

Université de Montréal

Développement et applications d'une source d'ionisation  
utilisant le bombardement par atomes métastables

par

Denis Faubert

Département de chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
en chimie

Juin 1999

© Denis Faubert, 1999



QD  
3  
U54  
2000  
v. 014

Université de Montréal

Développement et applications d'une source d'ionisation  
utilisant le bombardement par atomes métastables

par

Denis Faucher

Département de chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph.D.)

en chimie

Juin 1988

© Denis Faucher, 1988



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

Développement et applications d'une source d'ionisation  
utilisant le bombardement par atomes métastables

présentée par :

Denis Faubert

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. Michel Lafleur	Président-rapporteur
Dr. Michel J. Bertrand	Directeur de recherche
Dr. Joseph Hubert	Membre du jury
Dr. Raymond E. March	Examineur externe
Dr. Louis-André Hamel	Représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le : 08 février 2000

## SOMMAIRE

Avec les derniers développements technologiques et informatiques, la spectrométrie de masse est devenue la technique d'analyse chimique la plus efficace. Cette technique, des plus sensibles, peut offrir un mode de détection universel ou des modes d'analyse très spécifiques. Pour ces raisons, au cours des dernières décennies, une multitude de sources d'ionisation ont été développées afin d'élargir les applications de la spectrométrie de masse dans le domaine de la chimie analytique. Il est aujourd'hui possible d'analyser des composés organiques, inorganiques et biologiques. Cependant, l'exploration de la littérature a permis de constater qu'il est toujours nécessaire de raffiner et/ou de remplacer les techniques d'ionisation existantes pour pleinement profiter du potentiel que les spectromètres de masse offrent.

Le présent projet s'est orienté vers l'analyse de composés organiques volatils et semi-volatils. Pour cette classe de composés, aucune source d'ionisation conventionnelle ne permet l'ionisation et la fragmentation sélectives tout en offrant les différents modes d'analyse possibles avec les spectromètres de masse. Parmi ces modes, il y a l'analyse conventionnelle en basse résolution, la mesure de masses exactes, les expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) et l'analyse par chromatographie-spectrométrie de masse (GC/MS). Le but de ce projet était donc de développer une nouvelle source d'ionisation qui permet d'exploiter au maximum la versatilité des spectromètres de masse.

L'approche adoptée consistait à utiliser des particules excitées dans des états métastables pour ioniser les molécules d'intérêt en phase gazeuse selon le processus de l'ionisation Penning. Cette approche présentait le potentiel de pouvoir varier l'énergie d'ionisation en sélectionnant différentes particules métastables possédant des énergies d'excitation bien distinctes. Un domaine de 8 à 20 eV pouvait potentiellement être couvert en utilisant les différents gaz rares comme source de particules métastables.

Nous avons utilisé une décharge en couronne établie dans un gradient de pression pour générer un faisceau de particules métastables. Selon la littérature, ce type de décharge permettait de produire le débit de particules métastables le plus élevé parmi les

techniques existantes. À partir de ce prototype, une nouvelle géométrie de décharge plus performante a été développée en optimisant différents paramètres intrinsèques à ce type de décharge. Cette nouvelle géométrie de décharge a été couplée à une chambre d'ionisation dont la géométrie est basée sur celle adoptée pour la source d'ionisation par électrons (EI). Puisqu'elle utilise un bombardement d'atomes métastables pour générer des ions, cette nouvelle source d'ionisation a été nommée MAB.

Les différents travaux effectués ont montré que l'ionisation des molécules dans la source MAB se produit majoritairement par effet Penning et que seul un état métastable est majoritairement peuplé pour les atomes de gaz rares. Les performances analytiques déterminées pour cette source sont présentement équivalentes à celles obtenues avec la source EI, qui demeure la source la plus performante parmi toutes les sources conventionnelles. La sensibilité de la source MAB déterminée pour la détection de l'ion moléculaire du naphthalène a été de 1 C/g, ce qui est inférieure par un facteur de 5 à la sensibilité obtenue avec la source EI. Cependant, les limites de détection obtenues avec la source MAB étaient aussi basses et même inférieures à celles obtenues avec la source EI. La limite de détection mesurée en MAB pour l'analyse du 2,4-dichlorobiphényle a été de 5 fg, ce qui est de quatre fois inférieures à celle mesurée en EI. De plus, un haut niveau de linéarité a été observé avec la source MAB sur plus de 6 ordres de grandeur, ce qui est supérieur à la majorité des systèmes d'analyse de produits chimiques. Pour ce qui est de la stabilité et de la reproductibilité, la source MAB offre des résultats comparables à ceux obtenus avec la source EI.

Les différents travaux effectués pour étudier le potentiel analytique de la source MAB ont révélé qu'un contrôle précis de la fragmentation et de l'ionisation peut être obtenu par le choix du gaz de décharge et que les différents modes d'opération des spectromètres peuvent être utilisés avec succès. Des applications concrètes d'analyses d'échantillons réels complexes ont d'ailleurs montré que la source MAB offre des résultats nettement supérieurs à ceux offerts avec la source EI en terme d'information spectrale, de mesure de masses exactes et d'analyse par MS/MS.

## TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux.....	ix
Liste des Figures .....	xi
Liste des sigles et abréviations .....	xv
Remerciements .....	xvii
Chapitre 1 Introduction .....	1
1.1. Caractéristiques recherchées pour une source d'ionisation dans le domaine de la spectrométrie de masse .....	1
1.2. Le potentiel de la source d'ionisation par bombardement d'atomes à l'état métastable (MAB).....	3
Chapitre 2 Revue des techniques d'ionisation utilisées pour l'analyse des composés organiques volatils .....	8
2.1. Ionisation électronique.....	8
2.2. Ionisation électronique à bas voltage .....	10
2.3. Ionisation chimique .....	11
2.3.1. Ionisation chimique par transfert de proton (CI).....	12
2.3.2. Ionisation chimique par échange de charge (CE) .....	13
2.4. La photoionisation et l'ionisation multiphotonique .....	14
2.5. L'ionisation et la désorption par effet de champs .....	16
2.6. Ionisation par bombardement d'atomes ou d'ions rapides.....	18
2.7. Conclusion .....	19
Chapitre 3 Éléments théoriques .....	21
3.1. La décharge électrique luminescente.....	22
3.2. Les états excités métastables.....	23

3.2.1. Production de particules dans des états métastables .....	23
3.2.2. Désactivation de particules dans des états métastables.....	29
3.3. Théorie sur l'ionisation Penning.....	37
3.3.1. Mécanisme de l'ionisation Penning .....	38
3.3.2. Règles régissant l'efficacité de l'ionisation Penning.....	44
3.3.3. Énergie transférée à une molécule lors de l'ionisation Penning .....	45
<b>Chapitre 4 Partie expérimentale .....</b>	<b>48</b>
4.1. Substances employées.....	48
4.2. Spectromètres de masse.....	48
4.2.1 Spectromètre de masse quadripolaire.....	49
4.2.3 Spectromètres de masse à secteur magnétique.....	50
4.3. Systèmes d'introduction des analytes .....	53
4.4. Sources d'ionisation conventionnelles.....	54
4.4.1 Source d'ionisation par électrons (EI).....	54
4.4.2. Source d'ionisation chimique (CI).....	57
4.5. Modes de balayage des spectromètres de masse .....	58
4.5.1. Spectres de masse conventionnels.....	59
4.5.2. Spectres MS/MS activés par collision .....	59
<b>Chapitre 5 Développement et optimisation de la source d'ionisation MAB.....</b>	<b>61</b>
5.1. Historique des sources produisant un faisceau de particules métastables à partir d'une décharge électrique au travers une tuyère de type supersonique .....	62
5.2. Développement et optimisation de la source d'ionisation MAB.....	64
5.2.1. Design de la source d'ionisation MAB version I sur le spectromètre quadripolaire ....	65
5.2.2. Design de la source MAB version II sur le spectromètre à secteur magnétique .....	67
5.2.3. Optimisation du système de déflexion des particules chargées et étude de son effet sur le système d'extraction des ions analytes .....	70
5.2.4. Optimisation de la forme et de la nature des électrodes.....	85
5.2.5. Optimisation du diamètre de l'orifice et de la nature du matériau qui compose l'opercule .....	88

5.2.6. Optimisation de la distance entre les électrodes.....	89
5.2.7. Optimisation de la pression dans le canon MAB.....	90
5.2.8. Optimisation du courant de la décharge.....	105
5.4. Caractéristiques du faisceau de particules généré par la source MAB.....	112
5.4.1. Composition du faisceau généré par le canon MAB.....	113
5.4.2. Fraction, flux et vitesse des particules métastables générées par le canon MAB....	114
5.4.3. Nature des états métastables formés par le canon MAB.....	115
5.5. Performances analytiques de la source MAB.....	121
5.5.1. Sensibilité obtenue avec la source MAB.....	121
5.5.2. Limites de détection obtenues avec la source MAB.....	124
5.5.3. Domaine de linéarité obtenu avec la source MAB.....	125
5.5.4. Reproductibilité de la source MAB.....	128
5.4 Conclusion.....	130
Chapitre 6 Potentiel de la source MAB dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique.....	132
6.1. Application pour la fragmentation variable.....	133
6.1.2 Application pour l'identification d'un composé inconnu à l'aide d'une banque de spectres.....	142
6.2. Applications pour l'ionisation en mode haute énergie.....	144
6.2.1. Application pour l'analyse structurale.....	144
6.2.2. Application pour la distinction d'isomères.....	151
6.3. Applications pour l'ionisation en mode basse énergie.....	154
6.3.1. Comparaison de la source MAB avec la source EI pour l'ionisation en mode basse énergie.....	155
6.3.2. Application du mode basse énergie pour l'analyse de routine par spectrométrie de masse.....	166
6.3.3. Application du mode basse énergie pour la mesure de masses exactes.....	170
6.3.4. Applications du mode basse énergie pour l'analyse de molécules labiles sous des conditions d'ionisation par électrons.....	177
6.3.3. Applications du mode basse énergie pour l'analyse de mélange complexes.....	187

