁵⁷. Son excellente reproductibilité dans les analyses quantitatives, la possibilité d'obtenir une identification détaillée et enfin la petite quantité requise d'échantillon sont quelques-uns de ses principaux attributs.

Les débuts de l'utilisation de la spectrométrie de masse en tant que technique analytique se firent par l'industrie pétrochimique durant et immédiatement après la Deuxième Guerre Mondiale (1950)⁷⁹. Dans ces développements préliminaires, on retrouve les analyses de mélanges d'hydrocarbures se faisant à l'aide d'un système d'introduction permettant la vaporisation de composés ayant des points d'ébullition jusqu'à 500 à 600 °C à la pression atmosphérique. Par la suite, au début des années soixantes fut introduite la spectrométrie de masse à haute résolution avec comme première application pétrolière par Imperial Chemical Industries, Ltd à Manchester, Angleterre⁵⁷.

Enfin, par l'informatisation des données quelques années plus tard, le couplage avec la chromatographie gazeuse et aujourd'hui, avec l'excellente résolution des colonnes capillaires, il est possible de faire une analyse intéressante des principaux constituants d'une essence de distillation directe.

Le groupe d'hydrocarbures dont il sera question dans la présente étude est celui des hydrocarbures aliphatiques saturés comportant de 16 à 30 atomes de carbones. Comme il est indiqué sur la Figure 6.1 où sont schématiquement représentés les principaux produits pétroliers, le groupe étudié serait constitué de paraffines et de composés à huile domestique et gazole moteur.

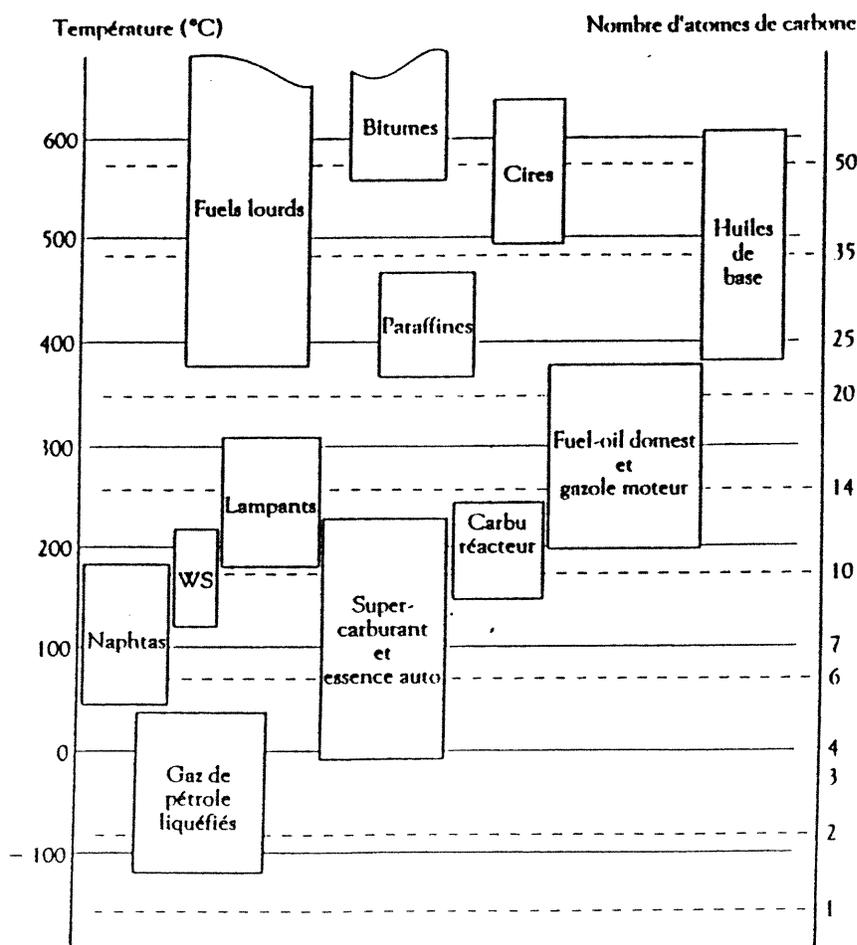


Figure 6. 1
Principaux produits pétroliers et intervalles de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone⁵⁸.

6.2 But de l'analyse d'hydrocarbures aliphatiques saturés par GC-MAB-MS

L'ionisation électronique avec une énergie des électrons de 70 eV est la technique la plus utilisée pour l'analyse de produits pétrochimiques. Toutefois, le potentiel d'ionisation des hydrocarbures à longue chaîne étant d'environ de 10 eV, la fragmentation obtenue est beaucoup trop importante entraînant ainsi un ion moléculaire de très faible intensité. L'identification devient délicate. Quant à la quantification par balayages à ion présélectionné, elle sera difficile si l'on enregistre l'ion moléculaire. L'ionisation en mode "low eV" a donc été envisagée⁵⁹⁻⁶¹. Toutefois, elle présente une pauvre intensité ainsi qu'un manque de reproductibilité dérangeant. L'ionisation MAB pourrait donc être une alternative intéressante puisque l'on peut contrôler la fragmentation en choisissant le gaz métastable possédant l'énergie appropriée et ce, en obtenant des intensités ainsi que des reproductibilités raisonnables. Dans la présente étude il s'agira donc d'évaluer cette hypothèse, bref d'évaluer le potentiel analytique de la source MAB pour l'analyse d'hydrocarbures aliphatiques saturés. Dans un premier temps, elle sera menée en balayages répétitifs et, à la fin, les limites de détection seront déterminées en mode à balayage à ion présélectionné. Mais avant tout, il s'agira de trouver le gaz ionisant le plus appropriés pour l'ionisation de ce type d'alcane.

6.3 Choix du gaz ionisant

Selon le Tableau III.I où sont indiquées les énergies d'excitation des états métastables des divers gaz utilisés en MAB, l'argon serait un gaz intéressant. En effet, il possède une énergie de 11,55 eV, c'est-à-dire tout juste supérieure à l'énergie nécessaire pour casser un lien sigma C-C d'un alcane requérant 10 eV. De plus, il pourrait être sélectif n'ionisant pas les molécules ayant un potentiel d'ionisation supérieur à 11,55 eV. Toutefois pour s'assurer du choix, une analyse de l'héxadécane a été effectuée avec tous les gaz (sauf le xénon). Le paramètre considéré sera l'ion moléculaire selon les critères suivants: l'intensité relative, la contribution au courant ionique total et enfin, l'intensité absolue.

6.3 L'ion moléculaire

6.3.1 L'intensité relative

Selon les Figures 6.2 et 6.3 ainsi que les données au Tableau VI.1, on obtient avec l'ionisation électronique à 70 eV une plus grande abondance relative pour l'ion moléculaire qu'avec l'ionisation MAB He* et MAB Ne*. Ce phénomène est d'ailleurs conforme à la littérature⁶². Avec le krypton et l'azote, l'ion moléculaire constitue l'ion de base. Avec ces deux gaz, l'identification de l'hydrocarbure est directe et sans équivoque. Quant aux résultats obtenus avec l'argon, ils sont intermédiaires pour l'ensemble MAB et sont similaires à ceux obtenus avec l'ionisation électronique en mode "low eV". Il présente une fragmentation homogène et un ion moléculaire d'une intensité relative suffisante à des fins d'identification.

Tableau VI. 1
Comparaison de l'intensité relative de l'ion moléculaire (M^+) pour l'héxadécane avec l'ionisation MAB (utilisant divers gaz) et EI.

Ionisation	M^+ rel. int. (%)
Hélium	2
Néon	6
Argon	40
Krypton	100
Azote	100
EI 11 eV	40
EI 70 eV	8

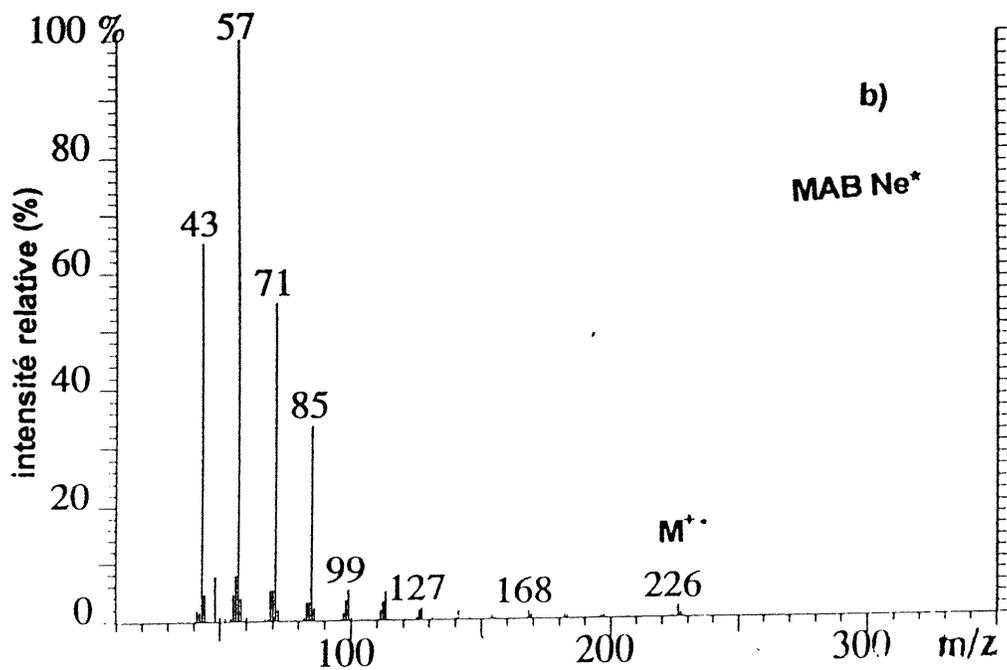
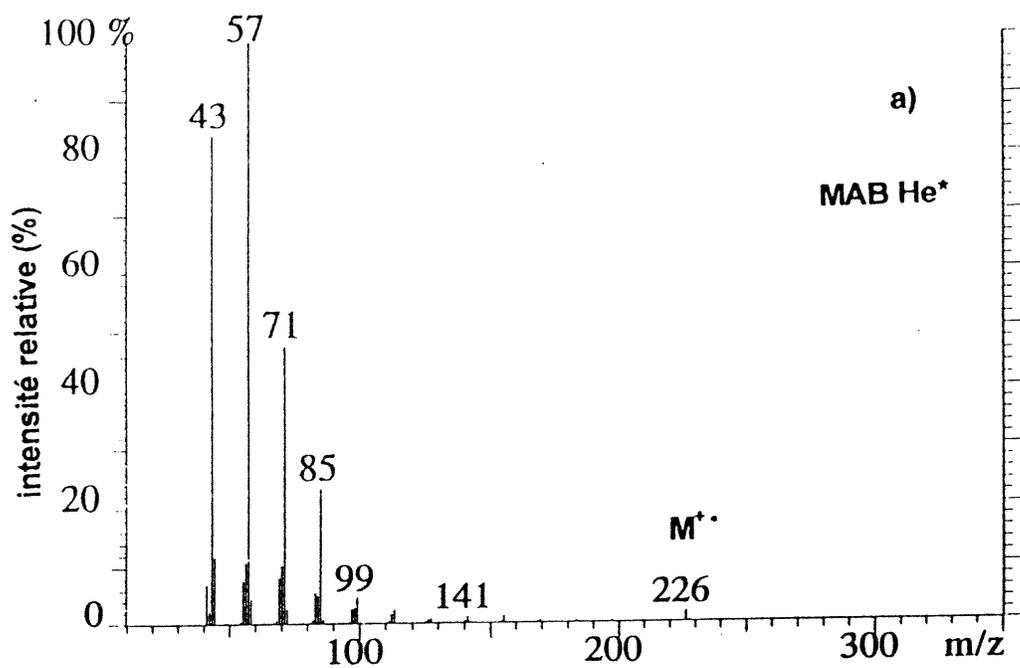


Figure 6. 2
Spectre de masse de l'Héxadécane avec l'ionisation MAB a) Helium⁺, b) Néon⁺, c) Argon⁺, d) Krypton⁺ et e) Azote⁺.

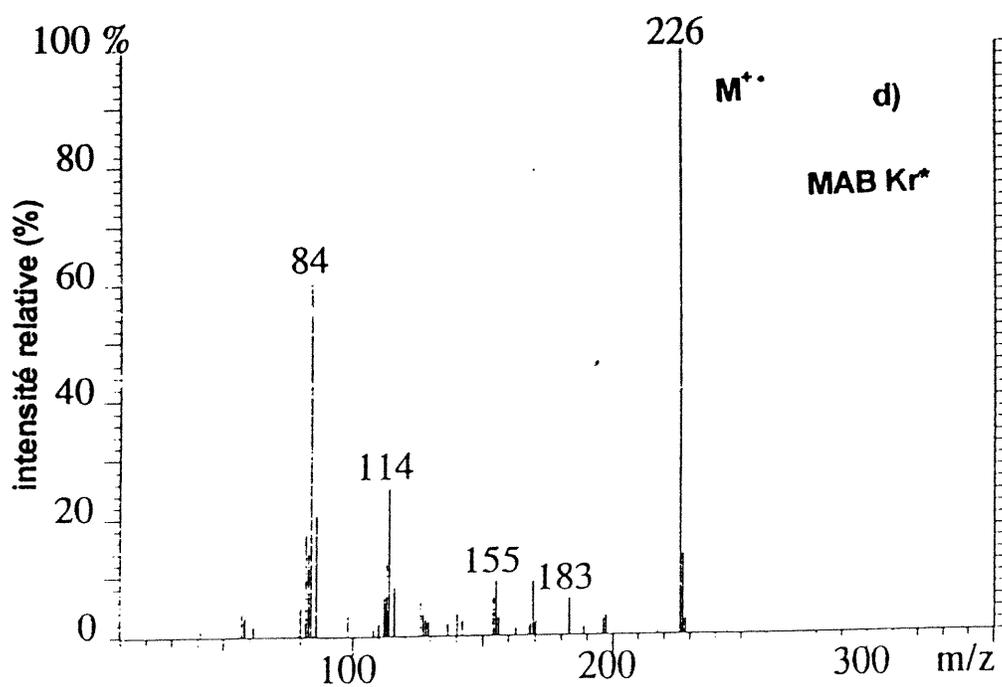
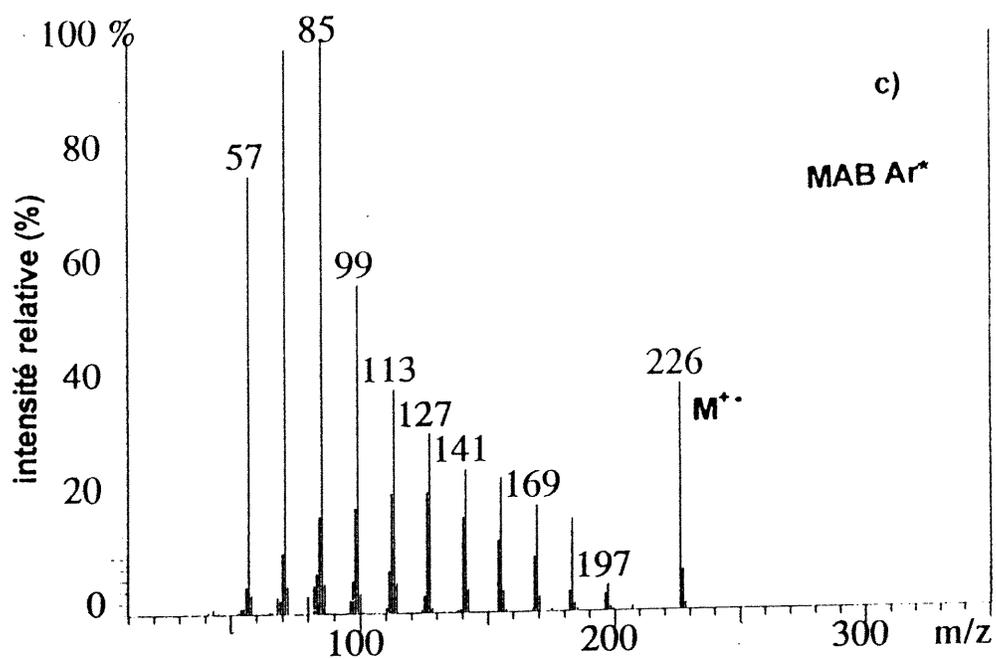


Figure 6. 2... (Suite)
Spectre de masse de l'Héxadécane avec l'ionisation MAB a) Helium*, b) Néon*, c) Argon*, d) Krypton* et e) Azote*.

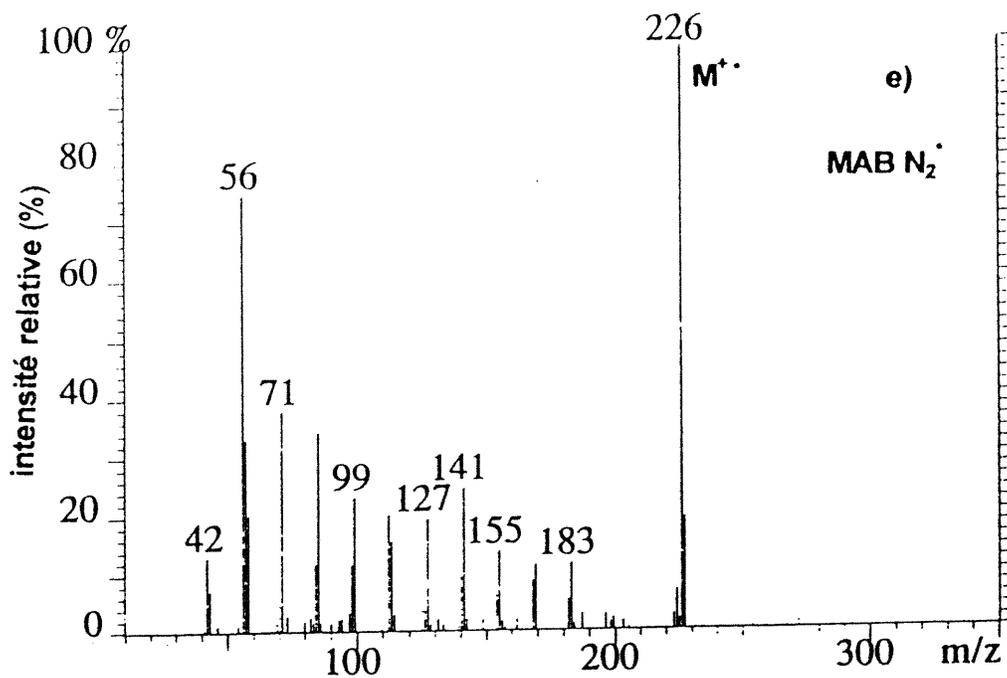


Figure 6. 2... (Suite)
Spectre de masse de l'Héxadécane avec l'ionisation MAB à) Héllum*, b) Néon*, c) Argon*, d) Krypton* et e) Azote*.

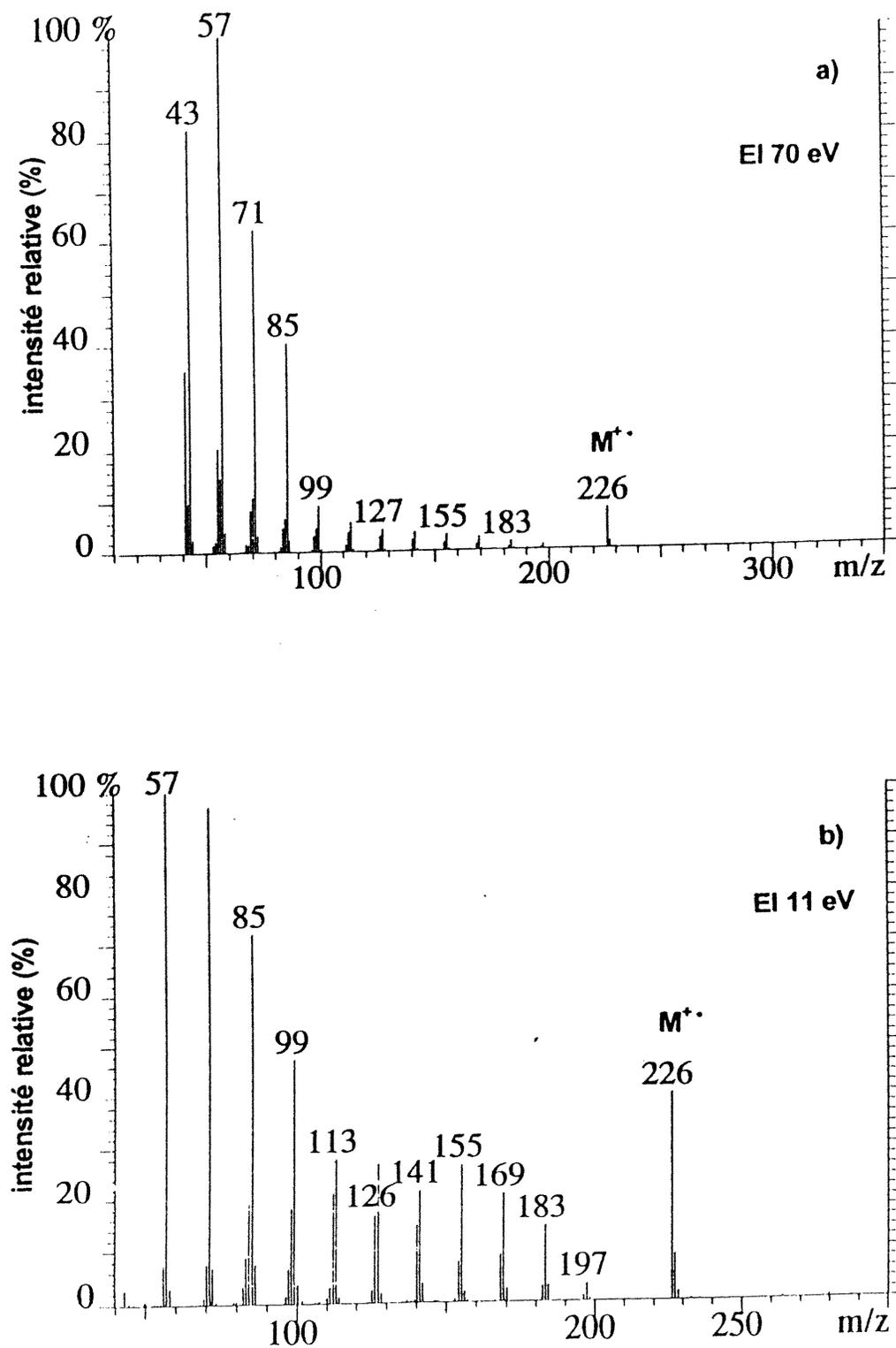


Figure 6.3
Spectre de masse de l'Héxadécane avec l'ionisation EI à a) 70 eV et b) 11 eV.

6.3.2 Contribution de l'ion moléculaire sur le courant ionique total (TIC)

Selon le Tableau VI.II, l'abondance de l'ion moléculaire par rapport au TIC est encore une fois plus faible avec l'ionisation MAB He* et Ne* qu'avec l'ionisation électronique à 70 eV. Selon le spectre de masse, avec le krypton, on obtient une valeur de 50,4 % Il y a donc très peu de fragmentation. L'atome de krypton métastable, avec une énergie de 9,92 eV ne transfère que l'énergie nécessaire à l'ionisation de cet alcane. De plus, il en ressort que l'estimation de la valeur de l'énergie d'ionisation de 10 eV des longs hydrocarbures est acceptable. Toutefois, l'atome de krypton est lui-même ionisé présentant un pic à m/z 84. Quant à l'ionisation avec l'azote, il est à remarquer que contrairement au krypton, même si l'ion moléculaire est le pic de base, il ne constitue toutefois que 19 % du TIC. Ceci pourrait être dû au fait que l'atome d'azote possède plusieurs niveaux énergétiques d'excitation dont un à une énergie de 11,88 eV (Tableau III.I). Et enfin, en employant l'argon comme gaz ionisant, on obtient encore une fois un résultat intermédiaire et semblable à EI "low eV".

Tableau VI. II
L'abondance de l'ion moléculaire sur le courant ionique total (TIC).

Ionisation	M⁺ du TIC (%)
Hélium	0,40
Néon	0,70
Argon	11
Krypton	50
Azote	19
EI 11 eV	11
EI 70 eV	1,9

6.3.3 L'intensité absolue de l'ion moléculaire

L'intensité absolue de l'ion moléculaire a été déterminée en mesurant l'aire sous le pic chromatographique correspondant à l'enregistrement de cet ion uniquement. Toutes les expériences ont été effectuées en triplicata. Par la suite, un calcul des rapports des intensités absolues des ions moléculaires produits avec l'ionisation EI par rapport à l'ionisation MAB (avec chacun des gaz) a été effectué. Ces rapports sont rapportés au Tableau VI.III. Une tendance évidente se dessine. Les gaz les plus énergétiques offrent une meilleure intensité du signal étant donné leurs meilleures sections efficaces de collision mais, produisant une grande fragmentation, ils engendrent un ion moléculaire de plus faible d'intensité.

D'abord avec l'hélium comme gaz de décharge, on obtient une meilleure intensité qu'avec le néon par rapport à EI 70 eV puisque la section efficace de collision avec un alcane est supérieure. Il y a donc compensation pour la faible intensité de l'ion moléculaire (dû à la trop grande fragmentation) par la meilleure sensibilité.

Quant au krypton, malgré une fragmentation très limitée qui aurait pu mener à une bonne intensité de l'ion moléculaire, ce dernier est 62 fois inférieur par rapport à EI 70 eV puisqu'il possède une pauvre section efficace de collision.

Par ces données, on peut également constater que pour une ionisation dite "douce" avec la source MAB, l'ionisation avec l'azote procure un signal plus intense que le krypton.

Enfin, toujours selon le Tableau VI.III, avec l'argon on obtient une valeur des signaux seulement sept fois moins intenses qu'en EI 70 eV. L'argon présente donc la meilleure intensité car il constitue une ionisation douce produisant un ion moléculaire d'une intensité convenable et ce, avec une bonne section efficace de collision.

Tableau VI. III
*Comparaison entre les intensités absolues de l'ion moléculaire de l'héxadécane
obtenues avec l'ionisation MAB (utilisant divers gaz) et EI à 70 eV.*

	EI / He*	EI / Ne*	EI / Ar*	EI / Kr*	EI / N ₂ *
rappor	25	56	7	62	41

En considérant ces résultats ainsi que ceux dans les tableaux précédents et le spectre de masse, il advient que l'argon serait un choix judicieux pour l'analyse des hydrocarbures. Il présente un ion moléculaire intense en termes absolu et relatif ainsi qu'une intéressante fragmentation homogène.

6.4 Analyse d'un mélange d'hydrocarbures C-18 à C-30 par MAB Ar*

Le gaz de décharge ayant été déterminé, une analyse a été effectuée sur un mélange d'hydrocarbures de plus grande longueur. Le chromatogramme obtenu est représenté à la Figure 6.4.

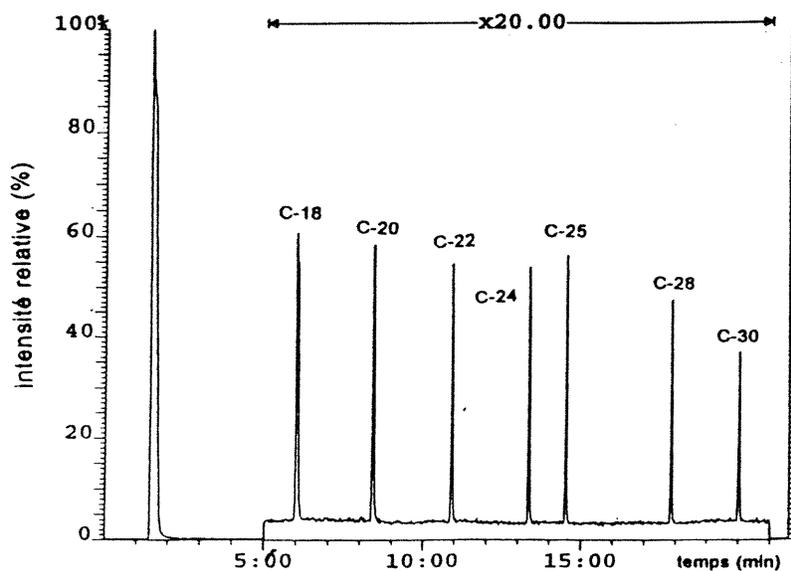


Figure 6.4

*Chromatogramme représentant la séparation d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques.
La programmation chromatographique est indiquée à la section 4.3.3, chapitre 4.
Quantité injectée: environ 100 ng.*

6.4.1 Comparaison des spectres de masse du Tétracosane

À la Figure 6.5 sont représentés les spectres de masse obtenus pour le Tétracosane avec l'ionisation MAB Ar⁺ et EI à 70 eV.

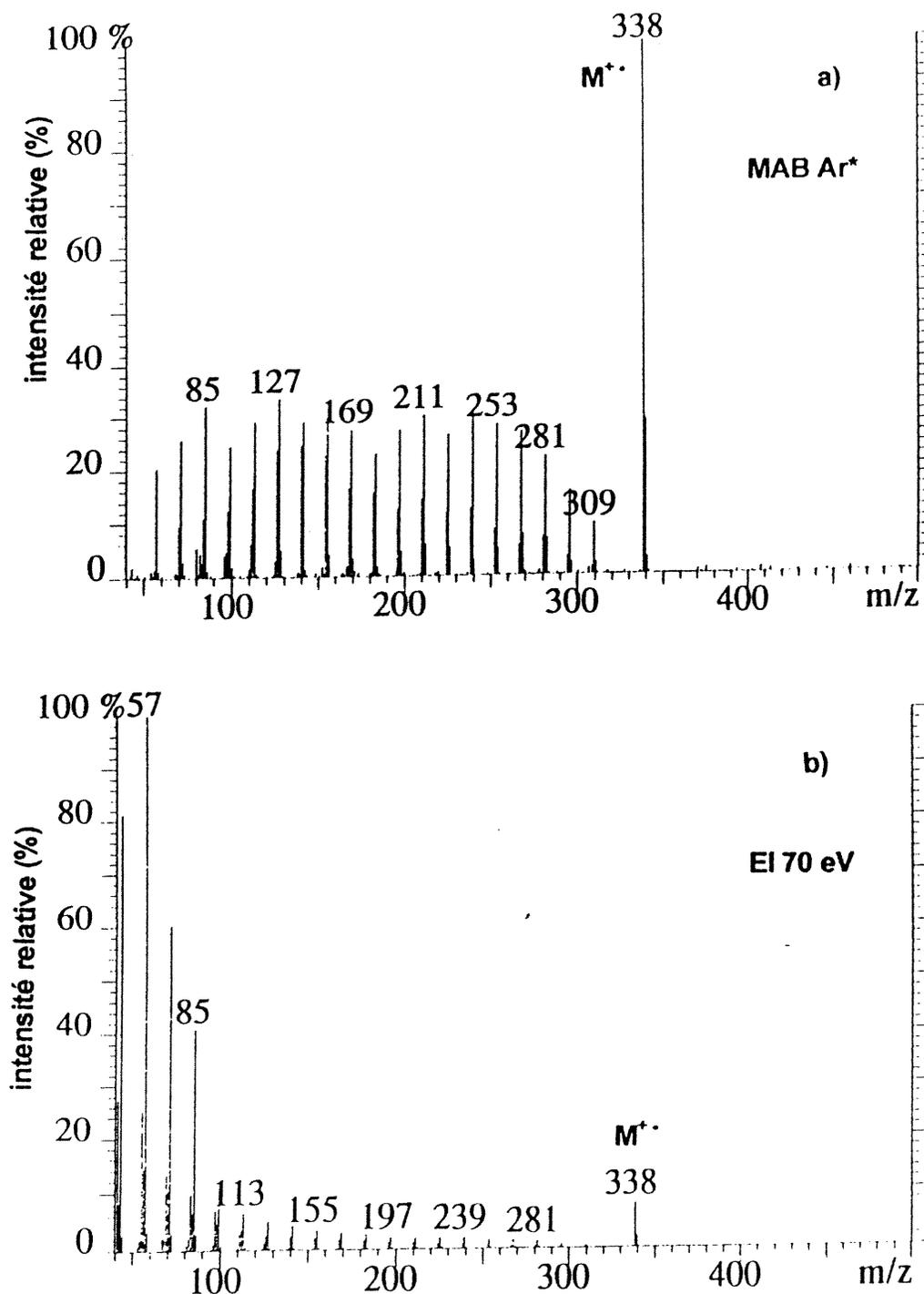


Figure 6. 5
Spectre de masse du Tétracosane avec l'ionisation a) MAB AR⁺ et b) EI à 70 eV.

Avec l'ionisation électronique à 70 eV, les ions de faible m/z sont très abondants alors que l'ion moléculaire est très faible contrairement à l'ionisation MAB Ar* où ce dernier est l'ion de base. De plus, l'ionisation MAB Ar* offre une distribution des fragments beaucoup plus homogène à l'opposé de EI à 70 eV où les fragments dominants sont à basse masse.

Avec la source EI, en réduisant l'énergie des électrons, c'est-à-dire en travaillant dans un mode dit "ionisation douce" on obtient le spectre à la Figure 6.6. La fragmentation des analytes est réduite et on observe une augmentation de l'abondance relative de l'ion moléculaire.

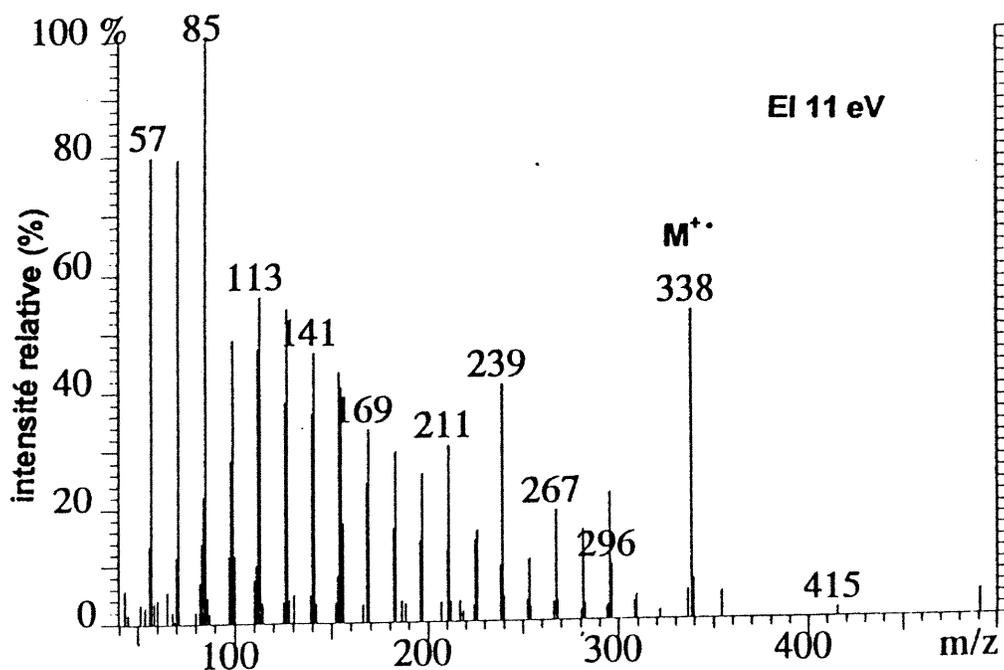


Figure 6.6
Spectre de masse du Tétracosane avec l'ionisation EI en "low eV" (11 eV).

6.4.1.1 Élimination des ions $M^+ - 1H$ ET $M^+ - 2H$

Comme il est possible de constater sur les spectres de masse produits avec l'ionisation électronique à 11 eV, il y a production d'ions à $M^+ - 1H$ et $M^+ - 2H$. Ces ions sont dûs à des collisions ion-molécule. Selon la littérature⁶³⁻⁶⁵, il semblerait que ce phénomène s'accroît avec une augmentation de la chaîne carbonnée et la quantité d'échantillon. Par contre, ce phénomène n'est point visible sur la Figure 6.5, avec l'ionisation MAB Ar*.

6.4.2 L'ion moléculaire

6.4.2.1 L'intensité relative

Selon le Tableau VI.IV, pour tous les alcanes excepté l'octadécane, avec l'ionisation MAB, l'ion moléculaire constitue l'ion de base du spectre de masse alors qu'il est très faible en ionisation électronique à 70 eV. Ce phénomène en EI est dû à la très grande quantité d'énergie transférée à la molécule engendrant une fragmentation importante. Avec l'ionisation EI en mode "low eV", l'intensité de l'ion moléculaire est intermédiaire.

6.4.2.2 Contribution de l'ion moléculaire au courant ionique total

Les contributions relatives de l'ion moléculaire sur le courant ionique total sont également indiquées au Tableau VI.IV. Là encore les données sont en faveur de l'ionisation MAB.

Il est donc clair à partir de ces résultats qu'une analyse qualitative est de loin facilitée en MAB. En effet, pour identifier un alcane d'un autre, on ne peut se fier à la fragmentation puisque ce sont des homologues. Les fragments produits seront les

mêmes. La production d'un ion moléculaire intense est donc nécessaire à l'identification.