6.4. Applications pour l'ionisation sélective .....	188
6.5. Conclusion .....	197
<b>Chapitre 7 Applications de la source MAB pour l'analyse d'échantillons réels .....</b>	<b>198</b>
7.1. Analyse de la dégradation thermique de polymères .....	198
7.1.1. Analyse de la mousse polyuréthane.....	199
7.1.2. Analyse du polystyrène .....	211
7.2. Analyse d'une huile de pyrolyse .....	212
7.3. Analyse d'un extrait d'acides naphthéniques.....	224
7.4. Conclusion .....	228
<b>Chapitre 8 Conclusion générale .....</b>	<b>230</b>
<b>Références.....</b>	<b>236</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3. 1 -	Caractéristiques des états métastables pour les atomes de gaz rares et l'azote moléculaire.....	24
Tableau 3. 2 -	Mécanismes de désactivation radiative de particules métastables par collisions entre particules lourdes. ....	32
Tableau 3. 3 -	Mécanismes de désactivation de particules métastable par ionisation d'une autre particule lourde.....	34
Tableau 3. 4 -	Mécanismes de désactivation de particules métastable par transfert d'énergie à une autre particule lourde.....	36
Tableau 4. 1 -	Conditions expérimentales utilisées avec la source d'ionisation par électrons..	56
Tableau 5. 1 -	Rapport signal sur bruit (S/N) des ions du gaz de décharge extraits de la chambre d'ionisation pour les différents gaz utilisables avec la source MAB....	76
Tableau 5. 2 -	Effet de la géométrie et du matériau de la cathode sur la sensibilité obtenue avec la source MAB .....	87
Tableau 5. 3 -	Optimisation de la distance entre la plaque de l'anode et l'orifice de l'opercule pour la source MAB version II.....	90
Tableau 5. 4 -	Plages de pression optimale pour les sources de production de particules métastables similaires au canon MAB version I.....	100
Tableau 5. 5 -	Configurations des sources de production de particules métastables utilisées par différents auteurs qui ont optimisé la pression de gaz dans l'opercule. ....	100
Tableau 5. 6 -	Plages de pression optimales pour la source MAB.....	101
Tableau 5. 7 -	Plages de courant optimales pour la source MAB .....	108
Tableau 5. 8 -	Énergies des photons émis dans l'ultraviolet par les atomes de gaz rares excités [102] et l'azote moléculaire excités [56]. ....	114
Tableau 5. 9 -	Intensité, énergie cinétique et vitesse des particules métastables générées par le canon MAB version I [7, 127]. ....	115
Tableau 5. 10 -	Courant ionique total détecté avec MAB Xe <sup>m</sup> (8.32, 9.45 eV) pour deux différents groupes de molécules classés selon leurs énergies d'ionisation.....	118
Tableau 5. 11 -	Courant ionique total détecté avec MAB Kr <sup>m</sup> (9.92, 10.56 eV) pour deux différents groupes de molécules classés selon leurs énergies d'ionisation.....	118
Tableau 5. 12 -	Rapports de l'efficacité d'ionisation et de population des deux états métastables pour tous les gaz rares .....	119
Tableau 5. 13 -	Sensibilité de la source MAB et de la source EI pour la détection de l'ion moléculaire du naphthalène en mode d'ions présélectionnés (SIM). ....	124
Tableau 5. 14 -	Limites de détection de la source MAB et de la source EI pour la détection de l'ion moléculaire du naphthalène en mode d'ions présélectionnés (SIM). ....	125
Tableau 5. 15 -	Comparaison de la stabilité entre les sources MAB et EI pour l'analyse d'un mélange d'alcènes.....	128
Tableau 5. 16 -	Comparaison de la reproductibilité obtenue avec les sources EI ( 70 eV ), EI ( 10 eV ) et MAB N <sub>2</sub> * pour l'analyse quantitative d'un mélange de pesticides par GC/MS (balayage SIM).....	129

Tableau 6. 1 -	Domaines d'énergie interne transférés à quelques familles de composés suite à l'ionisation par MAB $Xe^m$ , $Kr^m$ , $Ar^m$ , $Ne^m$ et $He^m$ .....	141
Tableau 6. 2 -	Interprétation des spectres du 2-heptanone obtenus avec MAB $He^m$ , $Ne^m$ , $Ar^m$ , $Kr^m$ et EI (70 eV).....	148
Tableau 6. 3 -	Interprétation des spectres de la pipéridine obtenus avec MAB $He^m$ , $Ne^m$ , $Ar^m$ et EI (70 eV).....	149
Tableau 6. 4 -	Interprétation des spectres du butylbenzène obtenus avec MAB $He^m$ , $Ne^m$ , $Ar^m$ , $Kr^m$ et EI (70 eV).....	150
Tableau 6. 5 -	Intensité relative des fragments obtenus suite à l'ionisation des trois isomères de xylène avec MAB $He^m$ et balayage MS.....	153
Tableau 6. 6 -	Intensité relative des fragments obtenus suite à l'ionisation des trois isomères de xylène avec MAB $Ne^m$ et balayage MS.....	153
Tableau 6. 7 -	Sensibilité relative du courant ionique total de la source MAB par rapport à la source EI (l'acétone fut utilisé comme composé modèle).....	163
Tableau 6. 8 -	Liste des produits composant le mélange utilisé pour calibrer le spectromètre de masse avec la source MAB.....	174
Tableau 6. 9 -	Liste des produits qui composeraient le mélange idéal pour calibrer le spectromètre de masse avec la source MAB.....	178
Tableau 6. 10 -	Intensités relatives des ions moléculaires ( $M^+$ ) de quelques contaminants environnementaux ainsi que leur contribution au courant ionique obtenus en EI (70 eV), EI (10 eV) et en MAB $N_2^m$ .....	186
Tableau 6. 11 -	Comparaison de MAB avec EI pour la mesure de masses exactes.....	186
Tableau 6. 12 -	Comparaison des sensibilités obtenues en EI-HV ( 70 eV ), EI-LV ( 10 eV ) et MAB $N_2^m$ pour l'analyse d'un mélange de pesticides par GC/MS (balayage SIM des ions moléculaires).....	187
Tableau 6. 13 -	Classes de composés organiques qui peuvent être ionisées avec la source MAB et les gaz xénon, krypton, azote et argon. ....	191
Tableau 6. 14 -	Liste des solvants qui ne sont pas ionisés avec MAB $Xe^m$ , $Kr^m$ et $Ar^m$ .....	193
Tableau 7. 1 -	Détermination des formules empiriques des ions significatifs générés lors de la pyrolyse de la mousse polyuréthane et analysés en MAB/MS. ....	201
Tableau 7. 2 -	Masses exactes des ions prédominants obtenus pour l'analyse de l'huile de pyrolyse avec MAB $N_2^m$ .....	222

## LISTE DES FIGURES

Figure 3. 1 -	Modèle des courbes d'énergie potentielle pour l'ionisation Penning. ....	40
Figure 3. 2 -	Processus d'échange électronique lors de l'ionisation Penning de la molécule BC par la particule métastable $A^m$ .....	41
Figure 4. 1 -	Schéma de principe d'un spectromètre de masse quadripolaire (VG MM12000) ..	49
Figure 4. 2 -	Schéma de principe du spectromètre de masse à secteur (Autospec-Q) .....	51
Figure 4. 3 -	Schéma de principe de la source d'ionisation par électrons .....	55
Figure 4. 4 -	Schéma de principe de la source d'ionisation chimique.....	58
Figure 5. 1 -	Schéma de la source d'ionisation MAB version I sur le spectromètre de masse quadripolaire.....	66
Figure 5. 2 -	Schéma de la source d'ionisation MAB version II sur le spectromètre de masse à secteur magnétique.....	68
Figure 5. 3 -	Trajectoires des ions $Kr^+$ (1 eV) (a) et des électrons rapides (400 eV) (b) provenant du canon MAB version I (spectromètre quadripolaire).....	72
Figure 5. 4 -	Exemple de simulation de trajectoires d'ions formés dans la chambre d'ionisation (a) et région où les ions sont efficacement extraits vers l'analyseur de masse (b) pour la source d'ionisation MAB version I.....	73
Figure 5. 5 -	Effet de la tension appliquée sur le déflecteur par rapport à l'anode sur l'intensité des ions $Kr^+$ provenant du canon MAB.....	76
Figure 5. 6 -	Trajectoires des électrons rapides (~ 400 eV) provenant de la cathode (a) et de l'orifice de l'opercule (b)(source MAB version II, spectromètre à secteur magnétique).....	78
Figure 5. 7 -	Trajectoires des ions $Kr^+$ (1 eV) provenant de l'orifice de l'opercule (a) et formés par ionisation électronique entre l'orifice et le déflecteur (b)(source MAB version II, spectromètre à secteur magnétique).....	79
Figure 5. 8 -	Exemple de simulation de trajectoires d'ions formés dans la chambre d'ionisation (a) et région où les ions sont efficacement extraits vers l'analyseur de masse (b) pour la source d'ionisation MAB version II.....	82
Figure 5. 9 -	Lignes de champs de la source MAB version II avec des voltages de 7500V (a) et 8016V appliqués sur le déflecteur de particules chargées (b).....	84
Figure 5. 10 -	Lignes de champs de la source MAB version II avec le déflecteur référencé au même voltage que le repoussoir d'ions (a) et, lignes de champ de la source MAB version II où le déflecteur est jumelé au repoussoir d'ions (b).....	86
Figure 5. 11 -	Schéma de la source d'ionisation MAB version I dont les distances cathode-orifice et orifice-anode sont variable (spectromètre quadripolaire).....	91
Figure 5. 12 -	Optimisation de la distance orifice-écorceur (a) et cathode-orifice (b) pour la source MAB version I avec le krypton comme gaz de décharge. Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78).....	92
Figure 5. 13 -	Optimisation de la distance orifice-écorceur (a) et cathode-orifice (b) pour la source MAB version I avec l'hélium comme gaz de décharge. Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78).....	93