Tableau VI. IV
Intensités relatives des ions moléculaires ($M^{+\bullet}$) et leur contribution au courant ionique total (TIC).

Nombre de carbones	EI 70 eV		EI 11 eV		MAB Ar*	
	intensité relative du $M^{+\bullet}$ (%)	intensité du $M^{+\bullet}$ sur le TIC (%)	intensité relative du $M^{+\bullet}$ (%)	intensité du $M^{+\bullet}$ sur le TIC (%)	intensité relative du $M^{+\bullet}$ (%)	intensité du $M^{+\bullet}$ sur le TIC (%)
18	12	2,15	56	5,89	92	8,56
20	11	2,12	48	5,38	100	9,06
22	16	2,04	77	4,87	100	9,23
24	14	2,02	53	3,77	100	9,06
28	11	1,85	46	2,74	100	9,18
30	11	1.70	56	2,58	100	8,90

6.4.2.3 L'intensité absolue de l'ion moléculaire

Le Tableau VI.V indique les résultats d'une étude comparative des intensités de l'ion moléculaire en MAB Ar* et l'ionisation électronique à basse et haute énergie. Les résultats démontrent que l'intensité obtenue avec l'ionisation MAB Ar* est intermédiaire, soit inférieure à EI 70 eV mais supérieure à EI 11 eV. Par ailleurs, il est possible de remarquer que l'écart des intensités MAB/EI 70 eV diminue avec une augmentation de la chaîne carbonnée.

Tableau VI. V
Comparaison des intensités de MAB Argon, EI à 70 et 11 eV pour un mélange d'hydrocarbures en balayages répétitifs.*

Nombre de carbones	Courant ionique total		Ion moléculaire	
	EI 70 eV/ MAB Ar*	MAB Ar*/ EI 11 eV	EI 70 eV/ MAB Ar*	MAB Ar*/ EI 11 eV
	20	43	13	9
22	42	8	7	16
24	41	7	7	15
28	29	5	4	19
30	23	5	3	17

6.5 L'intensité absolue du courant ionique total

L'intensité absolue du courant ionique total obtenue avec MAB Ar* est encore fois intermédiaire entre EI à 70 et 11 eV selon les données du Tableau VI.V. De plus, elle aussi semble se rapprocher de celle obtenue en EI à 70 eV à mesure que la masse molaire de l'hydrocarbure augmente.

6.6 Reproductibilité en balayages répétitifs

La reproductibilité des résultats de la source MAB pour l'ionisation des hydrocarbures a été évaluée en calculant les écart-types relatifs en pourcentage (voir méthode de calcul à la section 5.6.1) des rapports de l'aire du pic chromatographique de l'hydrocarbure sur celle du pic d'un étalon interne, en l'occurrence l'héxadécane. Un étalon a donc été utilisé afin d'éliminer l'erreur du

volume d'injection. Selon les valeurs rapportées au Tableau VI.IV, la reproductibilité est supérieure globalement à celles obtenues dans les deux modes en ionisation électronique. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'en MAB on est en présence d'un faisceau d'une énergie quantique contrairement à EI où il y a plutôt une distribution d'énergie. L'ionisation en mode "low eV", est quant à elle, particulièrement sujette aux perturbations instrumentales et, selon la section 2.1.2.4 du chapitre 2, si l'énergie des électrons venait à changer, l'efficacité de collision décroîtrait drastiquement.

Tableau VI. VI
Comparaison de la reproductibilité en balayages répétitifs pour un mélange d'hydrocarbures.

Nombre de carbonés	EI 70 eV Écart-type (%)	EI 11 eV Écart-type (%)	MAB Ar* Écart-type (%)
18	12	20	7
20	9	16	7
22	6	11	4
24	3	9	1
28	4	4	6
30	6	2	6

(La reproductibilité a été évaluée sur trois injections: N = 3)

6.7 Limites de détection en balayages à ions présélectionnés

Jusqu'à présent, l'étude du potentiel analytique de la source MAB pour l'analyse des longs hydrocarbures aliphatiques s'est déroulée en balayages répétitifs. Toutefois, lorsque qu'il s'agit de la détection au niveau traces, on doit procéder à un enregistrement à ion présélectionné afin d'augmenter l'intensité.

Les limites de détection en considérant un rapport S/N = 3 (S: hauteur du signal de l'analyte, N: la variation pic à pic du signal de fond) sur le chromatogramme, ont été déterminées en MAB Ar* et EI 70 eV. L'ion moléculaire fut sélectionné en MAB alors que celui à m/z 57 en EI, ces ions étant les plus intenses dans chaque cas respectivement. Les résultats sont reportés au Tableau VI.VII. Globalement, les limites sont d'environ trois fois meilleures avec la source EI. À priori, ces résultats pourraient être surprenants étant donné le fait que l'ionisation EI procure un signal de plus grande intensité pour ces hydrocarbures selon le Tableau VI.I. Une explication plausible serait le fait que l'ionisation MAB Ar* ionise très peu les analytes provenant de l'écoulement de la phase stationnaire tel qu'il a été possible de constater au Tableau V.II engendrant ainsi un signal de fond plus faible. Le signal de l'analyte devient plus facile à distinguer. Le rapport signal de l'analyte/bruit serait ainsi augmenté avec l'ionisation MAB⁵⁰.

Tableau VI. VII
Comparaison des limites de détection en balayages à ions présélectionnés pour quelques hydrocarbures. (S/N=3)

Nombre de carbones	MAB Ar* m/z M ⁺ (pg)	EI 70 eV m/z 57 (pg)
18	18	7
20	17	6
22	15	9
24	21	6

(quantités sur colonne, après le diviseur d'injection)

6.8 Conclusion

Selon les résultats dans ce chapitre, il en ressort que l'ionisation MAB, employant l'argon comme gaz de décharge, permet une identification adéquate des hydrocarbures aliphatiques saturés et ce, avec une intensité acceptable.

D'abord le choix de l'argon, avec une énergie d'excitation de 11,55 eV, est justifié par une fragmentation de l'héxadécane produisant un ion moléculaire d'une

bonne intensité relative soit de 40 % avec une contribution sur le courant ionique total de 11 %, données qui sont exactement les mêmes avec EI à 11 eV. Quant à l'intensité absolue, toujours pour l'ion moléculaire, c'est avec l'argon que l'on obtient les meilleurs résultats en comparaison avec l'ionisation électronique à 70 eV.

Avec l'analyse du mélange d'hydrocarbures comportant de 18 à 30 atomes de carbones, il a été possible de remarquer, tout d'abord en balayages répétitifs, une intensité du courant ionique total ainsi que de l'ion moléculaire intermédiaire entre EI à 11 et 70 eV. De plus, ces résultats démontrèrent une meilleure reproductibilité en MAB Ar*.

Enfin, les limites de détection en balayages à ion présélectionné sont environ 3 fois plus élevées en MAB. Ces résultats sont principalement dûs au fait que le signal de généré avec l'ionisation MAB Ar* est inférieur à celui produit par EI à 70 eV.

En résumé, le grand avantage d'utiliser l'ionisation MAB pour ce type d'analyse réside dans le fait que l'intensité relative de l'ion moléculaire étant augmenté, il devient possible de mieux repérer celui-ci et cet avantage est d'autant plus significatif dans les mélanges où des signaux interférents pourraient masquer la présence de l'ion moléculaire lorsque l'on utilise EI à 70 eV.

CHAPITRE 7

ANALYSE DES BIPHÉNYLES POLYCHLORÉS

La seconde analyse portera sur les biphényles polychlorés, une importante classe de composés polluants étant donné leur persistance, leur toxicité et leur bioaccumulation.

7.1 Introduction

Origines et découverte des BPC (biphényles polychlorés)

Les BPC forment une classe de composés aromatiques chlorés reconnue pour ses remarquables propriétés physiques et chimiques. En effet, ils possèdent une grande stabilité thermique, une résistance à l'oxydation, aux acides et aux bases et enfin d'intéressantes propriétés diélectriques. L'utilisation des BPC se retrouve donc dans la construction de condensateurs, transformateurs, systèmes hydrauliques, turbines à gaz, pompes, adhésifs, textiles etc ^{66 et 67}. Ces produits ont été utilisés depuis 1930 mais leur utilisation a été bannie à la fin des années soixante dix ^{68 et 69}.

Depuis longtemps on suspectait la toxicité des BPC engendrant des problèmes chez l'humain entre autres au niveau du foie. Par ailleurs, un seuil de tolérance de 0,5 et 1 mg/m³ pour des BPC contenant respectivement 42 et 54 % d'atomes de chlore avait été établi pour des environnements industriels. Le réel problème se situe toutefois dans la bioaccumulation ⁷⁰. En effet, dû à leurs propriétés chimiques dont notamment la liposolubilité⁷¹ et la résistance à la dégradation, les BPC s'accumulent dans la chaîne alimentaire⁷² et se répandent facilement.

Leur présence fut initialement détectée en Suède en 1966 par Widmark et ses résultats furent reportés dans la revue *New Scientist* ⁷³. Un échantillon provenant

d'un aigle trouvé mort dans un archipel à Stockholm, fut analysé par GC-MS. Le chromatogramme en question est illustré à la Figure 7.1.

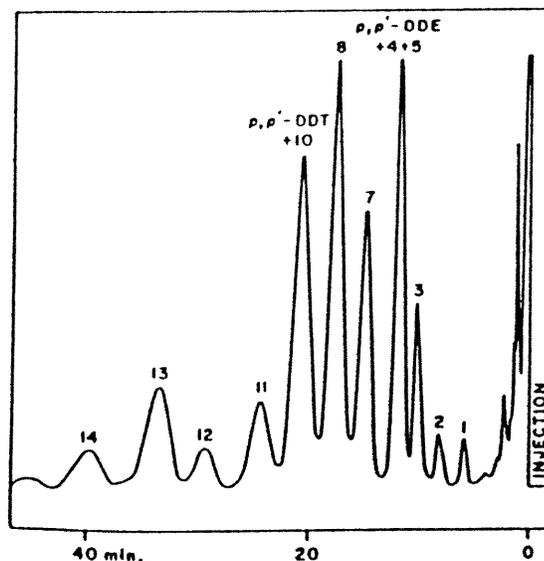


Figure 7. 1
Chromatogramme gazeux d'un extrait purifié d'un aigle trouvé mort dans l'archipel de Stockholm^{73 et 74}.

Tous les pics à l'exception de ceux provenant du DDT et DDE étaient d'origine inconnue. Ces résultats ainsi que d'autres à cette même époque dans diverses parties du monde semèrent une consternation et une inquiétude qui eurent pour effet de démarrer des recherches analytiques plus approfondies.

Statistiquement, il existe 209 structures de BPC possibles mais toutes ne sont pas de toxicité équivalente. Par exemple, l'accumulation dans les tissus et organes lipidiques serait plus élevée pour les BPC contenant cinq atomes de chlores ou plus alors que ceux contenant quatre atomes ou moins seraient facilement hydrolysés et excrétés. Bref, la toxicité des BPC varie selon leurs propriétés et capacité à être plus ou moins rapidement métabolisés⁷⁴.

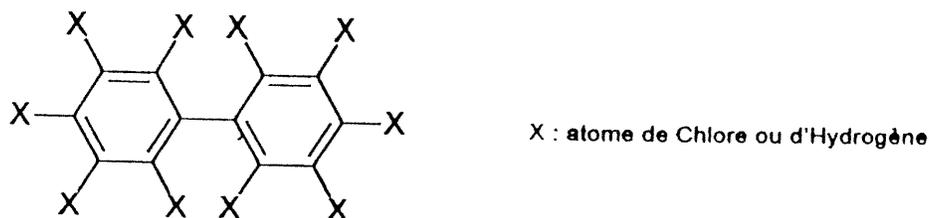


Figure 7. 2
Structure des BPC.

7.2 But de l'analyse des BPC par GC-MAB-MS

Les spectres de masse de BPC obtenus par ionisation électronique présentent généralement un ion moléculaire intense ainsi qu'une légère fragmentation. La détection à très basse concentration se faisant par détection d'un ion présélectionné (SIM), l'ion moléculaire est généralement choisi.

Avec l'ionisation MAB, en choisissant un gaz approprié, il est possible d'obtenir une ionisation dite "douce" annulant ainsi toute possibilité de fragmentation. Le courant ionique total (TIC) est alors totalement concentré dans l'ion moléculaire. La détection en SIM augmente donc en intensité.

La présente étude a donc pour but de vérifier si les limites de détection des PBC pourraient être abaissées en utilisant l'ionisation MAB. Les BPC analysés dans cette étude sont énumérés au Tableau VII.I et leurs masses y sont également indiquées.

Tableau VII. I
Liste des BPC étudiés.

Biphényle Polychloré	Masse (Dalton)
2-Chlorobiphényle	188,0393
4-Chlorobiphényle	188,0393
2,4-Dichlorobiphényle	222,0003
2,4,6-Trichlorobiphényle	255,9613
2,2',4,6-Tétrachlorobiphényle	289,9224
2,2',3,4,5-Pentachlorobiphényle	323,8834
2,2',3,4,5,6'-Hexachlorobiphényle	357,8444
2,2,3,4,4',5',6-Heptachlorobiphényle	391,8054
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphényle	425,7665
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorobiphényle	459,7275
Décachlorobiphényle	493,6885

7.3 Analyse de BPC par l'ionisation électronique

Un mélange équimassique de 25 ng de BPC comportant de un à dix atomes de chlore fut séparé par le système GC-EI-MS selon les conditions chromatographiques indiquées dans la section 4.3.3 du chapitre 4.

Selon le spectre de masse en EI (70 eV) de l'héxachlorobiphényle à la Figure 7.3a, l'ion moléculaire représente l'ion de base. Les ions à m/z 325, 290, 254, 218 et 181 représentent une perte de un, deux, trois, quatre et cinq atomes de chlore respectivement. Ceci reflète le fait que l'énergie transférée en ionisation électronique est d'un domaine énergétique relativement large. En réduisant l'énergie des électrons à 11 eV, c'est-à-dire en travaillant dans les conditions dites "low eV", aucune fragmentation n'est générée pour l'héxachlorobiphényle selon le spectre de la Figure 7.3b.

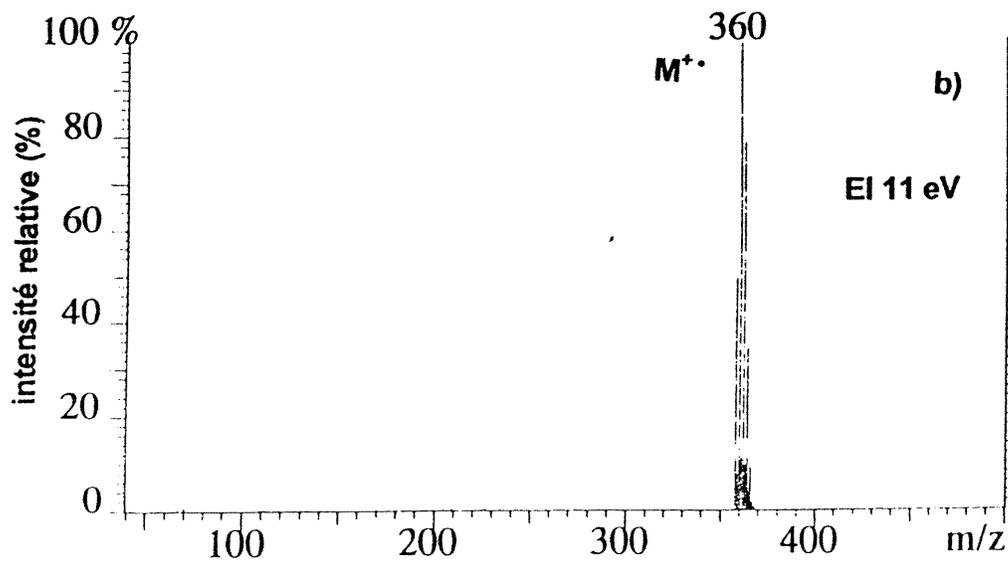
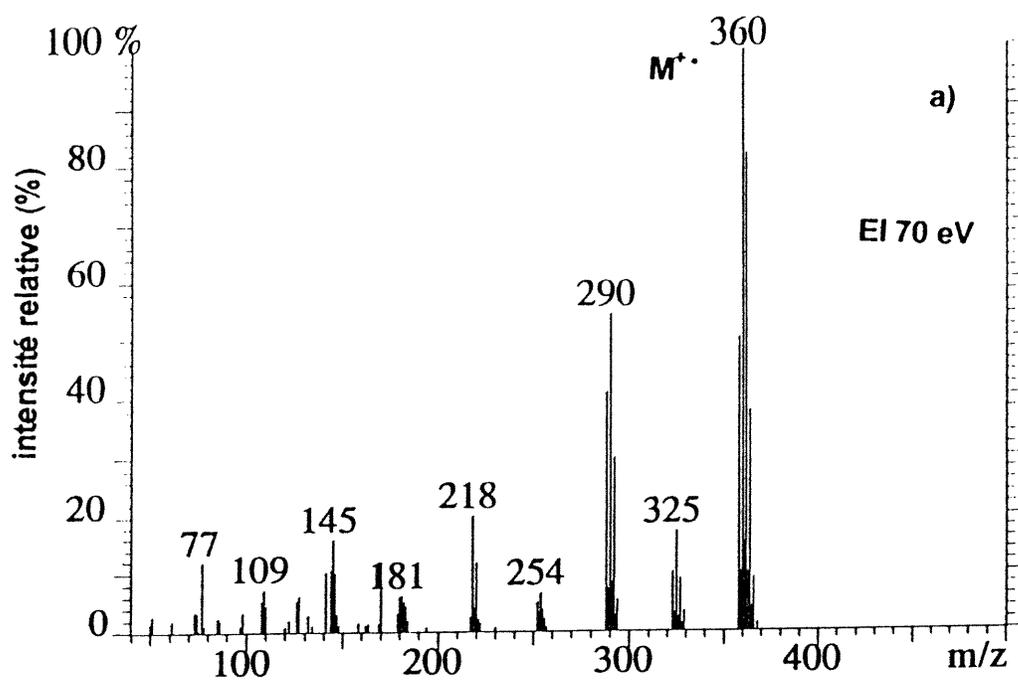


Figure 7.3
Spectre de masse de l'hexachlorobiphényle obtenu par ionisation électronique à
a) 70 eV et b) 11 eV.

7.4 Analyse de BPC par l'ionisation MAB

Avec l'ionisation MAB, puisqu'il est possible de contrôler l'énergie transférée en sélectionnant le gaz ionisant approprié, il est possible d'induire une plus ou moins grande fragmentation dépendamment de ce que l'on désire comme information dans l'analyse menée. Donc, dans un premier temps il s'agira de déterminer le gaz ionisant approprié et par la suite, une étude comparative sera effectuée avec les résultats obtenus en EI 70 eV, d'abord en balayage répétitif et par la suite, en balayage à ion présélectionné. Les sujets traités en balayage répétitif seront l'intensité absolue du courant ionique total, la reproductibilité, l'obtention d'un ion moléculaire intense et enfin, les limites de détection. Pour l'analyse en balayage à ion présélectionné, des droites d'étalonnage seront d'abord effectuées et leurs paramètres seront comparés. Pour terminer, la reproductibilité et les limites de détection feront l'objet de cette étude comparative.

7.4.1 Choix du gaz ionisant en MAB

Pour le choix du gaz ionisant, deux gaz ont été testés avec l'ionisation MAB, soit le néon pour une ionisation "dure" et l'argon pour une ionisation "douce". La séparation du même mélange de BPC a été réalisée dans les mêmes conditions chromatographiques que celles utilisées avec la source EI (section 4.3.3, chapitre 4). Les deux spectres de masse obtenus pour l'héxachlorobiphényle sont illustrés à la figure 7.4 a et b. Selon ces résultats, on obtient une plus grande fragmentation en $M-Cl_2$ avec MAB Ne^* qu'avec l'ionisation électronique à 70 eV. L'ion moléculaire n'est plus l'ion de base mais ne représente que 60 % de l'ion $M-Cl_2$ qui lui est devenu l'ion de base. Quant à l'ion $M-Cl$, il est passé de 15 % en EI 70 eV à 22 % en intensité relative. Contrairement au spectre EI, la fragmentation n'est pas aussi extensive avec MAB Ne^* indiquant ainsi une plus petite distribution énergétique des particules qui participent à l'ionisation MAB (atomes métastables) comparativement au faisceau d'électrons à 70 eV.

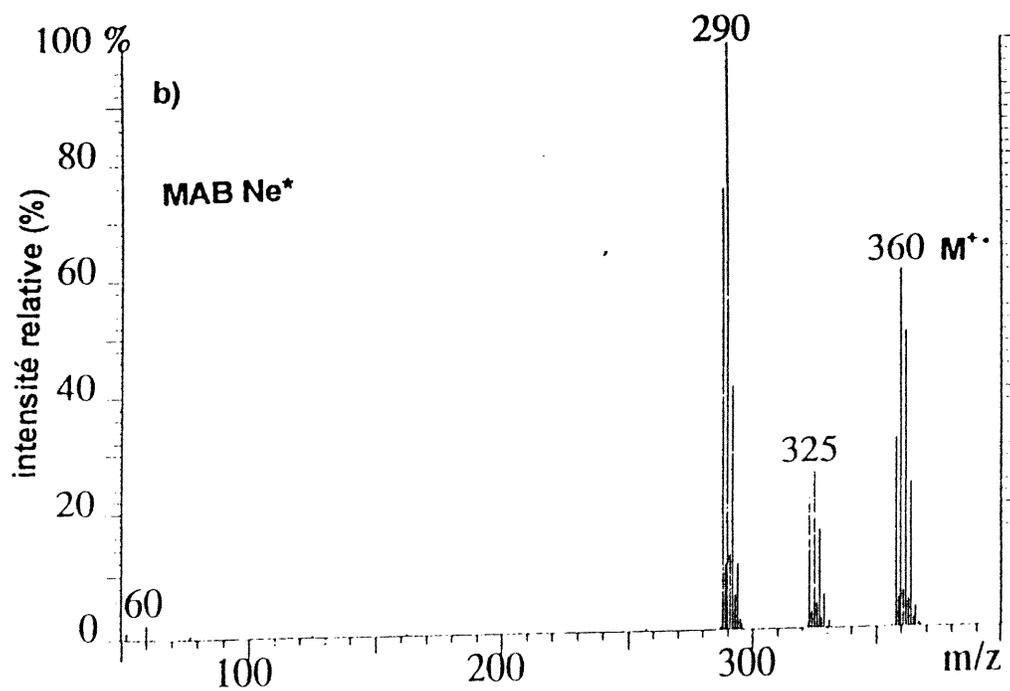
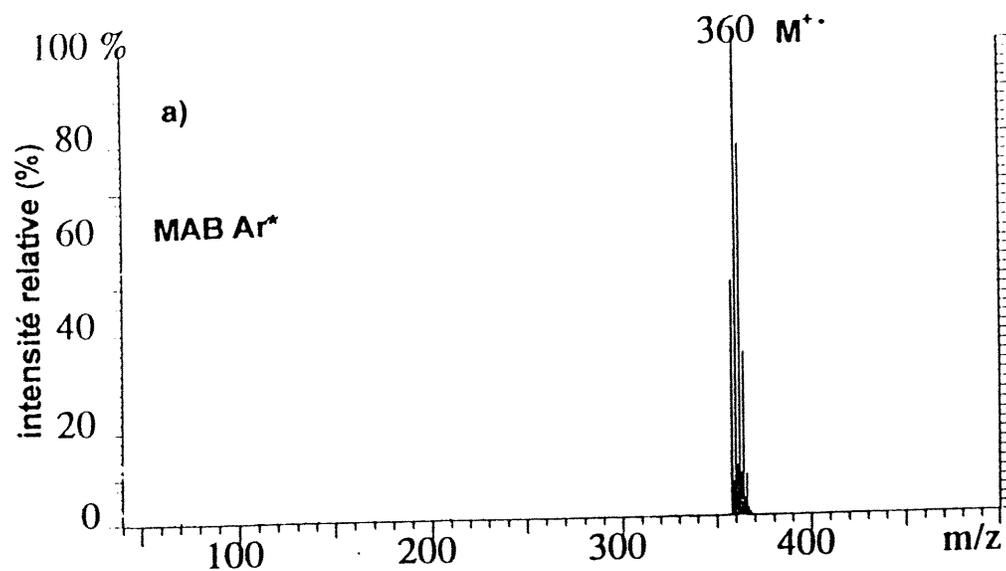
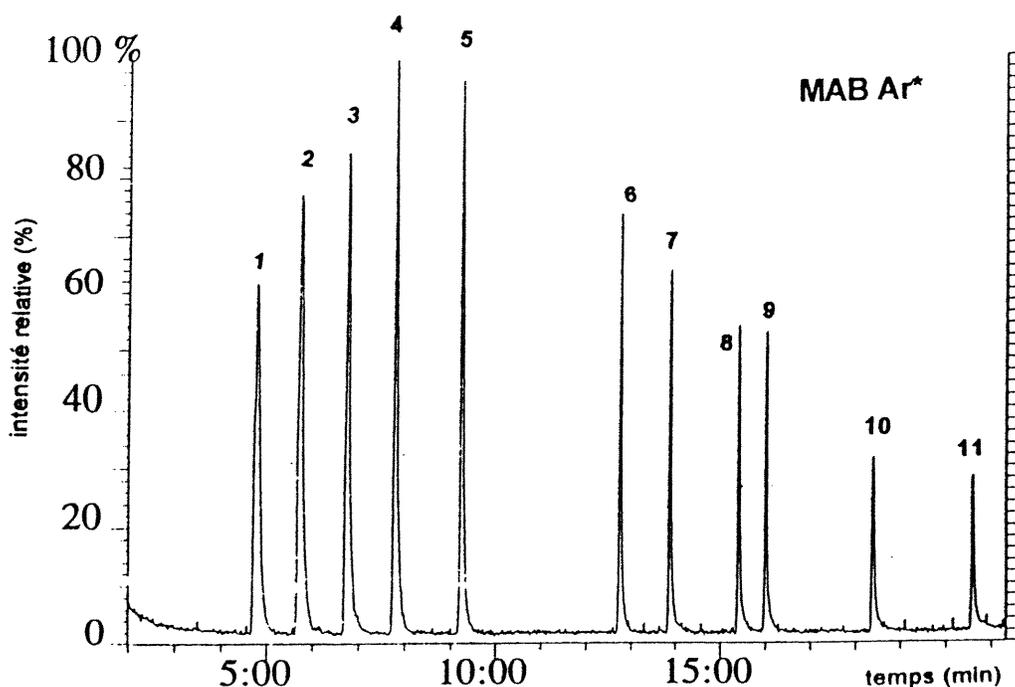


Figure 7. 4
Spectres de masse de l'Héxachlorobiphényle par l'ionisation MAB en utilisant a) l'Argon et b) le Néon comme gaz ionisant.

Avec l'argon comme gaz ionisant, les résultats sont similaires à EI low eV. Il n'y a aucune fragmentation et l'ion moléculaire est l'ion de base. Ainsi, tout le courant ionique total est concentré dans cet ion. Puisque l'ion moléculaire est moins intense avec le néon qu'avec l'argon, ce dernier serait le choix le plus intéressant pour l'ionisation MAB des BPC. Le chromatogramme obtenu par MAB Ar⁺ pour la séparation des divers BPC est présenté à la Figure 7.5.



- | | |
|----|--|
| 1 | 2-Chlorobiphényle |
| 2 | 4-Chlorobiphényle |
| 3 | 2,4-Dichlorobiphényle |
| 4 | 2,4,6-Trichlorobiphényle |
| 5 | 2,2',4,6-Tétrachlorobiphényle |
| 6 | 2,2',3,4,5-Pentachlorobiphényle |
| 7 | 2,2',3,4,5,6'-Hexachlorobiphényle |
| 8 | 2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphényle |
| 9 | 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphényle |
| 10 | 2,2',3,3',4,4',5,6,6',-Nonachlorobiphényle |
| 11 | Décachlorobiphényle |

Figure 7. 5

Chromatogramme d'un mélange de BPC équimassique de 25 ng par l'ionisation MAB Ar⁺.
La programmation chromatographique est décrite dans la section 4.3.3, chapitre 4.

Gaz vecteur : He. Débit : 1 mL/min.

7.4.2 L'intensité absolue du courant ionique total

Un des paramètres les plus importants à considérer dans cette étude comparative est l'intensité absolue de la technique d'ionisation. Ce paramètre sera déterminé en calculant l'aire sous le pic chromatographique pour trois injections. L'intensité absolue du courant ionique total (TIC) ainsi obtenue avec MAB Ar* a été comparée avec celles obtenues en ionisation électronique à 11 et 70 eV et les rapports calculés ont été reportés au Tableau VII.II. Selon ces données, MAB Ar* offre pour l'analyse des BPC une intensité inférieure de 6 à 12 fois par rapport à EI à 70 eV mais supérieure de 4 à 7 fois par rapport à l'ionisation en mode "low eV".

Tableau VII. II
Comparaison des intensités absolues du courant ionique total obtenues avec l'ionisation MAB et EI.

Nombre de d'atomes de Chlore	EI 70 eV /MAB Ar*	MAB Ar* / EI low eV
1 (position 2)	7	4
1 (position 4)	6	4
2	7	6
3	7	6
4	7	7
5	9	7
6	9	6
7	10	6
8	12	5

7.4.3 Reproductibilité en balayages répétitifs

Afin de vérifier la fiabilité que peut offrir la source MAB, il est primordial d'évaluer la reproductibilité des résultats. Afin d'éviter que la mesure de la reproductibilité soit biaisée par l'erreur sur le volume d'injection dans le chromatographe, un étalon interne, en l'occurrence le 2-chlorobiphényle, fut utilisé.

Les rapports de l'aire du pic chromatographique de l'analyte sur celle de l'étalon interne furent calculés et les écarts-types relatifs en pourcentage déterminés (voir section 5.6.1). Ces derniers résultats sont indiqués au Tableau VII.III et ils démontrent une reproductibilité pour l'ionisation MAB Ar* intermédiaire entre EI à 11 et 70 eV. La reproductibilité en MAB Ar* s'étend de 3 à 16 % dépendamment du BPC pour une moyenne de 10 % alors qu'en EI à 70 eV les données sont plutôt de 2 à 7 % avec une moyenne de 4 %. Quant aux résultats en EI low eV, l'écart-type relatif moyen est de 13 %. Ces dernières valeurs sont plus élevées et cela pourrait être dû au grand intervalle d'énergie disponible pour l'ionisation EI en low eV alors que l'énergie en MAB est quantique et celle de 70 eV se retrouve sur un plateau énergétique tel qu'illustré à la Figure 2.4 de la section 2.1.2.3 (chapitre 2). Bref, en ce qui concerne l'ionisation EI à 11 eV, compte tenu de ces résultats ainsi que de la pauvre intensité absolue obtenue, il est clair que ce n'est pas un type d'ionisation à envisager pour l'analyse de BPC.

Tableau VII. III
Comparaison des reproductibilités des différents modes d'ionisation étudiés.

Nombre d'atomes de Chlore	MAB Ar* Écart-type relatif (%)	EI 70 eV Écart-type relatif (%)	EI low eV Écart-type relatif (%)
1 (position 4)	3	3	14
2	7	2	11
3	7	4	4
4	9	4	11
5	12	3	12
6	13	3	16
7	17	7	14
8	13	8	16

(la reproductibilité a été évaluée sur trois injections: N=3)

7.4.4 L'ion moléculaire

Pour tous les BPC analysés, l'ion moléculaire est l'ion de base en EI 70 eV ainsi qu'en MAB Ar*. Son intensité en terme absolue est d'environ trois fois plus élevée en EI qu'en MAB comme le montre le diagramme à la Figure 7.6a. Toutefois, comme il est possible de constater selon la Figure 7.6b, sa contribution sur le TIC est deux fois supérieure en MAB qu'en EI 70 eV. Ceci est dû évidemment à l'absence de fragments en MAB. Il est donc possible de s'attendre à des résultats intéressants avec MAB Ar* en mode SIM si l'ion moléculaire est sélectionné.

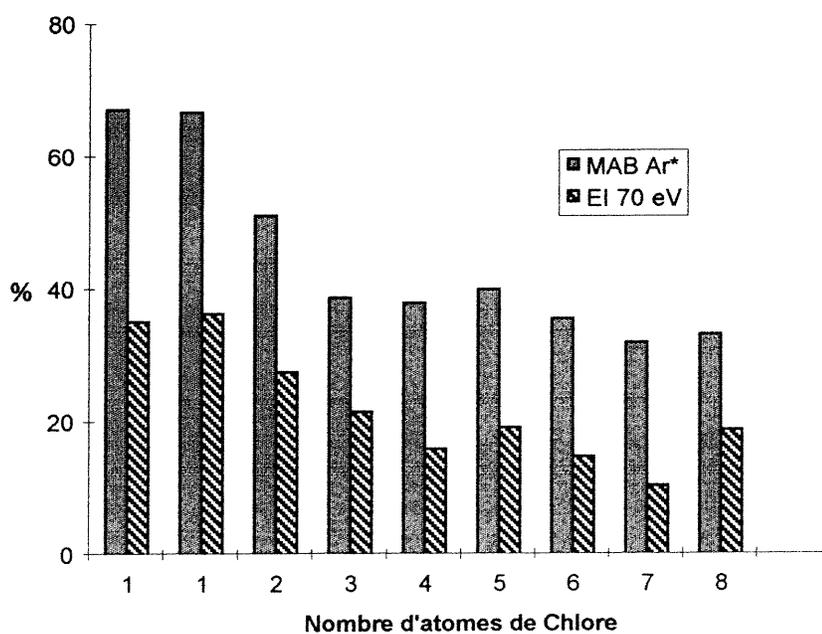
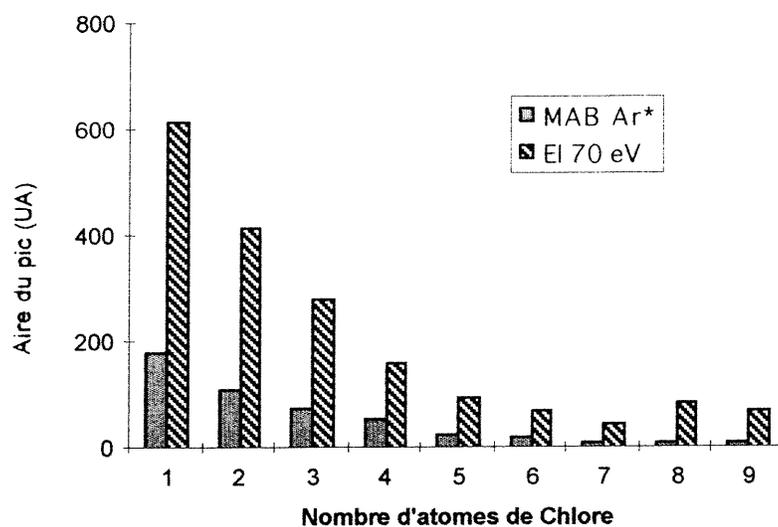


Figure 7. 6

Comparaison a) de l'intensité absolue de l'ion moléculaire et b) de la contribution de l'ion moléculaire sur le courant ionique total.

7.4.5 Détection de petites quantités de BPC en balayages répétitifs et évaluation des limites de détection

Un échantillon de BPC équimolaire a été injecté et analysé avec les ionisations MAB et EI (chromatogrammes illustrés à la Figure 7.7). Les rapports **S/N** ont été déterminés en considérant **S** comme étant la hauteur du signal de l'analyte et **N** la variation pic à pic du signal de fond⁵⁴.

Afin d'évaluer les limites de détection, (la quantité détectée pour un rapport de $S/N = 3$) des calculs mathématiques de produits croisés ont été effectués avec les résultats du Tableau VII.IV. Les quantités calculées sont reportées au Tableau VII.IVa.

Les résultats de ces deux tableaux sont en faveur de EI par un facteur 2. Malgré le fait que l'intensité absolue en MAB est une dizaine de fois inférieure à celle de EI (Tableau VII.II), les limites de détections se rapprochent. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le signal de fond est plus faible en MAB puisqu'il ionise beaucoup moins les composantes de la phase stationnaire. En l'absence d'ions interférents, le signal de l'analyte devient donc plus facile à distinguer. Le rapport S/N en vient à être augmenté.