Figure 5. 14 - Optimisation de la distance orifice-écorceur (a) et cathode-orifice (b) pour la source MAB version I avec l'argon comme gaz de décharge. Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78).....	94
Figure 5. 15 - Optimisation de la pression dans le canon MAB version I avec la décharge de krypton et deux diamètres d'orifice différents : 130 $\mu\text{m}$ (a) et 150 $\mu\text{m}$ (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78).....	97
Figure 5. 16 - Optimisation de la pression dans le canon MAB version I avec un diamètre d'orifice de 150 $\mu\text{m}$ pour les décharges de xénon (a) et d'argon (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78). ....	98
Figure 5. 17 - Optimisation de la pression dans le canon MAB version I avec un diamètre d'orifice de 150 $\mu\text{m}$ pour les décharges de néon (a) et d'hélium (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78).....	99
Figure 5. 18 - Optimisation de la pression en tête du canon MAB version II avec les décharges de xénon (a) et de krypton (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone (m/z 58).....	102
Figure 5. 19 - Optimisation de la pression en tête du canon MAB version II avec les décharges d'argon (a) et de néon (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone (m/z 58).....	103
Figure 5. 20 - Optimisation de la pression en tête du canon MAB version II avec les décharges d'hélium (a) et d'azote (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone (m/z 58).....	104
Figure 5. 21 - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version I avec les décharges de xénon (a) et de krypton (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78).....	106
Figure 5. 22 - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version I avec les décharges d'argon (a), de néon (b) et d'hélium (c). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène (m/z 78).....	107
Figure 5. 23 - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version II avec les décharges de xénon (a), de krypton (b) et de l'argon (c). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone (m/z 58).....	109
Figure 5. 24 - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version II avec les décharges de néon (a), d'hélium (b) et d'azote moléculaire (c). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone (m/z 58). ....	110
Figure 5. 25 - Influence du courant de la décharge d'azote sur l'intensité de l'ion à m/z 28 (a) et sur le degré de fragmentation de la N-éthylbutylamine (b). ....	111
Figure 5. 26 - Traces de limite de détection du 2,4-dichlorobiphényle obtenues en EI (a) et en MAB Ar <sup>m</sup> (b).....	126
Figure 5. 27 - Domaine de linéarité de la source MAB Kr <sup>m</sup> pour l'analyse de l'ion moléculaire du naphthalène en mode SIM. ....	126
Figure 6. 1 - Spectres MAB de la pipéridine obtenus à l'aide de He <sup>m</sup> (a) et Ne <sup>m</sup> (b).....	135
Figure 6. 2 - Spectres MAB de la pipéridine obtenus à l'aide de Ar <sup>m</sup> (a) et Kr <sup>m</sup> (b).....	136

Figure 6. 3 - Spectres MAB de la pipéridine obtenus à l'aide de Xe <sup>m</sup> (a) et N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b).....	137
Figure 6. 4 - Effet de l'énergie des électrons de la source EI sur la fragmentation (a) et sur la sensibilité (b) (l'acétone a été utilisée comme composé modèle). .....	157
Figure 6. 5 - Effet de la tension du repoussoir d'ions sur la sensibilité (a) sur la fragmentation de l'acétone (b) avec la source EI 10 eV.....	160
Figure 6. 6 - Effet de la tension de la lentille d'extraction (focus 1) sur la sensibilité (a) sur la fragmentation de l'acétone (b) avec la source EI 10 eV.....	161
Figure 6. 7 - Spectres de masse de l'acétone obtenus avec la source EI à 70 eV (a) et 10 eV (b).....	164
Figure 6. 8 - Spectres de masse de l'acétone obtenus avec la source MAB Kr <sup>m</sup> .....	165
Figure 6. 9 - Spectres d'un échantillon inconnu obtenus en EI 70 eV (a) et MAB He <sup>m</sup> (b).....	168
Figure 6. 10 - Spectres d'un échantillon inconnu obtenus en MAB Kr <sup>m</sup> (a) et Xe <sup>m</sup> (b).....	169
Figure 6. 11 - Spectre de masse MAB He <sup>m</sup> du perfluorokérosène (PFK) .....	172
Figure 6. 12 - Spectre de masse du mélange utilisé pour calibrer l'aimant du spectromètre de masse avec la source MAB Kr <sup>m</sup> .....	175
Figure 6. 13 - Squelette du diphenylamine .....	176
Figure 6. 14 - Spectres de masse du méthoxychlore obtenus avec la source EI à 70 eV (a) et 8 eV (b).....	180
Figure 6. 15 - Spectres de masse du méthoxychlore obtenus avec la source MAB Xe <sup>m</sup> (a) et N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). .....	181
Figure 6. 16 - Spectres de masse du méthoxychlore obtenus avec la source CI avec l'isobutane (a) et l'ammoniaque (b) comme gaz réactif.....	183
Figure 6. 17 - Spectres de masse du p,p'-DDT obtenus avec la source EI 70 eV (a) et MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). .....	185
Figure 6. 18 - Spectre d'un mélange de 15 composés obtenu avec MAB Kr <sup>m</sup> .....	189
Figure 6. 19 - Spectres d'un mélange de 13 composés obtenus en EI 70 eV (a) et MAB Xe <sup>m</sup> (b) .....	195
Figure 6. 20 - Spectre d'un mélange de 13 composés obtenus en EI (8 eV).....	196
Figure 7. 1 - Spectres de masse de l'analyse pyrolytique de la mousse polyuréthane obtenus à l'aide de la source EI (a) et de la source MAB avec le krypton (b). ....	202
Figure 7. 2 - Spectres de masse de l'analyse pyrolytique de la mousse polyuréthane obtenus à l'aide de la source MAB avec le xénon. ....	204
Figure 7. 3 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 122 à basse (a) et haute énergie de collision (b). ....	206
Figure 7. 4 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 148 à basse (a) et haute énergie de collision (b). ....	207
Figure 7. 5 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 174 à basse (a) et haute énergie de collision (b). ....	208
Figure 7. 6 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 218 à basse (a) et haute énergie de collision (b). ....	210
Figure 7. 7 - Spectres de masse de la pyrolyse du polystyrène obtenus avec la source EI (70 eV) (a) et MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). ....	214

Figure 7. 8 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 35°C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). .....	217
Figure 7. 9 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 100°C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). .....	218
Figure 7. 10 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 150°C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). .....	219
Figure 7. 11 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 200°C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). .....	220
Figure 7. 12 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 300°C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup> (b). .....	221
Figure 7. 13 - Spectre d'activation par collision (MS/MS) de l'ion à masse 302 obtenu à basse énergie de collision. ....	223
Figure 7. 14 - Spectres de masse d'un extrait d'acides naphthéniques obtenus en EI 70 eV (a) et MAB Kr <sup>m</sup> (b) à une température de sonde de 35°C. ....	225
Figure 7. 15 - Spectres de masse d'un extrait d'acides naphthéniques obtenus en EI 70 eV (a) et MAB Kr <sup>m</sup> (b) à une température de sonde de 200°C. ....	226
Figure 7. 16 - Spectres de masse d'un extrait d'acides naphthéniques obtenus en EI 70 eV (a) et MAB Kr <sup>m</sup> (b) à une température de sonde de 400°C. ....	227

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

<b>A*</b>	Particule dans un état électronique excité
<b>A<sup>m</sup></b>	Atome dans un état électronique excité métastable
<b>A<sub>2</sub><sup>m</sup></b>	Molécule dans un état électronique excité métastable
<b>amu</b>	Atomic mass unit (unité de masse atomique)
<b>B</b>	Analyseur magnétique
<b>CE</b>	Charge Exchange (ionisation chimique par échange de charge)
<b>CI</b>	Chemical Ionization (ionisation chimique)
<b>E</b>	Analyseur électrostatique
<b>E<sup>+</sup></b>	Énergie d'ionisation
<b>EI</b>	Electron Ionization (ionisation électronique)
<b>EI-LV</b>	Electron Ionization at Low Voltage (ionisation électronique à bas voltage)
<b>E<sup>m</sup></b>	Énergie électronique d'une particule à l'état métastable
<b>eV</b>	électron-volt
<b>FAB</b>	Fast Atom Bombardment (ionisation par bombardement d'atomes rapides)
<b>FC</b>	Franck-Condon (principe de)
<b>FD</b>	Field Desorption (désorption par champ)
<b>FI</b>	Field Ionization (ionisation par champ)
<b>GC/MS</b>	Gas Chromatography/Mass Spectrometry (couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse)

<b>IC</b>	Ion Current (courant ionique correspondant à des ions de même rapport m/z)
<b>LC/MS</b>	Liquid Chromatography/Mass Spectrometry (couplage chromatographie liquide-spectrométrie de masse)
<b>LSIMS</b>	Liquid Secondary Ions Mass Spectrometry (ionisation par bombardement d'ions rapides)
<b>M<sup>+</sup></b>	Ion moléculaire radicalaire
<b>(M+H)<sup>+</sup></b>	Molécule protonnée
<b>m/z</b>	Rapport masse sur charge d'un ion
<b>MAB</b>	Metastable Atom Bombardment (bombardement par des atomes à l'état métastable)
<b>MS</b>	Mass Spectrometry monitoring (balayage simple par spectrométrie de masse)
<b>MS/MS</b>	Mass Spectrometry/Mass Spectrometry (spectrométrie de masse en tandem)
<b>PI</b>	Photoionisation
<b>PEN</b>	Ionisation Penning
<b>q</b>	Cellule à collision quadripolaire
<b>Q</b>	Analyseur d'ions quadripolaire
<b>SIM</b>	Selected Ion Monitoring (balayage d'ion présélectionné)
<b>TIC</b>	Total Ion Current (courant ionique total)
<b>TOF</b>	Time Of Flight (analyseur d'ions par temps d'envol)

## REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Michel J. Bertrand, pour m'avoir invité à joindre son groupe de recherche. Je le remercie aussi pour sa confiance en moi, son optimisme intarissable et l'intérêt qu'il a toujours eu à l'égard de mon projet. J'ai grandement bénéficié des nombreuses idées qu'il a émises pour la progression de mon projet. Grâce à lui, j'ai eu la chance de participer à de nombreux congrès scientifiques de renommée internationale.