Tableau VII. IV
*Rapports S/N pour un échantillon de BPC
 en faibles quantités en balayages répétitifs.*

Nombre d'atomes de chlore		Quantité (ng)	MAB Ar* S/N	EI 70 eV S/N
1	(position 4)	1,8	1,8	4,0
2		2,1	3,0	5,2
3		2,5	2,5	5,0
4		2,8	2,1	3,7
5		3,1	2,5	4,2
6		3,4	2,6	5,2

(quantité sur colonne, après le diviseur d'injection)

Tableau VII. Va
*Limites de détection évaluées pour S/N=3
 en balayages répétitifs pour les BPC étudiés*

Nombre d'atomes de chlore		MAB Ar* (ng)	EI 70 eV (ng)
1	(position 4)	3,0	1,4
2		2,1	1,2
3		3,0	1,5
4		4,0	2,3
5		3,7	2,2
6		3,9	2,0

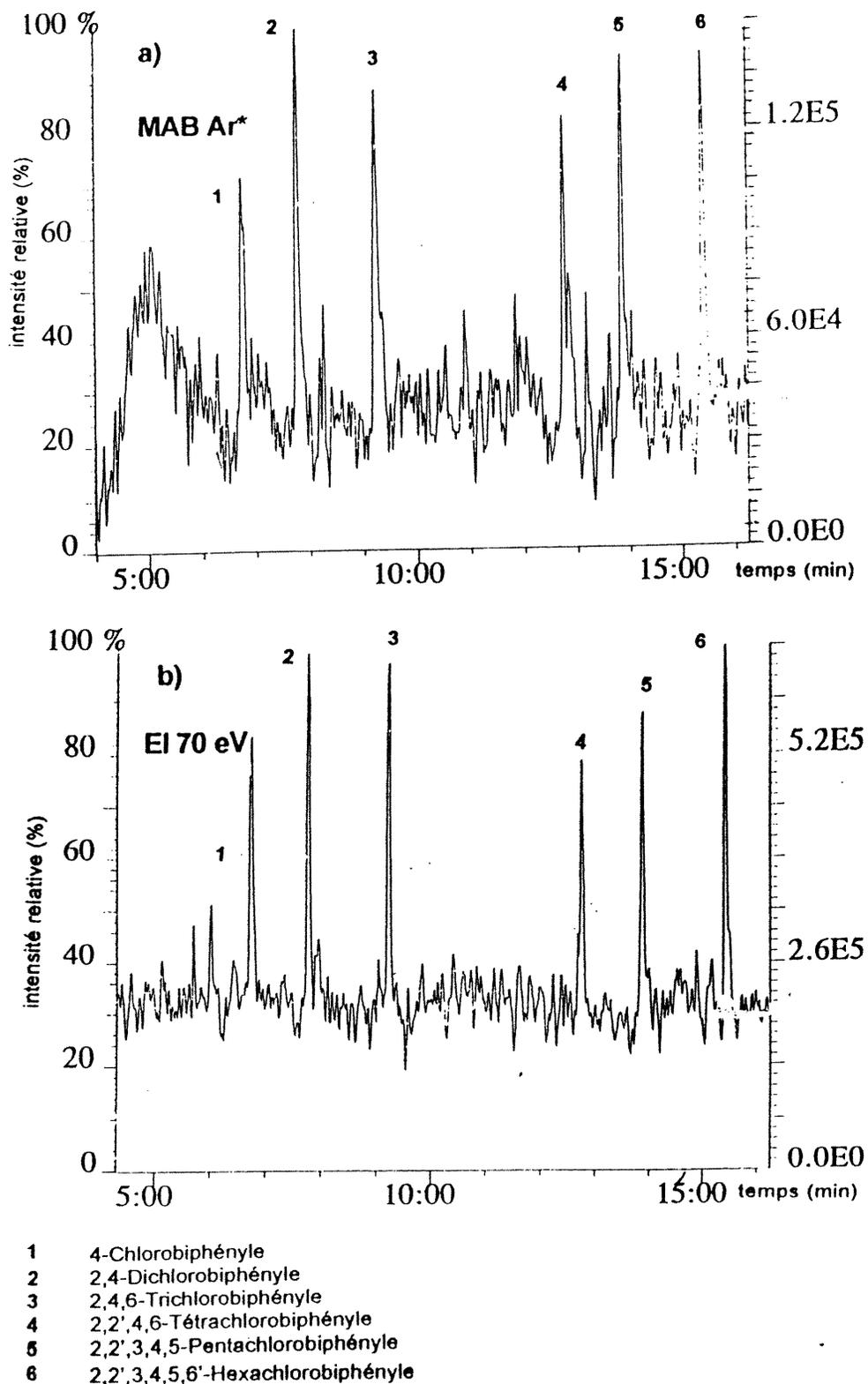


Figure 7. 7
 Chromatogrammes illustrant la détection d'un échantillon de BPC en faibles quantités avec a) l'ionisation MAB Ar⁺ et b) avec l'ionisation EI à 70 eV.
 Les BPC étudiés et les quantités injectées sont indiqués au Tableau VII.IV.
 La programmation chromatographique est décrite dans la section 4.3.3, chapitre 4.

7.4.6 Conclusion de l'analyse des BPC en balayages répétitifs

Selon cette première partie de l'analyse des BPC, les conclusions que l'on peut tirer sont les suivantes. L'argon est un choix judicieux pour l'ionisation MAB. En effet, comparativement aux spectres de masse obtenus en EI 70 eV, aucune fragmentation n'est obtenue. Par ailleurs, si l'intensité absolue du courant ionique total est plus élevée en EI à 70 eV elle est par contre plus faible à 11 eV par rapport à MAB Ar*. De plus la reproductibilité sur ces résultats est, dans l'ordre, meilleure avec EI 70 eV, MAB Ar* et enfin EI 11 eV. En ce qui attrait à l'ion moléculaire, si son intensité absolue est plus faible en MAB Ar* comparativement à EI 70 eV, sa contribution au courant ionique total est deux fois plus importante. Et enfin, malgré la plus grande intensité en EI 70 eV, les limites de détections sont relativement semblables en MAB Ar* et ce, principalement dû à la diminution du signal de fond. Cette diminution pourrait être expliqué par la sélectivité d'ionisation de la source MAB. Toutes les molécules provenant du saignement de la phase stationnaire ou tout simplement d'origine résiduelle dans la source et possédant une énergie d'ionisation supérieure à 11 eV, c'est-à-dire dans le cas présent l'énergie d'excitation de l'Ar*, ne seront pas ionisées. Le signal de l'analyte recherché, en l'occurrence un BPC, est donc plus facilement distinguable.

7.5 Analyse des BPC en utilisant un balayage à ions présélectionnés

La deuxième partie de cette étude sur le potentiel analytique de la source MAB, pour l'analyse des BPC, s'est effectuée dans le mode à ion présélectionné. La raison principale est le fait que les analyses environnementales sont effectuées dans ce mode pour atteindre des quantités au niveau de trace.

L'analyse par balayage à ion présélectionné s'est réalisée dans les mêmes conditions chromatographiques qu'en mode à balayage répétitifs et elle a porté principalement sur trois BPC, soit ceux comportant 2, 5 et 6 atomes de chlore. L'ion moléculaire fut enregistré avec les sources MAB et EI à 70 eV. Pour chacun des

ions fut choisie une masse de référence, provenant du mélange de calibration, avec un écart de masse d'au plus 10 %.

7.5.1 Reproductibilité en mode à ions présélectionnés

Pour évaluer la reproductibilité des résultats que peut fournir la source MAB pour l'analyse des BPC en mode à ion présélectionné, les écarts-types relatifs en pourcentage des rapports aire analyte/ aire étalon interne ont été calculés (voir méthode de calcul à la section 5.6.1). Les expériences ont été effectuées en triplicata. On a tenu compte de l'étalon interne afin d'éviter le problème de l'imprécision sur le volume injecté. Selon les données du Tableau VII.V, la reproductibilité est meilleure avec l'ionisation MAB. De plus, il est possible de remarquer que la reproductibilité en EI à 70 eV diminue du di au penta jusqu'à l'héxachlorobiphényle et ceci pourrait être expliqué par le fait qu'avec l'élution dans le temps, la température dans le chromatographe gazeux augmentant, l'écoulement de la phase stationnaire s'amplifie. Puisque qu'il n'y a point d'ionisation sélective, le signal de fond augmente ce qui rend le tracé de la ligne de base difficile et l'intégration des aires des pics compliquée. Par contre, avec l'ionisation MAB Ar*, cette tendance n'est pas visible puisque l'on n'ionise que le BPC.

Tableau VII. VI

Comparaison des reproductibilités avec l'ionisation MAB et EI à 70 eV pour des analyses de BPC en balayages à ions présélectionnés.

Technique d'ionisation	Dichloro- biphényle	Pentachloro- biphényle	Héxachloro- biphényle
	Ecart-type relatif	Ecart-type relatif	Ecart-type relatif
	(%)	(%)	(%)
MAB Ar*	2,5	1,7	2,4
EI 70 eV	1,3	3,2	8,3

(La reproductibilité a été évaluée sur trois injections: N=3)

7.5.2. Sensibilité en mode à ions présélectionnés

La pente d'une droite d'étalonnage est considérée comme étant la sensibilité de l'analyse⁷⁵. Pour avoir une comparaison des sensibilités des deux techniques d'ionisation MAB et EI, des étalonnages externes du dichlorobiphényle ont été effectués et leurs droites ont été tracées. Selon ces droites à la Figure 7.8, l'ionisation MAB Ar* est de 1,2 fois plus sensible. Le domaine de linéarité du système GC-MS avec les deux techniques d'ionisation peut s'étendre jusqu'à quatre décades (de 0,1 à 5000 pg approximativement) avec des coefficients de corrélation acceptables. La plus grande source d'erreur serait l'imprécision de l'injection puisque ce n'est pas un étalonnage interne. De plus, vers les petites quantités, l'intégration de l'aire des pics était plus ardue: le pic étant difficile à distinguer du signal de fond.

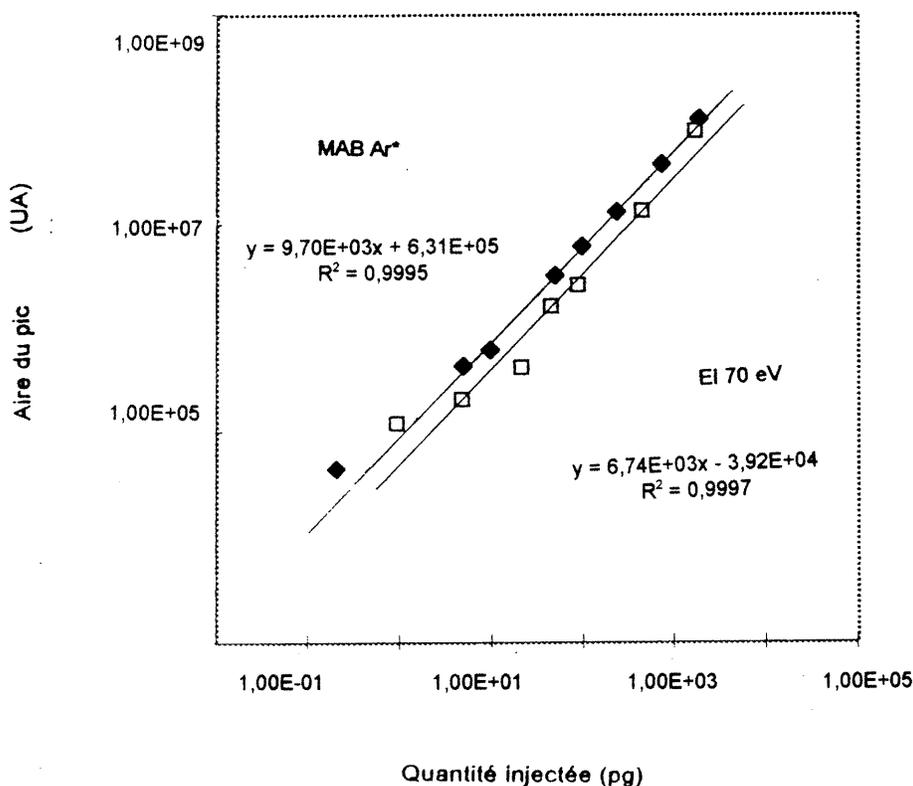


Figure 7. 8
Droites d'étalonnages externes pour le Dichlorobiphényle obtenues avec l'ionisation MAB Ar* et EI à 70 eV.

7.5.3 Les limites de détection de BPC en mode à ions présélectionnés

Les limites de détection du di et penta et hexachlorobiphényle ont été évaluées selon la méthode décrite en 7.4.5 (en injectant de faibles quantités puis en faisant des calculs de produits croisés) et les résultats sont reportés au Tableau VII.VII pour un rapport S/N=3. Selon ces données, les limites de détection en MAB Ar* sont de huit à neuf fois meilleures. Quatre facteurs contribuent à ces résultats. Premièrement, il y a la plus grande contribution de l'ion moléculaire sur le courant ionique total (voir Figure 7.6). Deuxièmement, la meilleure sensibilité intervient (voir section 7.5.2). Troisièmement, le plus faible bruit sur le signal et enfin, quatrièmement, la sélectivité de l'ionisation vis-vis les espèces interférentes. Ce phénomène est expliqué par le fait que l'ionisation MAB Ar* est sélective n'ionisant que le BPC et les molécules possédant un potentiel d'ionisation inférieur à l'énergie d'excitation du métastable, soit de 11,55 eV. Quant à la source EI, avec une énergie d'ionisation de 70 eV, elle ionisera facilement les molécules provenant de l'écoulement de la phase stationnaire. Ces derniers ions une fois produits contribueront à élever la ligne de base, à cacher le signal de l'analyte est peut-être même à causer une plus grande instabilité à l'enregistrement du signal au niveau du détecteur ce qui augmenterait le bruit sur le signal.

Tableau VII. VII
Comparaison des limites de détection des BPC en balayages à ions présélectionnés obtenues avec l'ionisation MAB et EI à 70 eV.
 (S/N =3)

Technique d'ionisation	Dichloro	Pentachloro	Hexachloro
	(pg)	(pg)	(pg)
MAB Ar*	0,60	0,47	0,85
EI 70 ev	5,0	4,3	7,5

7.5.4 Conclusion de l'analyse en mode à ions présélectionnés

D'après ces résultats, un étalonnage avec l'ionisation MAB Ar* se fera tout aussi aisément qu'avec EI à 70 eV. En effet, en ce qui a trait aux droites d'étalonnage, les corrélations des régressions linéaires ainsi que les limites de quantifications sont relativement similaires. Quant à la sensibilité, elle est d'environ une fois et demi supérieure en MAB Ar*.

La reproductibilité est également meilleure étant donné que le faisceau d'atomes métastables possède une énergie quantique et qu'il n'ionise point ou très peu les molécules provenant de la phase stationnaire qui pourraient coéluer avec le BPC. Un effet direct de ces phénomènes est l'abaissement des limites de détection par rapport à EI (70 eV) d'un facteur environ de 8. Bref, ces données montrent clairement la supériorité de l'ionisation MAB Ar* pour l'analyse des BPC à l'état de traces.

CHAPITRE 8

ANALYSE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

La dernière analyse portera sur quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH), une importante classe de composés toxiques.

8.1 Introduction

Origines des PAH

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques forment une famille de composés organiques cancérigènes et mutagènes dont l'origine principale est la combustion incomplète de la biomasse⁷⁶. Facilement propagés par l'atmosphère sous forme de gaz mais aussi sous forme de particules en suspension, ils sont faciles à inhaler. On les retrouve également dans les aliments, l'environnement marin, la fumée de cigarettes, les sous-produits du pétrole etc.

Plus d'une centaine de ces composés ont été dénombrés dans la nature et 16 d'entre eux sont considérés comme étant des "polluants prioritaires" par le United States Environmental Protection Agency (EPA) selon leur présence et effet carcinogène⁷⁶. Quelques uns de ces PAH seront parmi les PAH analysés dans ce chapitre: ce sont l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène, le benzo(a)anthracène et le chrysène.

8.2 But de l'analyse GC-MAB-MS

Parmi les difficultés rencontrées lors des analyses des PAH, une des plus importantes est le fait qu'ils sont présents à l'état de trace (ppb ou ppt) dans une matrice souvent très complexe d'origine alimentaire ou environnementale. Lors des extractions, souvent exhaustives, une partie sera perdue et/ou des interférents seront coextraits.

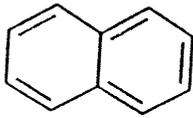
Avec la source MAB comme nous l'avons vu précédemment, il est possible d'ioniser sélectivement que les analytes d'intérêt mais il serait intéressant de vérifier, au niveau de l'intensité du signal, quelle est la quantité minimale détectable en balayage répétitif et combien il est possible d'en quantifier et d'en détecter en balayage à ion présélectionné.

Les PAH qui feront l'objet de la présente étude sont énumérés au Tableau VIII.I. Leurs points d'ébullition, utiles pour prédire l'élution chromatographique, sont également indiqués. Quant à leurs structures, elles sont représentées à la Figure 8.1.

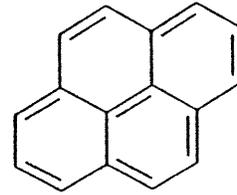
Tableau VIII. I
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs caractéristiques⁷⁷.

PAH	Formule moléculaire	Masse (Dalton)	Point d'ébullition (°C)
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128,0626	218
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	178,0783	340
Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	178,0783	340
2-Nitrofluorène	C ₁₃ H ₇ NO ₂	209,0477	?
Pyrène	C ₁₆ H ₁₀	202,0783	?
Benzo(a)anthracène	C ₁₈ H ₁₂	228,0939	438
Chrysène	C ₁₈ H ₁₂	228,0939	448
Pérylène	C ₁₉ H ₁₂	240,0939	?
Benzo(a)pyrène	C ₂₀ H ₁₂	252,0939	495

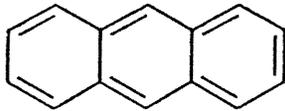
(?: donnée introuvable)



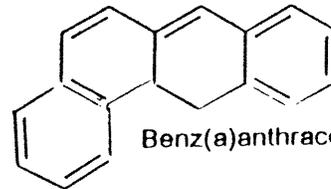
Naphthalène



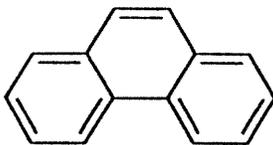
Pyrène



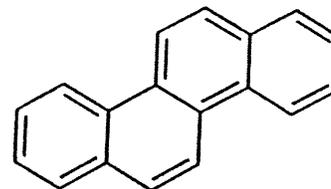
Anthracène



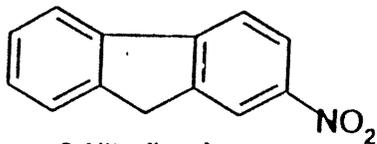
Benz(a)anthracène



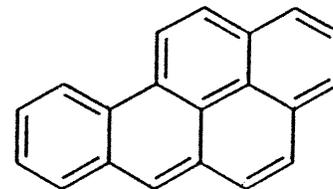
Phénanthrène



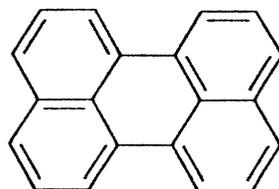
Chrysène



2-Nitrofluorène



Benzo(a)pyrène



Pérylène

Figure 8. 1
Structures des PAH étudiés ⁷⁸.

8.3 Ionisation électronique

L'ionisation électronique est la technique la plus utilisée dans la détection des PAH. Les PAH sont facilement ionisables puisque les potentiels d'ionisation sont relativement faibles comme que l'indique le Tableau VIII.II.

Tableau VIII. II
Potentiels d'ionisation des PAH étudiés ⁷⁹.

Hydrocarbure Aromatique	Potentiel d'ionisation (eV)
Polycyclique	
Naphtalène	8,14
Anthracène	7,45
Phénanthrène	?
2-Nitrofluorène	?
Pyrène	7,41
Benzo(a)anthracène	7,38
Chrysène	7,59
Benzo(a)pyrène	?
Pérylène	?

(?: donnée introuvable)

Par contre, puisque ces molécules sont aromatiques, il y aura très peu de fragmentation. En effet, l'excédent d'énergie transférée se distribuera dans les liens π délocalisés. À la Figure 8.2 ab, sont représentés les spectres de masse de l'anthracène et du benzo(a)pyrène avec l'ionisation EI à 70 eV. Selon la figure 8.2a représentant le spectre de masse de l'anthracène, l'ion moléculaire représente l'ion de base. Il y a également présence d'un fragment à $m/z = 152$ et d'un ion doublement chargé à $m/z = 89$. En ce qui a trait au spectre de masse du benzo(a)pyrène, l'ion moléculaire est également l'ion le plus intense et un ion doublement chargé est obtenu à $m/z = 126$. Par ailleurs, deux ions, à $m/z = 207$ et 281 provenant du saignement de la phase stationnaire, sont également présents.

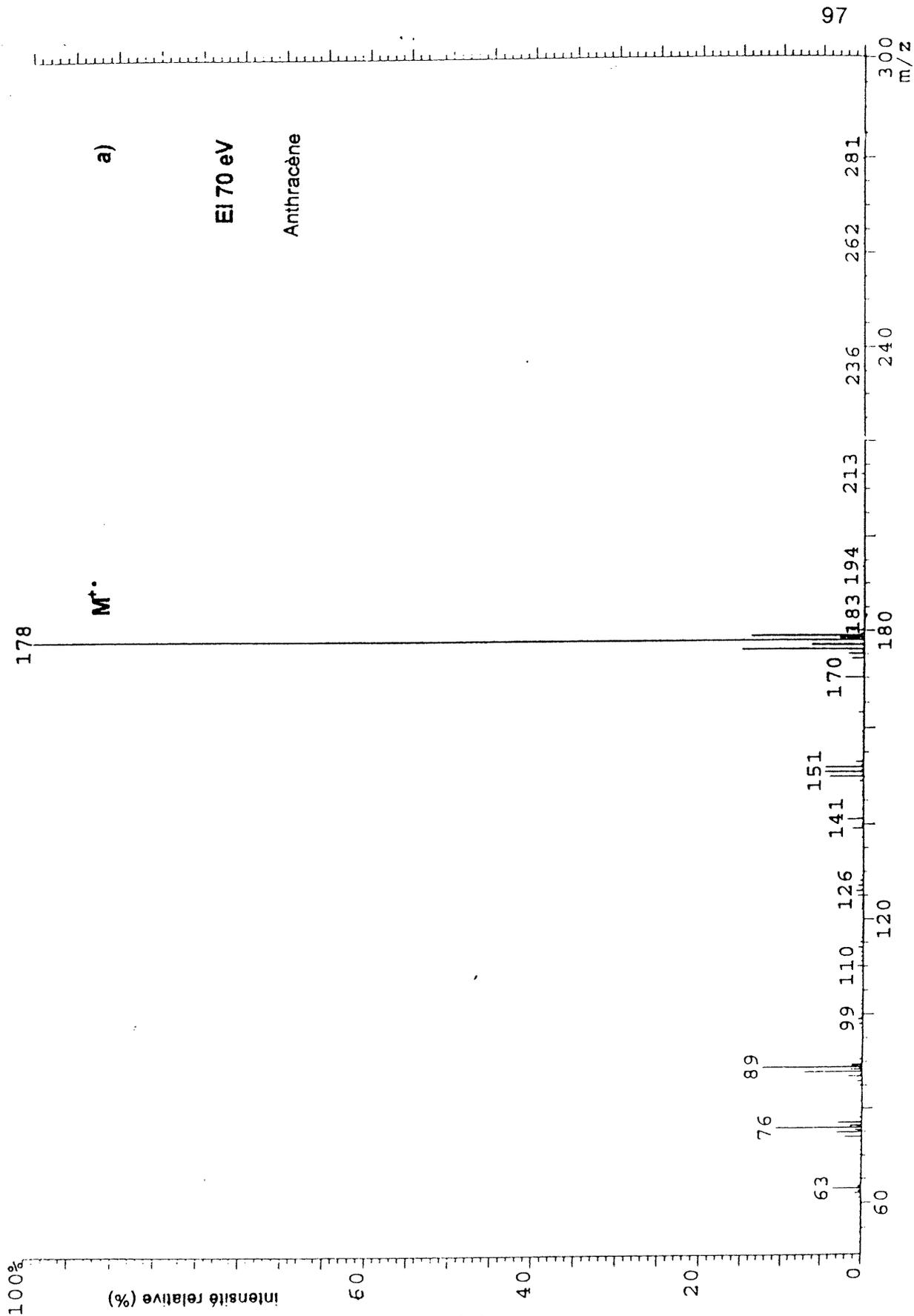


Figure 8. 2
 Spectre de masse de a) Anthracène avec l'ionisation EI à 70 eV.

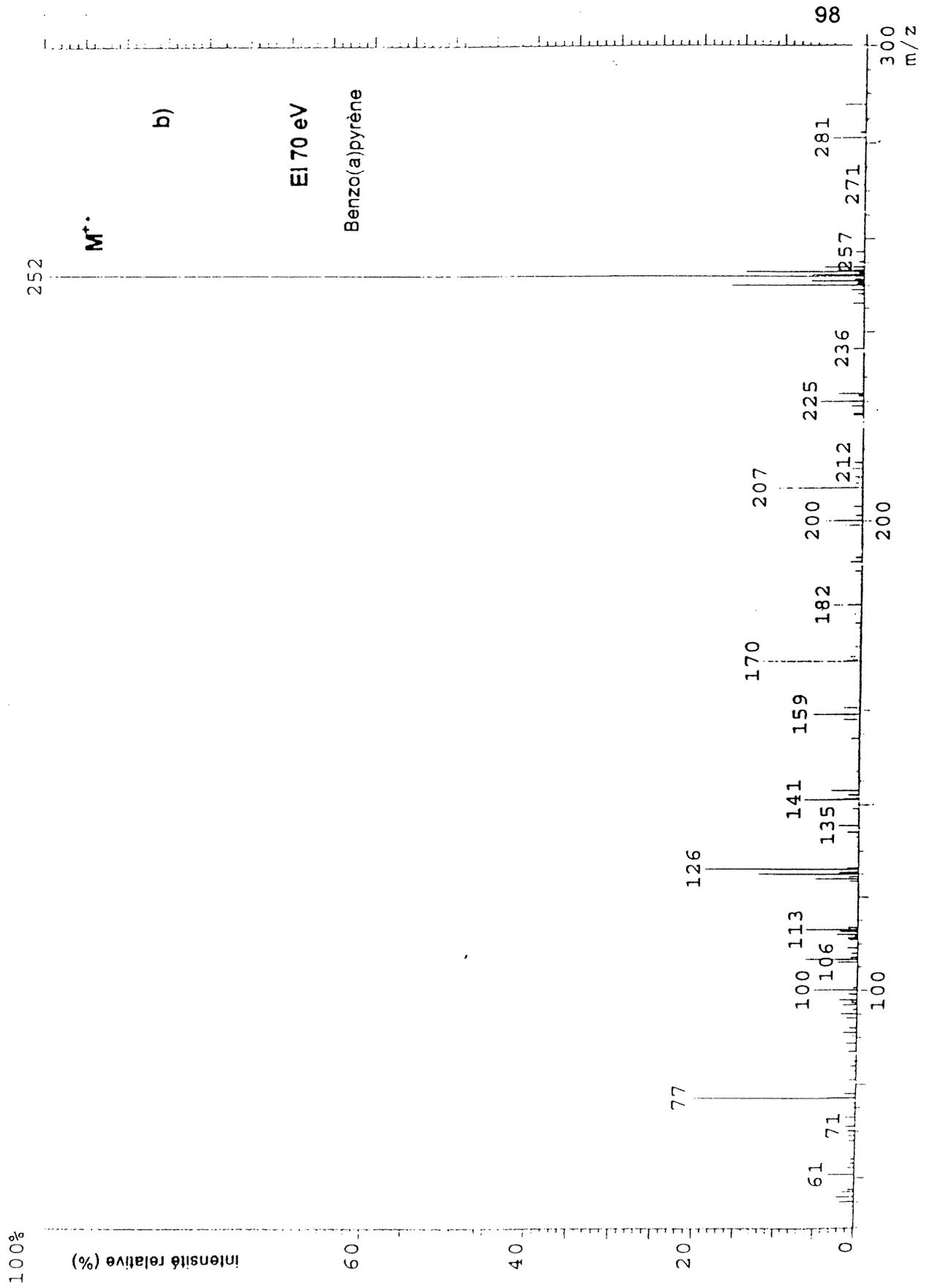


Figure 8. 2 (Suite)
 Spectre de masse du b) Benzo(a)pyrène avec l'ionisation EI à 70 eV.

8.4 Ionisation avec la source MAB

Puisque l'ionisation MAB offre une ionisation "dure" et "douce" dépendamment du gaz sélectionné, le choix du gaz est la première étape à effectuer.

8.4.1 Choix du gaz ionisant

Deux critères sont à considérer lors du choix du gaz ionisant. Il faut la meilleure intensité possible ainsi qu'une fragmentation limitée afin d'obtenir un ion moléculaire intense nécessaire à l'identification. Sachant que les gaz ayant une meilleure section efficace de collision possèdent également une énergie d'excitation élevée induisant une plus grande fragmentation, il y aura un compromis à faire. Toutefois, puisque les PAH présentent très peu de fragmentation avec l'ionisation EI à 70 eV on peut s'attendre à des résultats similaires avec l'ionisation MAB He* (l'hélium étant le gaz le plus énergétique en MAB).

À la Figure 8.3ab où sont représentés les spectres de masse de l'anthracène et du benzo(a)pyrène avec MAB He*, il y a très peu de fragmentation. Si l'on compare le spectre de la Figure 8.3a avec celui de la Figure 8.2a obtenu avec l'ionisation électronique, la fragmentation de l'anthracène produit un ion à m/z 152 d'une plus grande intensité mais un ion doublement chargé à $m/z = 89$ un peu moins intense. En ce qui attrait au spectre de masse du benzo(a)pyrène, tout comme en EI à 70 eV, un ion doublement chargé à $m/z = 126$ est observé mais d'une intensité relative toutefois plus faible, ainsi que les ions provenant du saignement de la phase stationnaire à $m/z = 207$ et 281. Le manque de fragmentation signifie que l'excédent d'énergie est efficacement réparti dans les liens π des cycles aromatiques. Étant à la recherche de la meilleure intensité pour l'ensemble des PAH étudiés, la meilleure option serait l'hélium comme gaz de décharge.

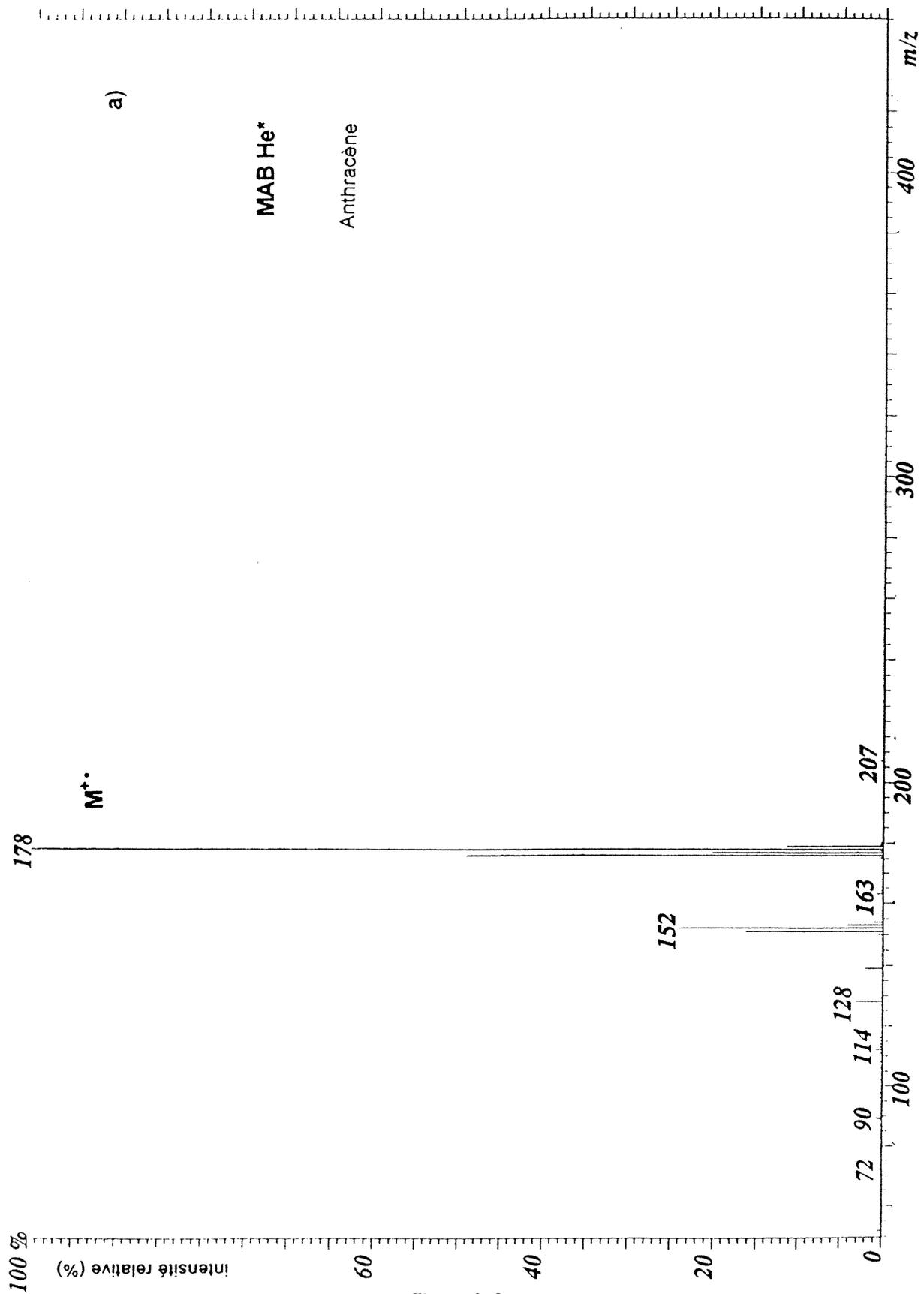


Figure 8. 3

Spectre de masse de a) l'Anthracène avec l'ionisation MAB He*.

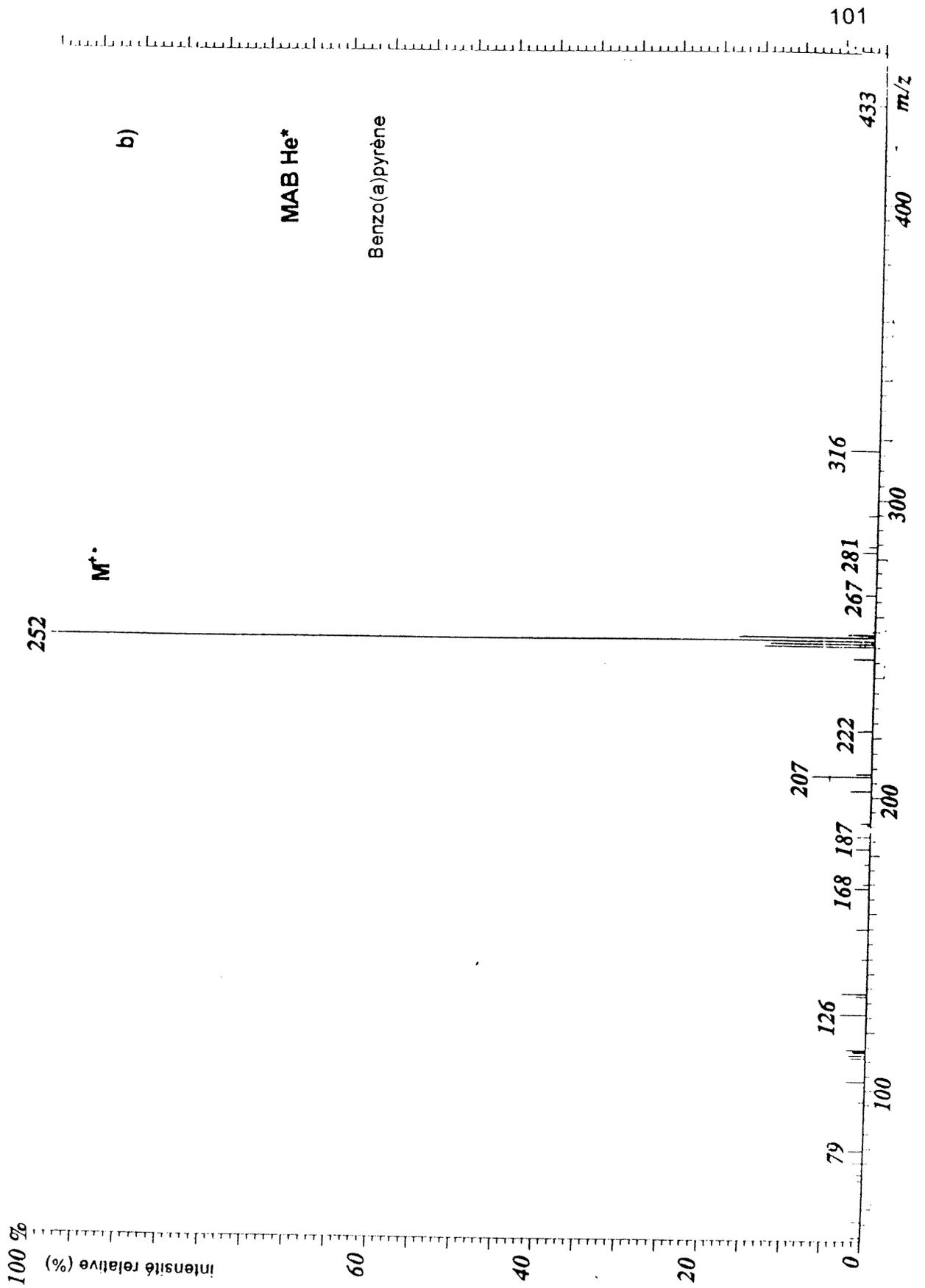


Figure 8. 3 (Suite)
Spectre de masse du b) Benzo(a)pyrène avec l'ionisation MAB He⁺.