Je voudrais également témoigner ma reconnaissance au docteur Serge Moore pour m'avoir initié à l'art d'opérer les spectromètres de masse et à monsieur Mike Evans pour ses nombreux conseils techniques et pour son scepticisme qui a permis de faire progresser mon projet.

Plusieurs personnes ont participé au développement et à l'optimisation de la source MAB et dans l'éventualité que j'oublie quelques noms, je les remercie tous. Un merci spécial au docteur Gary Paul pour m'avoir invité à travailler sur le projet MAB et pour sa participation au niveau de l'interprétation des résultats. Merci aussi au docteur Moussa Mousselmal pour les travaux effectués au niveau du développement de la source MAB. Je dois aussi souligner l'aide apportée par Pascal Mireault au niveau de l'optimisation de la source MAB et pour avoir exploré le couplage de cette source avec les techniques de séparation de chromatographies liquide et gazeuse. Je tiens également à remercier le docteur Olivier Peraldi pour sa participation au niveau du développement des différentes géométries de la source MAB, pour son optimisme et sa compréhension. Je veux aussi remercier ces deux dernières personnes ainsi que Anik Forest pour la révision consciencieuse de cette thèse.

Un sincère merci à André L'Heureux pour le développement des unités d'alimentation de la source MAB, pour son écoute, sa discrétion et sa convivialité. Merci aussi au docteur Luc Potvin pour sa compréhension et sa participation au bon déroulement de mon projet.

Tout au long de mon projet, j'ai fait appel aux membres des ateliers de mécanique et d'électronique. Leur compétence et leur patience m'ont souvent aidé à surmonter différents problèmes techniques. Merci à Daniel Salami, Martin Lambert et Jean-François Myre pour leur disponibilité et la qualité des pièces qu'ils ont usinées pour la source MAB. Un sincère merci à Julien Del Testa, Robert Hartshorn et Louis Beaumont pour les heures passées avec moi à quatre pattes en faisant des pieds et des mains pour ressusciter l'électronique des spectromètres de masse. J'ai aussi, à maintes reprises, apprécié l'expertise du docteur Dimo Zidarov qui m'a souvent dépanné lors de problèmes rencontrés avec les ordinateurs.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Martine Allard, Pascal Mireault, Alain Carrier, Suzanne Dumont, Maroun El Khoury, Gary Paul, Yves Mouget, Mike Evans, Daniel Carazzato, Mustapha Harraj, Moussa Mousselman, Claude Mallet, Roger Théberge et Andreea Vuica pour les nombreux moments agréables passés avec eux. J'ai bien apprécié leurs écoute, compréhension, suggestions, encouragements et discrétion.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont supporté financièrement durant mes études graduées : mes parents, le FCAR, le CRSNG, DEPHY Technologies et le professeur Michel J. Bertrand.

Enfin, je suis particulièrement redevable à ma conjointe, Josée Champagne, pour m'avoir motivé dans la rédaction de ma thèse et pour l'avoir révisée méticuleusement. Je la remercie aussi pour son temps, son amour et le bonheur qu'elle m'apporte. Je voudrais également témoigner ma reconnaissance à mes parents pour m'avoir encouragé à poursuivre des études universitaires, pour leur support tout au long de mes études et pour leurs conseils durant les moments difficiles.

*À mes parents,*

*à Josée,*

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, la spectrométrie de masse est devenue l'un des outils les plus importants pour la caractérisation de composés organiques purs ou présents dans des mélanges complexes. Introduite au début des années quarante pour résoudre les problèmes analytiques dans le domaine de la pétrochimie, la spectrométrie de masse a considérablement évolué depuis cette époque. Il est maintenant possible d'analyser des molécules organiques présentes dans des milieux aussi complexes que ceux retrouvés dans les domaines du biomédicale, de la pétrochimie et de l'environnement. Le spectromètre de masse peut être utilisé comme technique d'analyse à part entière ou être couplé à une technique de séparation chromatographique telle la chromatographie gazeuse, liquide ou à fluide supercritique. Dans ces conditions, le spectromètre de masse est utilisé comme un détecteur possédant une grande sensibilité et peut offrir une grande sélectivité.

Depuis les débuts de la spectrométrie de masse, le développement de nouvelles sources d'ionisation a grandement contribué à son expansion au sein des différents domaines d'application de la chimie analytique. La source d'ionisation est le cœur du spectromètre de masse puisque son rôle consiste à ioniser les molécules contenues dans l'échantillon à analyser. Une fois ionisées, les molécules analytes peuvent être analysées par une grande variété possible d'analyseur d'ions. Le succès d'une analyse par spectrométrie de masse dépend fréquemment de la technique d'ionisation utilisée.

### 1.1. CARACTÉRISTIQUES RECHERCHÉES POUR UNE SOURCE D'IONISATION DANS LE DOMAINE DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Depuis l'avènement de la spectrométrie de masse, une multitude de sources d'ionisation ont été développées pour l'analyse de composés organiques volatils, non volatils, thermolabiles et inorganiques. Cependant, aucune des sources d'ionisation disponibles

commerciallement n'est totalement adéquate pour affronter tous les problèmes rencontrés pour l'analyse des composés organiques volatils. Les caractéristiques recherchées pour une source d'ionisation dédiée à l'analyse de ce type de composés sont nombreuses :

1. La source d'ionisation doit être simple à utiliser et elle ne doit pas nécessiter dextérité manuelle particulière ou opérateur expérimenté. Une faible sensibilité et un manque de reproductibilité sont souvent associés aux sources d'ionisation qui présentent ces handicaps.
2. L'introduction des échantillons doit être simple et rapide.
3. La source doit permettre le contrôle du degré de fragmentation des ions moléculaires. Pour l'analyse de mélanges complexes, il doit être possible d'obtenir, avec peu d'énergie transférée, des ions moléculaires prédominants pour faciliter la détermination des masses exactes, pour procéder à des expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) ou pour effectuer des analyses par chromatographie en tandem avec la MS (GC/MS). À l'autre opposé, pour l'analyse de composés purs ou pré-séparés il doit être possible d'augmenter l'énergie transférée aux ions moléculaires pour obtenir de l'information structurale via les fragments générés.
4. La possibilité d'effectuer de l'ionisation sélective. Cette caractéristique est très intéressante pour l'analyse de composés cibles présents dans des mélanges complexes.
5. La source doit permettre la détermination de masses exactes.
6. La source doit offrir de basses limites de détection, un domaine de linéarité supérieur à trois ordres de grandeur et générer des résultats reproductibles.

7. La source doit être suffisamment compacte pour pouvoir s'adapter à tous les types de spectromètres de masse.
8. Les coûts de production et de fonctionnement/entretien doivent être raisonnables.
9. Le niveau de bruit chimique généré par la source d'ionisation doit être faible ou nul.
10. La source doit être facile à entretenir et exempte de problèmes de contamination qui génèrent un bruit chimique et entraînent une réduction des performances de la source.

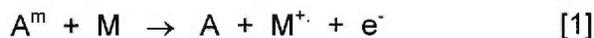
Évidemment, aucune source d'ionisation existante ne rencontre toutes ces caractéristiques réunies. Un bilan des caractéristiques des principales sources d'ionisation conçues pour l'analyse des composés organiques volatils sera présenté dans le chapitre suivant. Selon ce bilan, nous verrons qu'il y a toujours des besoins à combler pour simplifier l'analyse des composés organiques volatils.

Le but de cet ouvrage a été de développer une nouvelle source d'ionisation qui rencontre toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus. L'approche utilisée consistait à utiliser une technique d'ionisation qui était très prometteuse en théorie, mais qui n'a jamais connu beaucoup de popularité dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique ; l'ionisation Penning.

## **1.2. LE POTENTIEL DE LA SOURCE D'IONISATION PAR BOMBARDEMENT D'ATOMES À L'ÉTAT MÉTASTABLE (MAB)**

L'ionisation Penning a été observée pour la première fois par Frans M. Penning, en 1927, lors de l'étude des potentiels d'amorçage de la décharge électrique du néon [1]. Ce type d'ionisation implique une réaction électrophilique entre un atome à l'état

métastable ( $A^m$ ) et un corps cible (M) (atome ou une molécule). Les espèces résultantes sont l'atome à l'état fondamental, le corps cible dans un état ionique ( $M^+$ ) et un électron dans un état continu. Cette réaction, exprimée ci-dessous, n'est cependant possible que si l'énergie d'ionisation de la molécule analyte (M) est inférieure à l'énergie de l'état métastable de l'atome ( $A^m$ ).



Nous verrons plus loin qu'il est aussi possible d'utiliser des molécules à l'état métastable pour produire l'ionisation Penning.

Depuis sa découverte en 1927, cette méthode d'ionisation a surtout fasciné les physiciens et les chimistes œuvrant dans le domaine de la chimie-physique. Cependant, un nombre limité de travaux ont permis de révéler le potentiel de l'ionisation Penning dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique [2-5]. Les montages expérimentaux utilisés dans ces travaux souffraient soit d'un manque de sensibilité [6,7] et/ou de la présence de particules excitées qui compliquait l'interprétation des spectres. Ces limitations ont probablement contribué à l'abandon de l'ionisation Penning en spectrométrie de masse analytique puisque aucune recherche n'a été effectuée depuis les années 70 pour explorer d'avantage le potentiel de ce mode d'ionisation. Les efforts ont plutôt été concentrés dans le domaine de la spectroscopie électronique qui a pour but de mesurer la distribution d'énergie des électrons éjectés suite à l'ionisation Penning [8-11]. Ces études avaient et ont toujours pour but d'élucider le mécanisme exact de l'ionisation Penning pour différents systèmes réactionnelles.

Pour palier aux limitations rencontrées dans les travaux antérieurs qui portaient sur l'étude du potentiel de l'ionisation Penning en spectrométrie de masse analytique, une nouvelle source d'ionisation qui utilise un faisceau d'atomes ou de molécules à l'état métastable a été développée au cours des présents travaux. Avec cette source, les molécules analytes sont en fait bombardées par les atomes à l'état métastable, d'où

l'acronyme MAB a été tiré (Metastable Atom Bombardment). L'ionisation produite par la source MAB est aussi basée sur le principe de l'ionisation Penning. La méthode utilisée pour former les particules dans des états métastables consiste en une décharge électrique à courant continu établie longitudinalement dans un gaz en écoulement supersonique à travers un orifice de faible diamètre. Cette décharge est maintenue entre une pointe (cathode) et une plaque ou un écorceur (anode) qui sont situés de part et d'autre de l'orifice. La pointe est dans une région à haute pression (20-50 mbar) alors que l'anode est sous vide ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mbar). Cette méthode permet de générer un faisceau d'atomes à l'état métastable exempt de toute autre particule énergétique à l'exception de quelques photons d'énergie égale ou inférieure aux états métastables. Avec la plupart des gaz rares, cette méthode est au moins 10 fois plus efficace que celle qui utilise une chambre adjacente avec bombardement électronique [6,7]. De plus, contrairement aux autres méthodes, l'état métastable de plus basse énergie est généré en majorité [7]. Elle produit donc un faisceau de particules quasi-monoénergétiques.

Le présent travail démontrera le potentiel de la source d'ionisation MAB dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique. Il sera aussi démontré que la source MAB possède toutes les caractéristiques recherchées pour une source d'ionisation dédiée à l'analyse de composés volatils.

Avant de pouvoir évaluer le potentiel de la source MAB pour des analyses d'échantillons réels, plusieurs objectifs ont dû être réalisés, à savoir :

- Adapter une source de production d'atomes à l'état métastable sur un spectromètre de masse quadripolaire pour évaluer la faisabilité du couplage et régler les problèmes inhérents au couplage.
- Optimiser les différents paramètres mécaniques et physiques pour améliorer les performances de la source d'ionisation MAB. Les paramètres mécaniques qui font l'objet de l'optimisation sont, entre autres, la nature des matériaux composant la

source MAB, la géométrie des pièces et la disposition de chacune d'elles. Les paramètres physiques impliquent la pression du gaz et le courant de la décharge électrique de la source MAB.

- Adapter la source MAB sur un instrument à secteur magnétique opérant à haut voltage (8000 V) et optimiser les différents paramètres mécaniques et physiques pour améliorer les performances de la source MAB sur ce type d'instrument.
- Caractériser le faisceau de particules généré par le canon MAB. Cette caractérisation vise à identifier la nature et l'énergie des différentes particules générées par le canon MAB (section de la source qui produit les atomes à l'état métastable).
- Éliminer les différentes espèces excitées autres que les particules métastables générées par le canon MAB.
- Évaluer les performances analytiques de la source MAB, c'est-à-dire la sensibilité, la linéarité, la stabilité et la reproductibilité.
- Évaluer le potentiel de la source MAB dans le domaine de l'analyse de molécules organiques volatiles par spectrométrie de masse avec la plupart des gaz qui peuvent être utilisés pour produire des particules à l'état métastable. Plusieurs molécules de nature et structure variées font l'objet de cette évaluation.

Finalement, quatre échantillons réels ont été analysés dans le but de démontrer le potentiel de la source MAB dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique : la mousse polyuréthane, le polystyrène, un extrait l'huile de pyrolyse d'écorce d'arbre et un extrait d'acides naphthéniques dérivé du pétrole brut. La mousse polyuréthane et le polystyrène sont analysés par la technique de pyrolyse alors que l'huile de pyrolyse et l'extrait d'acides naphthéniques sont analysés par simple chauffage thermique.

Les travaux portant sur l'évaluation de la source MAB dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique ont été effectués en parallèle avec la source d'ionisation par électrons (EI). Dans le but d'évaluer les performances de la source MAB, tous les résultats obtenus avec la source MAB ont été comparés à ceux obtenus avec la source EI étant donné qu'elle demeure la source d'ionisation la plus utilisée pour l'analyse de composés organiques volatils. En plus de sa grande popularité, la source EI jouit aussi d'une grande sensibilité et d'une grande simplicité d'opération. La source d'ionisation chimique (CI) a aussi été utilisée dans quelques cas.

Afin de vérifier si une autre technique d'ionisation, parmi celles qui sont fréquemment utilisées pour l'analyse des molécules organiques volatiles, rencontre toutes les caractéristiques présentées à la section 1.1, une recherche a été effectuée dans la littérature. Les conclusions de cette recherche seront présentées dans le second chapitre. Ces autres techniques d'ionisation n'ont cependant pas été utilisées au cours des présents travaux puisque le prochain chapitre démontrera qu'elles souffrent de plusieurs limitations.

Le contenu de cet ouvrage est limité à l'analyse de composés organiques volatils en mode d'ions positifs. Il est aussi important de noter que les résultats présentés dans cet ouvrage ont été acquis avec plusieurs instruments différents et plusieurs sources d'ionisation différentes. Par conséquent, les différents tableaux et graphiques ne peuvent pas nécessairement être comparés entre eux.

## **CHAPITRE 2 REVUE DES TECHNIQUES D'IONISATION UTILISÉES POUR L'ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS**

Une multitude de techniques d'ionisation ont été développées au cours des dernières décennies. Chacune de ces techniques possède ses propres avantages et limitations pour les différents types d'analyses que peut accomplir un spectromètre de masse. Une recherche exhaustive a été effectuée dans la littérature dans l'objectif de faire la synthèse des avantages et limitations de ces techniques et aussi pour vérifier si l'une d'entre elle rencontre toutes les caractéristiques présentées à la section 1.1.

Une brève description de chaque source d'ionisation ainsi que ses avantages et limitations propres seront présentées dans le présent chapitre. Seules les principales méthodes d'ionisation couramment utilisées pour l'analyse de composés organiques volatils et semi-volatils seront examinées dans le présent chapitre. Parmi ces méthodes, il y a l'ionisation électronique (EI), l'ionisation chimique (CI), la photoionisation (PI), l'ionisation par effet de champs (FI), la désorption par effet de champs (FD) et l'ionisation par bombardement d'atomes ou d'ions rapides (LSIMS ou FAB).

### **2.1. IONISATION ÉLECTRONIQUE**

Avec ce mode d'ionisation, les molécules organiques, en phase gazeuse, sont bombardées par des électrons énergétiques. Une ionisation est possible si l'énergie des électrons est plus grande que l'énergie d'ionisation des molécules. Les ions formés contiennent généralement un nombre impair d'électrons. L'énergie cinétique des électrons incidents est généralement fixée à 70 eV pour obtenir une production d'ions et des patrons de fragmentation reproductibles [14,19,20]. Il est ainsi possible d'effectuer des analyses quantitatives fiables et de prendre l'empreinte spectrale de mélanges complexes [19-22]. De plus, la source EI, opérant à 70 eV, est l'une des sources

d'ionisation les plus sensibles pour la détection du courant ionique total (TIC) [15,18,23]. La configuration et le fonctionnement de cette source sera traitée à la section 4.4.1.

Malgré sa grande popularité, la source EI souffre de plusieurs limitations. La source de ces limitations provient de l'énergie interne qui est transférée à l'ion moléculaire. Le domaine d'énergie interne transféré peut s'étendre jusqu'à 10 eV, ce qui entraîne plusieurs réactions de fragmentation séquentielles conduisant à un spectre de masse complexe [19]. Parmi la quantité généralement phénoménale d'ions fragments générés, plusieurs de ceux-ci ne contiennent aucune information structurale pouvant aider à l'identification du composé. Il est donc nécessaire d'extraire l'information structurale utile de tous les ions fragments présents dans le spectre, ce qui nécessite plusieurs années d'expérience dans ce domaine [19,20]. De plus, les ions moléculaires sont souvent faibles ou absents pour certains composés (environ 25% des composés organiques volatils), ce qui complique la détermination de la masse moléculaire de ces composés [12,13,16,18,21,22,24-26]. Parmi ces composés, il y en a quelques-uns qui sont thermolabiles, c'est-à-dire qu'ils se décomposent suite à une accumulation d'énergie thermique. La température minimale d'opération des sources EI conventionnelles est d'environ 140°C, ce qui limite cette source pour l'analyse des composés thermolabiles [16,18,26]. Finalement, le temps de vie du filament générant les électrons dépend du courant d'électrons utilisé et de la pression dans la chambre d'ionisation. Il diminue avec une augmentation du courant d'électrons ou de la pression [14,15].