8.5 Élimination des ions M^+-1H et M^+-2H

Comme il est possible de voir sur les spectres de masse, avec les deux modes d'ionisation on obtient des ions M^+-1H et M^+-2H d'intensité relativement importante. Ce phénomène est dû à des collisions ions-molécules et s'accroît avec la quantité d'analyte. Ce phénomène n'est toutefois pas observé pour ces PAH avec l'ionisation MAB en utilisant le krypton comme gaz de décharge, tel qu'il est possible de constater à la Figure 8.4. Mais puisque le but de la présente étude est de maximiser l'intensité du signal, l'hélium sera utilisé (étant le plus énergétique, Tableau III.I) tout en gardant en mémoire le fait qu'avec MAB Kr^+ il est possible d'éliminer les collisions ions-molécules.

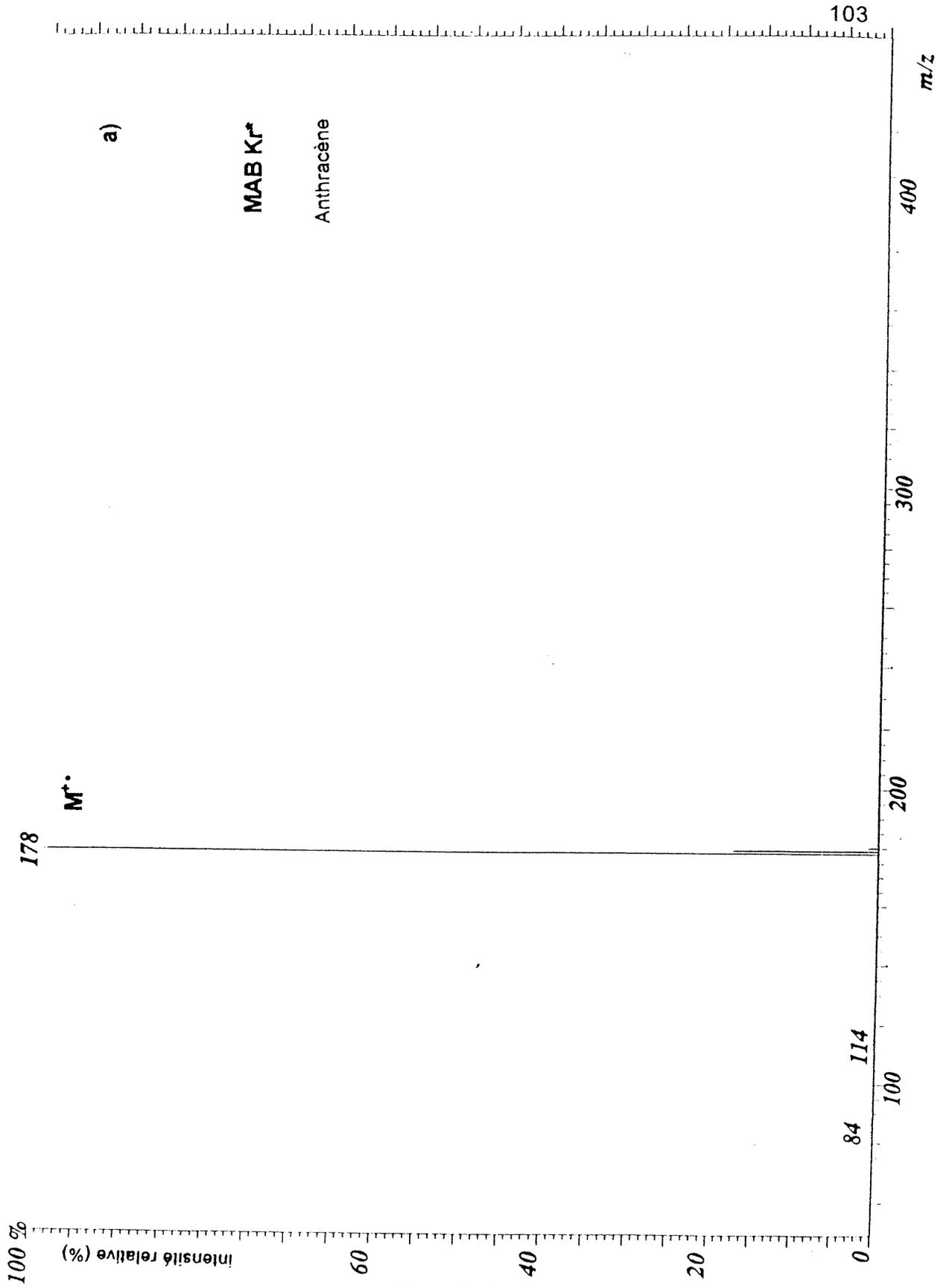


Figure 8. 4
Spectre de masse de a) l'Anthracène avec l'ionisation MAB Kr^+ .

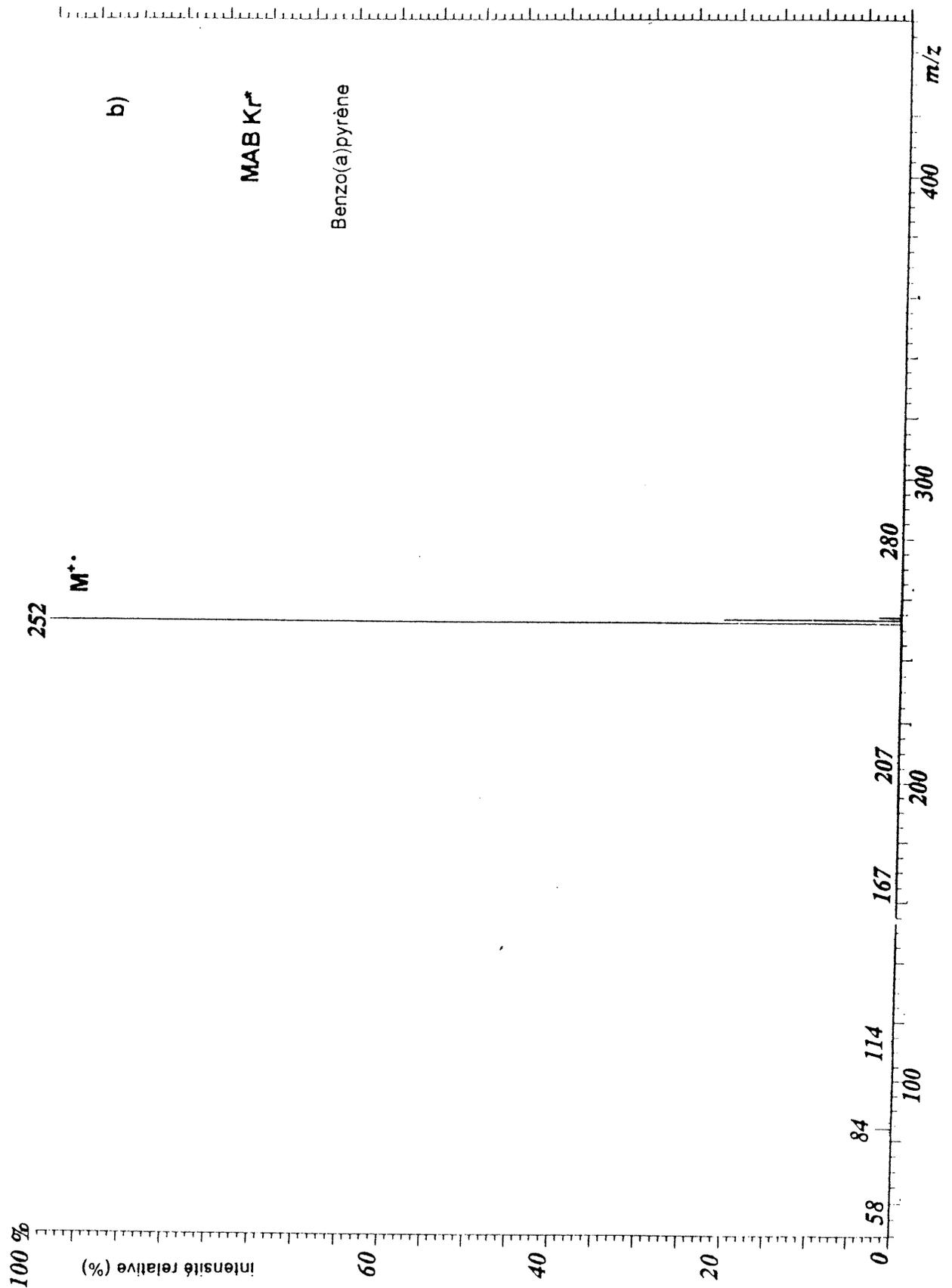


Figure 8.4 (Suite)
Spectre de masse du b) Benzo(a)pyrène avec l'ionisation MAB Kr⁺.

8.6 Détection de petites quantités de PAH en balayages répétitifs et évaluation des limites de détection

Les limites de détection ont été évaluées pour quelques PAH en MAB He* et EI en procédant tel qu'indiqué dans la section 7.4.5. (1-calculs des S/N pour de faibles quantités injectées et 2-par calculs de produits croisés, détermination des quantités pour lesquelles les rapports S/N seraient de 3). Les résultats comparatifs sont indiqués dans le Tableau VIII.III. Selon ces données, les limites de détection sont de deux à trois fois meilleures avec l'ionisation MAB.

Les résultats pourraient s'expliquer par le fait que le signal de fond ainsi que le bruit sont plus intenses avec la source EI puisqu'il y a ionisation des molécules provenant de la phase stationnaire. En effet, selon le chromatogramme à la Figure 8.5 représentant la détection de 68 pg de 2-nitrofluorène avec des valeurs de S/N de 5 et 15 pour les ionisations EI et MAB He* respectivement, la ligne de base et le bruit sont respectivement de 2,5 et 3,1 fois plus élevés avec l'ionisation EI.

Tableau VIII. III
Limites de détection de quelques PAH avec l'ionisation MAB He et EI à 70 eV en balayages répétitifs.*
 (S/N = 3)

Hydrocarbure Polyaromatique	MAB He*	EI 70 eV
	(pg)	(pg)
Anthracène	50	139
Phénanthrène	50	132
2-Nitrofluorène	60	146
Pyrène	100	182
Benz(a)anthracène	90	160
Chrysène	110	164

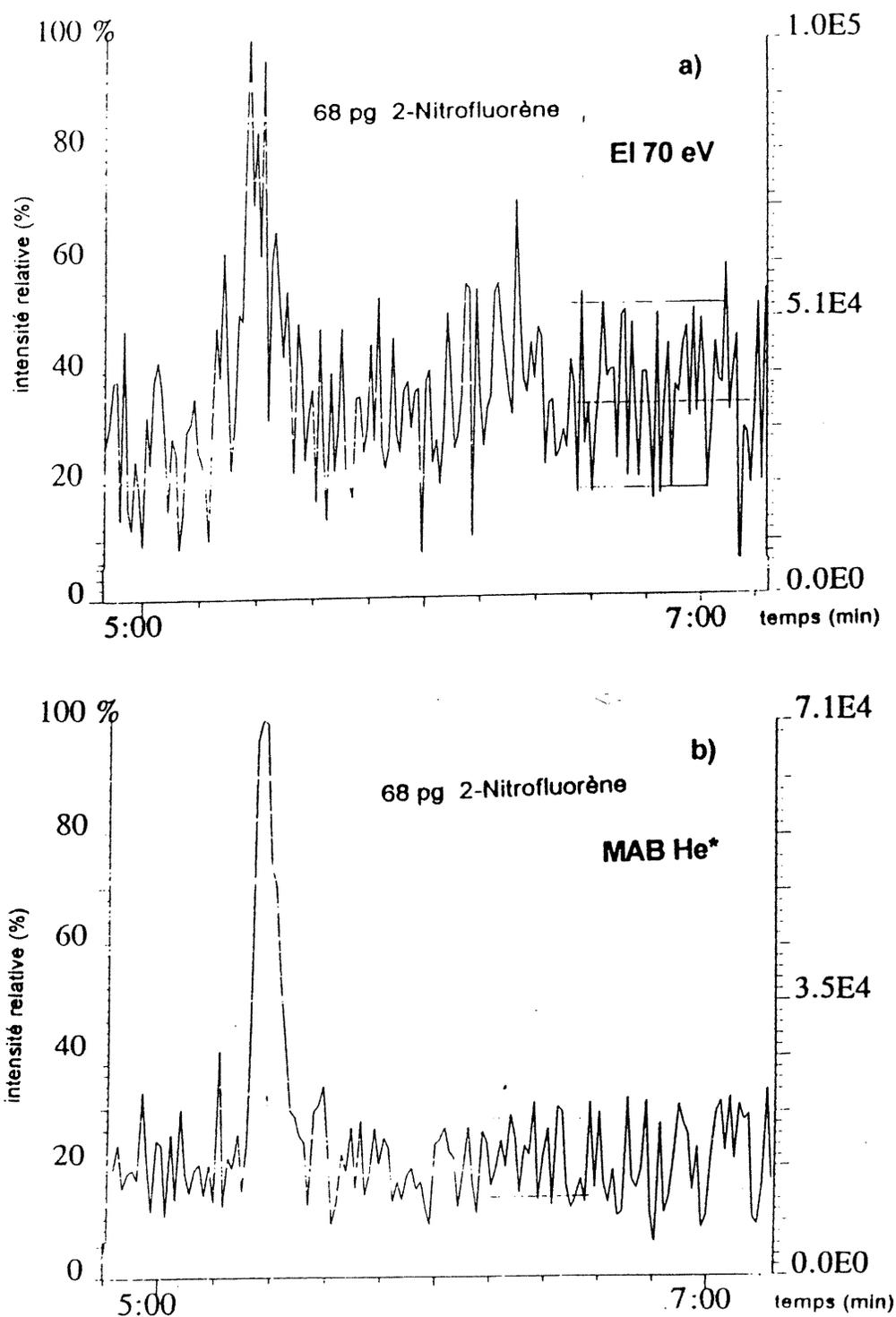


Figure 8. 5
Chromatogrammes de la détection du 2-Nitrofluorène (68 pg) obtenus avec l'ionisation
a) électronique à 70 eV et b) MAB He*.
en balayages répétitifs
Phase mobile: hélium. Débit: 1mL/min.

8.7 Analyse par balayage à ions présélectionnés

Des droites d'étalonnages internes ont été effectuées avec le naphthalène comme étalon interne afin de minimiser l'effet des erreurs aléatoires dont principalement la vitesse et le volume d'injection ainsi que celles dues à la dérive instrumentale. La droite du benzo(a)pyrène est représentée à la Figure 8.6.

Au Tableau VIII.IV sont indiquées les équations des droites d'étalonnage ainsi que les facteurs de corrélation de tous les PAH analysés. Les facteurs de corrélation étant très près de l'unité, ils indiquent une bonne stabilité de l'ionisation MAB He* sur quatre décades de masse. Selon l'ensemble de ces données, une analyse quantitative de PAH avec MAB He* est donc réalisable.

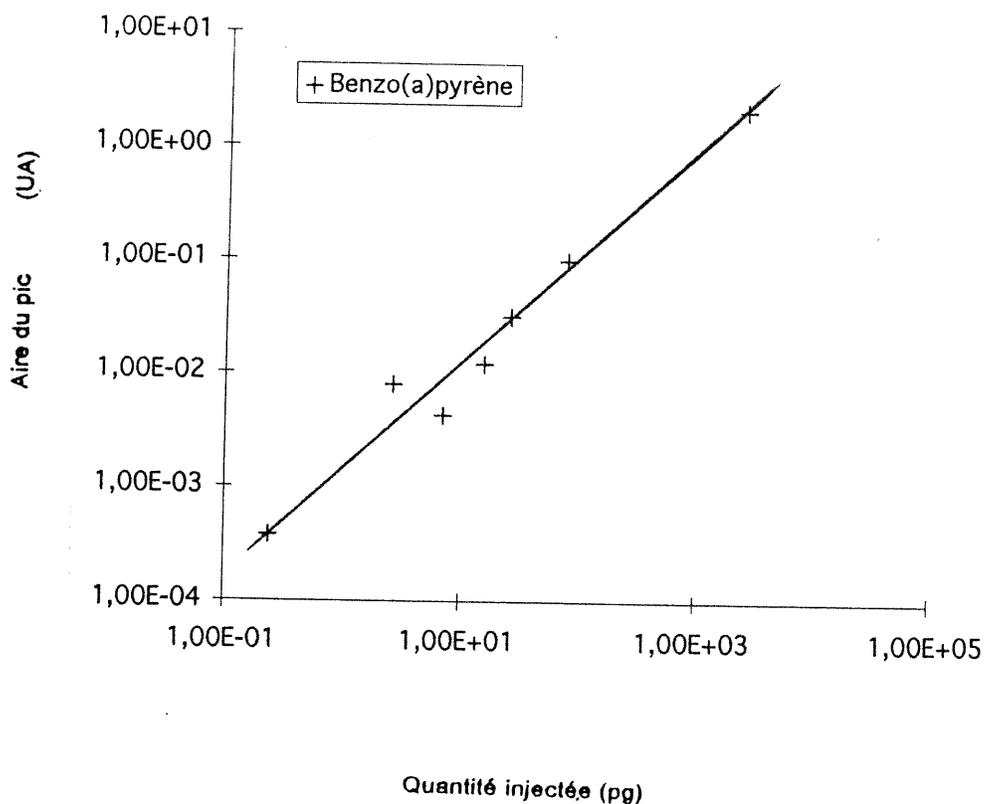


Figure 8. 6
Droite d'étalonnage interne du Benzo(a)pyrène
Phase mobile : hélium. Débit : 1 mL/min.

Tableau VIII. IV
Paramètres des droites d'étalonnages internes des PAH analysés en mode à balayages répétitifs.