Somme toute, la source EI demeure excellente pour l'analyse de composés volatils ou semi-volatils. Cependant, cette source est souvent incapable de générer des ions moléculaires relativement intenses pour plusieurs familles de composés. Comme l'ion moléculaire est l'ion le plus important pour déterminer la formule empirique d'un composé inconnu, l'utilisation du mode EI bas voltage (EI-LV) ou d'autres sources d'ionisation comme CI, FI, FD ou FAB est préconisée pour ces familles de composés labiles.

## 2.2. IONISATION ÉLECTRONIQUE À BAS VOLTAGE

La différence entre le mode EI haut voltage (70 eV) et bas voltage (8-12 eV) réside dans la différence de voltage utilisé pour accélérer les électrons après qu'ils aient été évaporés du filament. Bien qu'il ne soit pas couramment utilisé dans le secteur de la spectrométrie de masse analytique, le mode EI-LV est largement utilisé dans l'industrie pétrochimique [27-32]. Ce mode est surtout utilisé pour l'analyse de mélanges complexes. Étant donné que très peu d'énergie est transférée lors de l'ionisation, la fragmentation est presque éliminée pour la plupart des composés retrouvés dans les mélanges pétrochimiques. En principe, il y a donc un seul pic ionique représentatif par composé, ce qui simplifie grandement les spectres de masse des mélanges complexes [33]. Théoriquement, il est aussi possible d'ioniser de façon sélective les composés aromatiques, oléfiniques et polaires dans un mélange complexe d'hydrocarbures en abaissant l'énergie des électrons en dessous de 10 eV [27,29]. Cependant, bien qu'en théorie l'ionisation sélective est possible avec le mode EI-LV, nous verrons dans ce qui suit et dans le chapitre 6 que cela est très difficile à réaliser avec les sources EI conventionnelles.

Même si l'énergie des électrons peut être facilement variée avec la source EI, il n'en demeure pas moins que la distribution d'énergie des électrons est assez grande, de l'ordre de 1 à 2 eV [15]. Ce phénomène est dû à plusieurs paramètres qui influencent l'énergie des électrons, tels la température du filament, les champs électriques non homogènes présents dans la source d'ionisation, l'effet d'espace de charges, les dépôts sur les parois de la source, etc. [17,29,31,33-37]. Cette distribution d'énergie des électrons nuit aux expériences d'ionisation sélective, les rendant difficiles à faire. De plus, les paramètres qui influencent l'énergie des électrons obligent l'opérateur à calibrer l'énergie moyenne des électrons avec une molécule ayant une énergie d'ionisation bien connue ou avec l'énergie d'apparition de l'un de ses fragments [32,38,39]. Ce dernier doit aussi contrôler précisément l'énergie des électrons étant donné l'interdépendance existant entre l'énergie des électrons ionisants, le degré de fragmentation et la section

efficace d'ionisation à des énergies inférieures à 15 eV [19,40]. Il est cependant difficile de bien contrôler cette énergie, ce qui entraîne une faible reproductibilité des spectres de masse et de la quantité d'ions produits [29,33,36,37,40-42]. L'inconvénient majeur du mode EI-LV consiste en la très faible sensibilité par rapport à EI opérée à 70 eV [14,19,29,40]. Des résultats, qui seront présentés, au chapitre 6 corroborent ces observations. La température minimale d'opération des sources EI conventionnelles en mode EI-LV est d'environ 150°C, ce qui limite d'autant plus ce mode pour l'analyse des composés thermolabiles [16,18,26]. Pour effectuer des analyses à basse énergie et à basse température, un système de refroidissement doit être installé sur la chambre d'ionisation [41]. Finalement, le temps de vie du filament en mode EI-LV est court dû au fait que les électrons ont de la difficulté à rejoindre la trappe qui ajuste le courant d'électron, ce qui entraîne une hausse du courant [14].

Malgré ses limitations, le mode EI-LV est toujours très utilisé dans l'industrie pétrochimique, faute de source pouvant offrir des avantages similaires ou supérieurs.

### 2.3. IONISATION CHIMIQUE

L'ionisation chimique consiste à produire des ions par collision entre la molécule d'intérêt et des ions réactifs présents dans la source. Il s'agit en fait de réactions ions-molécules. Les ions réactifs sont formés dans une chambre d'ionisation très similaire à la source EI où on laisse pénétrer un gaz qu'on nomme gaz réactif. Deux scénarios sont possibles suite à l'ionisation de ce gaz par des électrons. Dans le premier scénario, des réactions ion/molécule peuvent se produire entre le gaz ionisé et le gaz neutre pour former un gaz protoné qui peut par la suite transférer un proton à la molécule analyte pour former l'ion  $(M+H)^+$ . Dans le second scénario, le gaz ionisé peut directement extraire un électron de la molécule analyte pour former l'ion  $M^+$ . Dans le premier cas, on parle d'ionisation chimique par transfert de proton (CI) alors que dans le second, on parle d'ionisation chimique par échange de charge (CE) [25].

### 2.3.1. Ionisation chimique par transfert de proton (CI)

L'ionisation chimique par transfert de proton est l'une des méthodes les plus utilisées lorsque la méthode d'ionisation électronique ne permet pas la détermination de la masse moléculaire, c'est-à-dire ne génère pas l'ion moléculaire [15,18]. La source CI est reconnue pour produire des molécules protonnés pour plusieurs familles de composés. La sensibilité de cette source est comparable à la source EI pour la détection du courant ionique total et même quelque peu plus sensible pour la détection des ions moléculaires de plusieurs composés [25]. Dans certains cas, où le spectre CI est suffisamment simple, il est possible de faire l'analyse d'un mélange complexe sans avoir à faire du fractionnement au préalable, du fait qu'un nombre restreint d'ions différents pour chaque composé du mélange sont présents dans le spectre [13,18,25]. Il est aussi possible, avec un choix judicieux du gaz réactif, de faire de l'ionisation sélective de composés dans un mélange complexe [14,25]. La description instrumentale de cette technique d'ionisation sera abordée à la section 4.4.2.

Le méthane, l'isobutane et l'ammoniaque sont les gaz les plus utilisés pour l'ionisation chimique par échange de proton. Le degré de fragmentation induit par le gaz réactif dépend de l'exothermicité de la réaction de protonation. Cette dernière dépend de la différence d'affinité protonique entre la molécule analyte et le gaz réactif. Plus cette dernière est grande, plus l'énergie transférée à la molécule analyte sera grande [14,25]. Parmi ces gaz, le méthane est celui qui possède la plus faible affinité protonique ( $130.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), viennent ensuite l'isobutane ( $196.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) et l'ammoniaque ( $205.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) [25]. Il est donc possible de contrôler le degré de fragmentation avec les différents gaz réactifs disponibles [12,14,18]. Comme le méthane possède une affinité protonique plus faible que tous les autres composés organiques, il procure une ionisation universelle, ce qui n'est pas le cas de l'isobutane et de l'ammoniaque. Cependant, ces deux derniers gaz peuvent être utilisés pour l'ionisation sélective. Par exemple, les hydrocarbures saturés ne sont pas ionisés efficacement par l'isobutane, ce gaz peut

donc ioniser sélectivement les composés ayant une affinité protonique supérieure à 196.9 kcal mol<sup>-1</sup> dans un mélange complexe contenant des hydrocarbures saturés [43].

Malgré tous ses avantages, la source CI souffre de plusieurs limitations non négligeables. Elle est reconnue pour produire les ions moléculaires protonnés prédominants pour la plupart des familles de composés. Cependant, plusieurs familles telles que les hydrocarbures, les alcools, les stéroïdes, les pesticides et insecticides halogénés, les carbohydrates et leurs dérivés, ne produisent pas d'ions pseudo-moléculaires intenses dans les spectres CI [13,17,25,44]. Une autre restriction est liée à la détermination de la masse exactes des ions. Le contrôle simultané de la pression du gaz réactif, du mélange de calibrants et de l'analyte est très difficile à réaliser avec la source CI [45]. Plus encore, si la pression du gaz réactif n'est pas bien contrôlée, les spectres de masse ne sont pas reproductibles [21]. En outre, plusieurs réactions ions-molécules ont lieu dans la source CI dues à la pression élevée. Ces réactions produisent plusieurs types d'ions pseudo-moléculaires à des masses différentes, des abstractions d'hydrogène et des ions provenant du gaz réactif qui peuvent rendre difficile la détermination de la masse moléculaire d'un inconnu [13-15,18,25,43], sans compter que ces multiples réactions produisent un haut niveau de bruit chimique qui peut interférer avec les ions analytes. Enfin, l'utilisation du méthane et de l'isobutane comme gaz réactif cause l'accumulation d'une couche de matériel isolante dans la source d'ionisation qui affecte la qualité des résultats [18]. La source CI a connue une grande popularité entre les années 1970 et 1990, mais ses limitations ont contribué à son déclin en tant que technique d'ionisation pour l'analyse de routine en spectrométrie de masse.

### **2.3.2. Ionisation chimique par échange de charge (CE)**

Une multitude de molécules ou d'atomes peuvent être utilisés pour effectuer de l'ionisation chimique par échange de charge [25]. Les gaz les plus utilisés sont les gaz rares, le monoxyde d'azote, le bisulfure de carbone et le benzène. Certains auteurs ont

aussi utilisé des mélanges de gaz comme gaz réactif [14,18]. Le degré de fragmentation dépend de l'énergie de recombinaison de l'ion ou des ions formés par le gaz réactif. Il est donc possible, par un choix pertinent du gaz réactif, de contrôler le degré de fragmentation des analytes. Il est ainsi possible de produire beaucoup de fragments ou un ion moléculaire prédominant [19,21]. De plus, la distribution de l'énergie de l'ion moléculaire est en théorie bien définie [21,23]. La source CE peut, pour certaines classes de familles, mieux différencier les isomères que la source EI [14,18,19]. Tout comme en CI, la source CE peut, grâce à un choix judicieux du gaz réactif, faire de l'ionisation sélective de certains composés dans un mélange complexe [18,44].

La source CE n'a jamais connu une grande popularité pour l'analyse de routine en spectrométrie de masse, car elle possède la plupart des limitations de la source CI mentionnées dans la section 1.2.3.1. En plus, certains gaz réactifs réagissent chimiquement avec les molécules analytes, comme le bisulfure de carbone avec les composés fluorés [46].

#### **2.4. LA PHOTOIONISATION ET L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE**

La photoionisation utilise une source lumineuse focalisée pour ioniser une molécule par le processus d'éjection d'un électron induit par un photon [24,47]. L'énergie des photons doit être supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule cible pour induire l'ionisation. Avec l'avènement du LASER, la photoionisation est, en théorie, la technique d'ionisation par excellence pour l'analyse des composés volatils. Comme l'énergie des photons est ponctuelle et variable, le degré de fragmentation des ions moléculaires peut être très bien contrôlé d'où la possibilité d'effectuer de l'ionisation sélective de certaines classes de composés dans un mélange complexe [12,24,48]. De plus, la source d'ionisation peut être opérée à température ambiante, ce qui est parfois très bénéfique pour l'analyse de composés thermolabiles [15].

Bien qu'en théorie la photoionisation soit la technique d'ionisation parfaite pour l'analyse de composés volatils, elle est très peu utilisée pour deux raisons. La première raison est d'ordre instrumentale: il existe peu de fenêtres laissant passer les photons dans la gamme des longueurs d'onde de l'ultraviolet lointain (8-20 eV). La source de radiation doit donc être sous vide dans une chambre adjacente à la chambre d'ionisation et pompée différentiellement [15]. La seconde raison a trait à la sensibilité: elle est de quelques ordres de grandeur inférieure à celle de la source EI [15]. En conclusion, l'appareillage est encombrant et surtout très coûteux pour une technique qui est peu sensible.

L'ionisation multiphotonique consiste à ioniser une molécule à l'aide de deux ou trois photons. Le ou les premiers photons excitent la molécule dans un état bien déterminé et le dernier photon ionise le dernier état excité peuplé [12]. De cette façon, l'énergie des photons est plus basse qu'en photoionisation, ce qui facilite le couplage entre la source de radiation et la chambre d'ionisation. En effet, l'énergie des photons utilisée est de l'ordre de 2 à 6 eV, ce qui correspond aux longueurs d'onde de 620 à 207 nm. Une fenêtre de quartz peut donc être utilisée entre la source de radiation et la chambre d'ionisation, ce qui évite le pompage de l'enceinte où est située la source de radiation. Tout comme en photoionisation, la technique d'ionisation multiphotonique permet de contrôler le degré de fragmentation des ions moléculaires et d'effectuer l'ionisation sélective de certaines classes de composés dans un mélange complexe [48].

L'ionisation multiphotonique est une technique d'ionisation très spécifique. Pour chaque composé ou classe de composés, il faut déterminer l'énergie des photons à utiliser pour qu'elle corresponde à un ou deux états excités du ou des composés d'intérêt afin d'obtenir une sensibilité acceptable [12,49]. De ce fait, dans les mêmes conditions d'opération, les sections efficaces d'ionisation varient grandement d'un composé à l'autre [48]. Pour certaines classes de composés, les ions moléculaires présentent des adduits de un, deux et même trois hydrogènes dans les spectres de masses, ce qui complique la détermination des masses moléculaires [49]. L'ionisation multiphotonique

n'est utilisée que pour l'analyse des composés aromatiques, ce qui restreint énormément le potentiel de cette technique. Son utilité pour l'analyse des composés non aromatiques n'a pas été démontrée [48]. En définitive, l'ionisation multiphotonique n'est pas utilisable pour l'analyse de routine de molécules variées par spectrométrie de masse.

## **2.5. L'IONISATION ET LA DÉSORPTION PAR EFFET DE CHAMPS**

L'ionisation par effet de champs (FI) et la désorption par effet de champs (FD) sont deux techniques qui ont été relativement populaires dans les années 1970. Depuis le début des années 1980, la technique FD a été détrônée par la technique FAB qui sera traitée à la section 1.2.6. Il ne reste que deux domaines d'applications où les techniques FI et FD sont encore fréquemment utilisées: en pétrochimie [46] et pour l'analyse de composés de très haut poids moléculaire, peu polaires, avec la technique FD [18,43]. Ces techniques consistent à ioniser l'analyte dans un champ électrique pouvant atteindre  $10^8$  volts/cm [24]. Un électron de l'analyte est éjecté par effet tunnel pour former un ion moléculaire radicalaire avec très peu d'énergie interne [24]. Pour la technique FI, l'analyte est introduit sous forme gazeuse tandis que dans le cas de la FD, il est introduit en solution sur une des électrodes [18,50]. La technique FD a l'avantage de pouvoir analyser les composés non volatils et thermolabiles [13,15,21]. Ces deux techniques ont été très utilisées étant donné leur capacité de générer des ions moléculaires d'intensité relative très élevée, et ce même pour les composés difficiles à analyser en EI et CI [13,15,50]. En fait, ce sont deux techniques d'ionisation qui transfèrent très peu d'énergie interne à l'ion moléculaire, ce qui limite de beaucoup la fragmentation [18]. La plupart des composés ne génère pas de fragments ou très peu en FI et FD [14,15,21], ce qui peut être un plus pour l'analyse de mélanges complexes [13,50].

Bien qu'en théorie, les techniques FI et FD soient intéressantes, plusieurs problèmes instrumentaux ont contribué à leur abandon [15]. Ces techniques nécessitent un

opérateur très expérimenté pour plusieurs raisons [16,18,21,26] : l'état de la cathode (émetteur) a une grande influence sur la sensibilité et la reproductibilité des résultats [23,26,50], la préparation de l'émetteur est relativement longue et très critique [14,15,18], l'émetteur est très fragile et facilement endommagé par manipulation et par les décharges électriques se produisant régulièrement dans la source d'ionisation [18], l'intensité du signal varie grandement avec la position de l'émetteur [26], les résultats dépendent fortement du courant appliqué pour chauffer l'émetteur en FD [18], le transfert de l'échantillon sur l'émetteur et l'influence des propriétés chimiques des composés contenus dans l'échantillon à analyser affectent l'intensité du signal [26]. Contrairement à la théorie, plusieurs types d'ions sont formés par les multiples réactions ions-molécules qui peuvent se produire en FI et FD [13]. Ces réactions donnent lieu à la formation d'ions moléculaires protonés, des dimères avec ou sans perte d'hydrogène, ainsi que des adduits complexes de cations [16,18,23,50,51]. Ces multiples réactions rendent la détermination de la masse moléculaire difficile pour les composés inconnus [13].

Les techniques FI et FD génèrent très peu d'information étant donné que peu de fragments sont générés [15,23]. Les fragments présents sont de plus peu reliés à la structure moléculaire initiale. Ceci est dû aux multiples réactions ions-molécules catalytiques et aux interactions avec les autres molécules présentes dans ces sources [15,50]. Ces phénomènes empêchent la construction de banques de spectres FI et FD comme en EI [50]. Effectuer des analyses quantitatives n'est pas facile à réaliser avec les techniques FI et FD car la sensibilité des analytes est fortement affectée par l'état de la surface de l'émetteur et par plusieurs autres paramètres qui sont gouvernés de façon complexe par les phénomènes d'adsorption [50]. L'analyse quantitative de mélanges complexes doit donc être réalisée avec un mélange de standards similaires en nature et proportion à l'échantillon [50]. Instrumentalement, les sources FI et FD ne sont pas souhaitables pour les instruments fonctionnant à bas voltage étant donné la grande dispersion d'énergie cinétique des ions formés dans ces sources [18,50]. De surcroît, les analyses en haute résolution sont impossibles étant donné que cette dispersion

d'énergie cinétique nuit à l'obtention d'une résolution suffisante pour déterminer les masses exactes [46].

Avec la source FD, les signaux ioniques sont instables et décroissent rapidement [14,16,18], ce qui désavantage cette technique pour les expériences de MS/MS. La sensibilité des sources FI et FD sont de un à deux ordres de grandeur inférieure à EI [14,15,24]. De plus, le couplage GC/MS est impossible avec la source FD.

Somme toute, les techniques FI et FD comportent trop de limitations pour demeurer des sources activement utilisées pour l'analyse de routine ou pour les expériences plus complexes comme la GC/MS et la MS/MS.