Hydrocarbure Aromatique Polycycliques	Équation de la droite d'étalonnage	Facteur de Corrélation R²
Anthracène	$y = 0,000926x - 0,00205$	0,99986
Phénanthrène	$y = 0,000910x + 0,000880$	0,99986
2-Nitrofluorène	$y = 0,000605x + 0,00343$	0,99994
Pyrène	$y = 0,000947x + 0,00395$	0,99994
Benz(a)anthracène	$y = 0,000524x + 0,00100$	0,99993
Chrysène	$y = 0,000574x + 0,00428$	0,99972
Benzo(a)pyrène	$y = 0,000792x + 0,00818$	0,99973
Pérylène	$y = 0,000185x + 0,00224$	0,99986

8.7.1 Les limites de détection en balayages à ion présélectionné

Les limites de détection en EI à 70 eV et MAB He* ont été évaluées pour le Pyrène selon la méthode indiquée en 7.4.5 avec un S/N=3. Les résultats sont indiqués au Tableau VIII.VI. Elles sont légèrement meilleure en MAB d'un 2,5.

Tableau VIII. V
Limites de détection du Pyrène avec l'ionisation MAB He et EI à 70 eV en balayages à ions présélectionnés.*
 (S/N = 3)

MAB He*	EI 70 eV
pg	pg
0.16	0,40

8.8 Conclusion

Pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques, l'hélium est un gaz de décharge intéressant pour l'ionisation MAB. En effet, puisqu'il présente une excellente section efficace de collision, il procure un signal de bonne intensité. Par ailleurs, puisque les PAH fragmentent très peu dû à leur caractère aromatique, malgré l'utilisation d'une ionisation "dure", l'ion moléculaire sera toujours l'ion de base sur le spectre de masse.

Par ailleurs, puisqu'il est possible de travailler avec plusieurs gaz de différentes énergies en MAB, en choisissant le krypton pour une ionisation "douce" on peut éviter les collisions ions-molécules et ainsi éviter la formation des ions à m/z : $M^+ - 1H$ et $M^+ - 2H$.

Les limites de détection que ce soit en balayage répétitif ou à ion présélectionné, sont légèrement meilleures en MAB. Soit d'environ 17 pg et 0,031 pg dans les deux types de balayages respectivement. La supériorité réside dans le fait que le signal de fond ainsi que le bruit y sont plus faibles.

CHAPITRE 9

CONCLUSION

Le but du présent travail fut d'évaluer le potentiel analytique du couplage de la chromatographie gazeuse avec la spectrométrie de masse avec l'utilisation de la source MAB et de vérifier si elle serait une alternative intéressante à l'ionisation électronique qui elle, comporte quelques failles. En effet, l'interprétation des spectres de masse devient difficile si l'ion moléculaire est absent et bien sûr s'il y a présence d'ions étrangers provenant de l'ionisation de l'écoulement de la phase stationnaire. Le problème de l'interférence des ions en provenance de la phase stationnaire nuit également aux limites de détection puisqu'il y a diminution du rapport signal de l'analyte sur le bruit (S/N).

Cette étude comparative a principalement porté sur l'analyse de trois types de composés : soit les hydrocarbures aliphatiques saturés, les biphényles polychlorés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les résultats démontrent plusieurs attributs de la source MAB pour les analyses chimiques que ce soit de type qualitatif ou quantitatif.

D'abord en ce qui concerne les analyses qualitatives, l'ionisation MAB présente une supériorité vis-à-vis l'ionisation EI à 70 eV. Si l'échantillon est d'identité inconnue mais en quantité suffisante, on procède à des analyses à balayages répétitifs. En utilisant les gaz argon, krypton et azote il est possible d'obtenir une ionisation dite "douce" où il y aura très peu de fragmentation et donc un ion moléculaire de grande intensité relative. Lors des analyses des BPC, l'argon fut sélectionné permettant de n'obtenir que l'ion moléculaire sur le spectre de masse contrairement à l'ionisation EI à 70 eV. Quant aux hydrocarbures aliphatiques saturés, où l'ion moléculaire avec l'ionisation EI à 70 eV était de très faible intensité relative (8%), il est possible d'obtenir un ion moléculaire représentant l'ion de base sur les spectres de masse avec l'ionisation MAB employant les gaz krypton et azote.

Même en utilisant l'ionisation EI à 11 eV on n'arrive pas à obtenir un ion moléculaire d'une intensité relative aussi élevée (40 %).

Par ailleurs, puisqu'il est possible d'ioniser sélectivement l'analyte en choisissant un gaz en MAB possédant une énergie de l'état métastable inférieure au potentiel d'ionisation des molécules provenant de l'écoulement de la phase stationnaire, il n'y aura pas d'ions interférants sur le spectre de masse qui pourraient nuire à l'interprétation du spectre de masse. Avec ces deux atouts, l'identification devient sans équivoque et rapide.

En ce qui a trait aux analyses quantitatives, des analyses en balayages répétitifs et ensuite à ion présélectionné ont été effectuées.

D'abord, en balayages répétitifs, l'intensité absolue est intermédiaire entre l'ionisation électronique à 70 eV et 11 eV pour les analyses des hydrocarbures aliphatiques saturés et des PBC.

Les limites de détections en balayages répétitifs sont similaires en MAB et EI à 70 eV. D'abord pour les biphényles polychlorés, les limites de détections sont deux fois meilleures en EI. Quant aux analyses portant sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, elles sont meilleures d'un facteur 2,5 avec une détection de 85 pg pour un S/N=3. Malgré le fait que l'ionisation MAB offre une moins bonne intensité absolue du signal, les résultats sont excellents étant donné le plus faible signal de fond (grâce au caractère sélectif de l'ionisation) qui permet de repérer facilement le pic de l'analyte des autres pics interférents.

Deuxièmement, en balayages à ions présélectionnés, les résultats indiquent la supériorité de MAB. D'abord, pour les analyses des hydrocarbures aliphatiques saturés, les limites de détection sont trois fois meilleures en EI à 70 eV mais c'est l'ion à m/z 57 qui a été sélectionné étant celui de plus grande intensité relative. Avec l'ionisation MAB, c'est l'ion moléculaire qui fut sélectionné étant le pic de base sur le spectre de masse. La détection est donc peut-être moins sensible en MAB mais elle est plus certaine de l'identité de l'analyte analysé. Pour les BPC, les résultats sont en faveur de MAB argon d'un facteur huit avec une quantité détectée de 0,65 pg pour S/N=3. Ces résultats peuvent être expliqués par deux phénomènes. D'abord, en utilisant un gaz procurant une ionisation dite "douce" pour diminuer la fragmentation,

on augmente l'intensité relative de l'ion moléculaire qui sera choisi comme l'ion à détecter. Enfin, grâce à sa qualité de sélectivité, le signal de fond généré est moindre. Quant aux analyses des PAH, MAB offre des limites de détection deux fois meilleures avec une quantité détectée de 0,16 pg pour S/N=3.

Par ailleurs, les résultats offerts par MAB présentent une reproductibilité qui démontre sa fiabilité. En effet, des tests de reproductibilité ont été effectués avec succès sur une même et plusieurs journées consécutives avec des écarts-types relatifs de moins de 5% et 10 % respectivement. Quant aux analyses des trois types de composés énumérés précédemment, les écarts-types relatifs ne dépassent pas en moyenne 10% que ce soit en balayages répétitifs ou à ion présélectionné.

Enfin, sa polyvalence lui confert un caractère unique. Dépendamment du type d'analyte et de l'information recherchée il est possible d'obtenir les résultats souhaités en sélectionnant le gaz ionisant approprié.

Si l'on veut procéder à des analyses qualitatives d'échantillons suffisamment concentrés, en faisant varier le gaz ionisant, il sera possible d'obtenir des fragmentations d'importance variable et même n'obtenir que l'ion moléculaire. Par contre, si l'échantillon est très dilué, on procédera à une analyse par balayages à un ou plusieurs ions présélectionnés. Puisqu'il sera possible de diminuer la fragmentation, l'ion moléculaire sera d'intensité plus importante permettant ainsi qu'il soit sélectionné pour permettre une adéquate identification de l'analyte inconnu. De manière générale, pour les analyses qualitatives, on procédera à l'ionisation MAB dans des conditions dites "douces" c'est-à-dire en utilisant les gaz de plus faible énergie tels l'argon, l'azote, le krypton et le xénon.

Quant aux analyses quantitatives, que ce soit par balayages répétitifs ou à ions présélectionnés, pour des échantillons concentrés ou très dilués, la sélectivité permettant de générer un plus faible signal de fond favorise des plus petites limites de détection. Pour ce type d'analyse, il sera préférable d'avoir recours à une ionisation dite "dure" à l'aide des gaz hélium et néon afin d'obtenir une intensité du signal maximale. Toutefois, si l'on désire une certitude de l'identité de l'analyte additionnelle au temps de rétention chromatographique, il sera préférable d'employer l'argon afin de minimiser la fragmentation et ainsi obtenir un ion moléculaire d'intensité appréciable.

Il est à noter que cette polyvalence n'est point comparable à celle offerte par l'ionisation électronique à 11 et 70 eV. En effet, celle à 11 eV présente une pauvre intensité alors que celle à 70 eV, très peu de sélectivité.

Bref, l'utilisation de la source MAB dans le couplage GC-MS devient plus qu'une alternative à la source d'ionisation électronique. En fait, elle devrait être considérée comme étant une technique de choix pour les analyses de composés organiques.

RÉFÉRENCES

1. F.W. Karasak et R.E. Clement, Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry Principles and Techniques, Elsevier, (1988).
2. J. Tranchand, Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse, 3^{ème} édition, Masson, Paris, (1982).
3. R. M. Smith, Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry, édition John Wiley et Sons Ltd, (1988).
4. J.B. Gudzinowicz, M.J. Gudzinowicz et H.F. Martin, Fundamentals of Integrated GC-MS, part #3, vol 7, Chromatographic Science Serires, Marcel Dekker Inc, New York, (1977).
5. W. McFadden, Technique of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry; Application in Organic Analysis, John Wiley & Sons, New York, (1973).
6. R. Davis et M. Frearson, Mass Spectrometry: Analytical Chemistry by Open Learning, édition Crown Copyright, Londres, (1987).
7. J.R. Chapman, Practical Organic Mass Spectrometry, 2^{ème} édition, Wiley Publishers, (1993).
8. F.H. Field et S.H. Hasting, Analytical Chemistry, (1956) vol. 28, p. 1248.
9. H.E. Lumpkin, Analytical Chemistry, (1958), vol. 30, p. 321.
10. B. S. Middleditch, Practical Mass Spectrometry: A Contemporary Introduction, édition Plenum Press, New York, (1979).
11. F. C. Falkner, Biomedical Mass Spectrometry, (1981), vol. 8, p. 43.
12. W.A. Garland et M.L. Powell, Journal of Chromatographic Sciences, (1981), vol.19, p. 392.

13. J. W. Elchelberger, E. H. Kerns, P. Olynyk, W. L. Budde, *Analytical Chemistry*, (1983), vol. 55, p. 1471.
14. Gary L. Long et J.D. Winefordner, *Analytical Chemistry*, (1983), vol. 55, p. 712A.
15. "ASC Committee on environmental improvement, *Analytical Chemistry*, (1980), vol. 52, p. 2242.
16. I. Krull et M. Swartz, *LC-GC*, (1997), vol. 15, p. 534.
17. J. Throck Watson, *Introduction to Mass Spectrometry: Biomedical, Environmental, And Forensic Applications*, Raven Press, New York, (1976).
18. M.E Rose et R.A.W. Johnstone, *Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists*, Cambridge University Press, Cambridge, (1982).
19. A.P. Leenheer et R.R. Roncucci, *Quantitative Mass Spectrometry in Life Sciences*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1977).
20. C. Jr. Merritt, *Mass Spectrometry: Part A*, édition Marcel Dekker, New York, (1979).
21. A.A Polyakova et Khmel'Nitskii, *Introduction to Mass Spectrometry of Organic Compounds*, édition Israel Program for Scientific Translations, Jérusalem, (1968).
22. T. A. Lee, L. M. Headley et J. K. Hardy, *Analytical Chemistry*, (1991) vol 63, p. 357.
23. A. Vuica, D. Faubert et M.J. Bertrand, *Proceedings of th 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Dallas, (1999).
24. A. Vuica, D. Faubert, M.Evans et M.J. Bertrand, *Proceedings of the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Orlando, (1998).

25. D. Faubert, M. Mousselmal, A. Vuica et M. J. Bertrand, Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Palm Springs, (1997).
26. D. Faubert, M. Mousselman et M.J. Bertrand, Conférence de l'ordre des chimistes du Québec, Montréal, (1996).
27. D. Faubert, M. Mousselman, S.G. Roussin et M.J. Bertrand, Proceedings of the 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Portland, (1996).
28. M. Cyr, D. Faubert, M. Mousselman et M.J. Bertrand, Proceedings of the 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Portland, (1996).
29. P.Mireault, D.Faubert, A.Carrier, M. Mousselman et M.J. Bertrand, Proceedings of the 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Portland, (1996).
30. D. Faubert, P. Mireault et M.J. Bertrand, Proceedings of the 43rd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, (1995).
31. D. Faubert, P. Mireault et M.J. Bertrand, 3rd International Symposium on Applied Mass Spectrometry in Health Sciences and 3rd European Tandem Mass Spectrometry Conference, Barcelone, (1995).
32. D. Faubert, A Carrier, P. Mireault et M.J. Bertrand, 3rd International Symposium on Applied Mass Spectrometry in Health Sciences and 3rd European Tandem Mass Spectrometry Conference, Barcelone, (1995).
33. D. Faubert G.J.C.Paul et M.J. Bertrand, Proceedings of the 42th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Chicago, (1994).
34. D. Faubert G.J.C.Paul et M.J. Bertrand, Proceedings of the 41th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco, (1993).

35. D. Faubert P. Mireault et M.J. Bertrand, Proceedings of the 41th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco, (1993).
36. D. Faubert, G.J.C. Paul, J. Giroux et M.J. Bertrand, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process, (1993), vol. 124, p. 69.
37. D. Faubert, G.J.C Paul, J. Giroux et M.J. Bertrand, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, (1993), vol. 124, p. 69.
38. F. M. Penning, Naturwissenschaften, (1927), vol. 15, p. 818.
39. H. Hotop, Radiation Research, (1974), vol. 59, p. 379.
40. H. Hotop et A. Niehaus, Z. Physik 228, (1969), vol. 228, p. 68.
41. K. Ohno, K. Okamura, H. Yamakado, S. Hoshino, T. Takami et M. Yamauchi, Phys. Chem., (1995), vol. 99, p. 14247.
42. A. Niehaus, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, (1973), vol. 77, p. 632.
43. K. Ohno, H. Mutoh et Y. Harada, J. Am. Chem. Soc., (1983), vol. 105, p. 4555.
44. L. Appolloni, B. Brunetti, F. Vecchiocattivi et G.G. Volpi, J. Phys. Chem., (1998), vol. 92, p. 918.
45. E.G. Jones et A.G. Harrison, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics ,(1970), vol. 5, p. 137.
46. V. H. Wysocki, H. I. Kenttamaa et R. Graham Cooks, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes ,(1987), vol. 75, p. 181.
47. V. Cermak et Z. Herman, Collection Czechoslov. Chem. Commun. ,(1965), vol. 30, p. 169.

48. P.E. Siska, *Reviews of Modern Physics* (1993), vol. 65, p. 337.
49. J.L. Delacroix, *Atomes et Molécules Métastables dans les Gaz Ionisés*, éditions du centre national de la recherche scientifique, Paris, (1975).
50. P. Mireault, *Évaluation de la Sélectivité du Bombardement d'Atomes Métastables comme Source d'Ionisation pour le Couplage Chromatigraphie/Spectrométrie de Masse*, Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal, Montréal, (1995).
51. Document Dephy Technologies, (1998).
52. H. Mustapha, *Élaboration d'une bibliothèque de spectres Mikes/CA*, Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal, (1993).
53. Catalogue J & W Scientific, (1998), p. 9.
54. M. D'Amboise et J. Hubert, *Chimie Analytique Instrumentale (CHM 3171-6170)*, Université de Montréal, (1995).
55. R.L. Levy, H. Gesser, T.S. Herman et F.W. Hougen, *Analytical Chemistry*, (1969) vol. 41, p. 1480.
56. D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, (1949), Letters to the editor, p. 101.
57. H. E. Lumpkin, *Analytical Chemistry* (1956), vol. 28, p. 1946.
58. P. Wauquier, *Le Raffinage du Pétrole Pétrole Brut, Produits Pétroliers, Schémas de Fabrication*, éditions Technip., (1994).
59. H.E. Lumpkin, *Analytical Chemistry*, (1958), vol. 30, p. 321.
60. T. Aczel et C.S. Hsu, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* (1989) vol. 92, p. 1.
61. F.H. Field et S.H. Hastings, *Analytical Chemistry*, (1956), vol. 28, p. 1248.

62. V. Cermak et Z. Herman, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, (1965), vol. 30, p. 169.
63. G. Klesper et F. W. Rollgen, *J. Mass Spectrometry*, (1996), vol. 31, p. 383.
64. C. E. Heine et J. G. Gard, *Proceedings of the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando*, (1998).
65. C. E. Heine et M. M. Geddes, *Org. Mass Spectrom.*, (1994), vol. 29, p. 277.
66. B. Richter Larsen, *Journal of High Resolution Chromatography*, (1995), vol. 18, p. 141.
67. S. Pederson- Bjergaard, S. I. Semb, J. Vedde, E. M. Brevik et T. Greibrokk, *Chromatographia*, (1996), vol. 43, p. 44.
68. Yu Yang et Wolfram Baumann, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, (1996), vol. 354, p. 56.
69. G. P. Blanch, A. Glausch, V. Schurig, R. Serrano et M. J. Gonzalez, *J. High Resolution Chromatography*, (1996), vol. 19, p. 392.
70. G. P. Blanch, A. Glausch, V. Schurig, R. Serrano et M. J. Gonzalez, *Journal of High Resolution Chromatography*, (1996), vol. 19, p. 392.
71. S. Pedersen-Bjergaard, S.I. Semb, J. Vedde, E.M. Brevik et T. Greibrokk, *Chromatographia*, (1996), vol. 43, p. 44.
72. R. Massé, D. Martineau, L. Tremblay et P. Béland, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, (1986) vol. 15, p. 567.
73. Widmark, *New Scientist*, (1966), p. 512.
74. O. Hutzinger, S. Safe et V. Zitko, *The Chemistry of PCB's*, édition CRC Press, Ohio, (1974).

75. G.C.M. Zamperini, M.R.S. Silva et W. Vilegas, *Chromatographia*, (1997), vol. 46, p. 655.
76. *Catalogue Aldrich*, (1997).
77. A. Streitwieser, C.H. Heathcock et E.M. Kosower, *Introduction to Organic Chemistry*, fourth edition, Macmillan, (1992).
78. S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Laven, W.G. Mallard, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, (1988), vol. 17.
79. D.A. Skoog et J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Fourth edition, Saunders College Publishing, Montréal, (1992).
80. D.L. Pavia, G.M. Lampman et G.S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, Montréal, (1979).