## **2.6. IONISATION PAR BOMBARDEMENT D'ATOMES OU D'IONS RAPIDES**

Bien que les techniques d'ionisation par bombardement d'atomes ou d'ions rapides (FAB/LSIMS) aient l'avantage de pouvoir analyser les composés thermolabiles, polaires ou de haut poids moléculaire [14], elles sont de plus en plus utilisées pour l'analyse de composés volatiles. Ces techniques consistent à focaliser sur un échantillon un faisceau d'ions ou d'atomes neutres possédant une énergie de 6-35 keV [18]. L'échantillon est déposé au bout d'une sonde dans une goutte de matrice visqueuse puis inséré dans la trajectoire du faisceau de particules rapides. La matrice doit pouvoir solubiliser l'échantillon et être peu volatile. Le mécanisme d'ionisation n'est pas encore bien compris, mais quelques ouvrages démontrent que les ions sont formés en phase condensée puis désorbés en phase vapeur [52,53]. Contrairement aux autres techniques de désorption, l'énergie transférée aux analytes avec les techniques FAB/LSIMS est suffisamment grande pour induire de la fragmentation [21], ce qui permet d'obtenir de l'information sur la structure des analytes. De plus, ces techniques sont faciles à opérer et le signal est stable et peut durer plusieurs minutes [18]. Parmi toute la variété de molécules organiques synthétisées de nos jours, il n'y a que les

composés non-polaires qui ne donnent pas de signaux intenses avec ces techniques [18].

Bien qu'elles soient largement utilisées en spectrométrie de masse, il n'en demeure pas moins que ces techniques présentent des limitations considérables qui compliquent l'analyse de molécules de nature inconnue et des mélanges complexes [14,18]. Étant donné que l'échantillon est dissous dans une matrice, plusieurs types d'ions sont formés, ce qui complique la détermination de la masse moléculaire d'un analyte inconnu [14]. Parmi les ions formés ayant un rapport avec l'analyte, il y a l'ion moléculaire protoné  $(M+H)^+$ ,  $(M-H)^+$ ,  $(M+\text{atome alcalin})^+$ ,  $(2M+H)^+$ , etc. [14,17,21]. De plus, la matrice génère un bruit de fond chimique sur tout le domaine de masse analysé. Il y a donc pratiquement un pic à chaque masse [14,18,21]. Ce bruit réduit considérablement la sensibilité des techniques FAB/LSIMS [18,21]. Finalement, comme pour la source FD, le couplage GC/MS est impossible avec ces sources.

Grâce à leurs avantages, les techniques FAB/LSIMS sont de plus en plus populaires pour l'analyse de composés volatils. Cependant, pour l'analyse de routine, elles sont généralement utilisées pour l'analyse de composés cibles plutôt que pour l'analyse d'un échantillon de nature inconnue ou d'un mélange complexe. L'utilisation de ces techniques d'ionisation se limite donc à la confirmation de masse moléculaire.

## 2.7. CONCLUSION

Selon le bilan des sources d'ionisation présenté dans les sections précédentes, aucune source ne possède toutes les caractéristiques recherchées pour une source d'ionisation dédiée à l'analyse de composés volatils (voir section 1.1). En ce qui concerne les sources d'ionisation, il y a donc toujours des besoins à combler pour simplifier l'analyse des composés organiques dans différents domaines d'applications tels que la pétrochimie, la pyrolyse, l'environnement et le biomédical.

Nous verrons dans les chapitres suivants que la source MAB peut combler tous les besoins de l'analyse des composés organiques volatiles, et ce, peu importe la complexité de l'échantillon à analyser.

### CHAPITRE 3 ÉLÉMENTS THÉORIQUES

Dans leur état normal, les gaz sont des isolants électriques. Cela tient au fait qu'ils ne contiennent pas de particules chargées en quantité significative, mais seulement des atomes ou molécules neutres. Cependant, si on leur applique un champ électrique assez intense, ils deviennent conducteurs. Les phénomènes complexes qui se produisent alors portent le nom de décharges électriques dans les gaz et ils sont dus à l'apparition d'électrons et d'ions libres. Ces particules engendrent par la suite des particules dans plusieurs états excités différents. Selon le courant qui les traverse, les décharges électriques peuvent être divisées en plusieurs catégories. Pour des courants dans le domaine de 1 à 15 mA, les décharges électriques sont dites luminescentes [54]. En terme de courant, les différentes décharges électriques utilisées au cours des présents travaux font partie de cette catégorie. Cependant, en terme de géométrie de décharge, aucune étude n'a été effectuée pour caractériser tous les phénomènes qui se produisent au sein d'une décharge en couronne établie dans un gradient de pression. Toutefois, certains phénomènes tels l'amorçage d'une décharge et les phénomènes se produisant aux environs de la cathode et de l'anode devraient respecter les théories déjà établies pour les autres types de décharges. Ces éléments de théorie seront brièvement abordés dans la section subséquente dans le but de comprendre l'amorçage et l'entretien des décharges électriques.

Les prochaines sections présenteront aussi d'autres éléments de théorie qui ont été utiles pour la progression de ce projet, tels les processus de formation et de désactivation des particules métastables. L'ionisation Penning, qui est aussi un processus de désactivation des particules métastables, sera abordée plus en détail à la fin de ce chapitre puisqu'elle constitue le mécanisme d'ionisation prédominant dans la source d'ionisation MAB.

### 3.1. LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE LUMINESCENTE

Il a été dit précédemment que les gaz sont de bons isolants électriques et que seule l'application d'une tension importante permet l'amorçage d'une décharge électrique. Cette tension, appelée tension disruptive, dépend de la pression et de la distance entre les électrodes sur lesquelles on applique la différence de potentiel. Ce type d'initialisation de décharge est nommé amorçage par surtension. Le champ appliqué entre les électrodes peut aussi être renforcé par "effet de pointe" si la cathode présente des aspérités ou si elle est usinée en forme de pointe [55].

Pour qu'une décharge s'amorce, il faut aussi qu'il y ait une quantité minimale d'électrons dans le gaz neutre. Ces électrons sont normalement créés par les rayons cosmiques ou par la radioactivité naturelle [54]. Une fois ces électrons créés et lorsque la tension appliquée atteint ou dépasse la tension disruptive, le mécanisme de multiplication électronique s'amorce et se développe en avalanche électronique. Ces électrons forment ensuite des ions par ionisation du gaz neutre à proximité de la cathode. Ces ions sont alors accélérés vers la cathode où ils donnent naissance à des électrons secondaires. Pour que la décharge se développe, il faut que la différence de potentiel entre les électrodes soit suffisante pour que le coefficient de multiplication de la décharge devienne infini. Cela signifie que chaque électron primaire, émis de la cathode, est remplacé par un électron secondaire. Le courant peut donc se maintenir et n'est limité que par la résistance interne de la source d'alimentation.

Les électrons de la décharge peuvent aussi être formés par photoionisation et par émission suite à la désactivation d'une particule métastable sur la cathode [54]. La stabilité de la décharge peut dépendre du "spot" cathodique. On arrive d'ailleurs à fixer le "spot" cathodique en donnant une forme de pointe à la cathode, ce qui favorise aussi l'émission électronique [54]. Dans la région de l'anode, le courant ionique est pratiquement nul et le courant électronique est toujours pris égal au courant total de la

décharge [54]. Dans la plupart des décharges, l'anode n'est d'ailleurs qu'un simple collecteur d'électrons.

### **3.2. LES ÉTATS EXCITÉS MÉTASTABLES**

Trois types d'état excité peuvent être engendrés par les électrons et les ions libres dans une décharge électrique. Il y a les états radiatifs, les états métastables et les états Rydberg. Seuls les états excités métastables seront abordés dans ce chapitre puisque les états radiatifs et Rydberg n'ont pas d'intérêt dans le cadre du présent projet.

Un état excité métastable est un état électronique dont toutes les transitions vers des états inférieurs sont faiblement permises par les règles du rayonnement dipolaire [56]. En général, le temps de vie de ces états est relativement long ( $> 10^{-4}$  seconde) pour les atomes et les petites molécules. Le tableau 3.1 présente le temps de vie et l'énergie des particules métastables qui ont été utilisées au cours des présents travaux. Ces temps de vie ne sont valides que si les particules métastables ne subissent aucune collision avec un autre corps. Par contre, cette stabilité change immédiatement si elles viennent en contact avec un autre corps (atome, molécule ou surface). À courte distance de l'autre corps, le temps de vie d'une particule métastable peut être réduit à aussi peu que  $10^{-16}$  seconde [57].

#### **3.2.1. Production de particules dans des états métastables**

Plusieurs mécanismes réactionnels conduisent à la formation de particules à l'état métastable dans les décharges électriques luminescentes. Ces mécanismes peuvent être classés en trois catégories : création par collisions électroniques, par photoexcitation et par collisions entre particules lourdes (atomes et/ou molécules). Les sections suivantes discuteront des différents mécanismes de production de particules à l'état métastable pour ces trois catégories. La liste des différents mécanismes présentés

n'est probablement pas exhaustive mais elle englobe ceux qui sont prédominants selon la littérature.

*Tableau 3. 1 - Caractéristiques des états métastables pour les atomes de gaz rares et l'azote moléculaire*

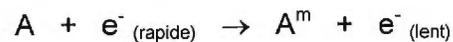
Gaz	État métastable	Énergie (eV)	Durée de vie (s)	Référence
Hélium	$^1S_0$	20.61	$2.0 \times 10^{-2}$	[58]
	$^3S_1$	19.82	$9.0 \times 10^3$	[58]
Néon	$^3P_0$	16.72	$4.3 \times 10^2$	[58]
	$^3P_2$	16.62	$2.4 \times 10^1$	[58]
Argon	$^3P_0$	11.72	$4.5 \times 10^1$	[58]
	$^3P_2$	11.55	$5.6 \times 10^1$	[58]
Krypton	$^3P_0$	10.56	$4.9 \times 10^{-1}$	[58]
	$^3P_2$	9.92	$8.5 \times 10^1$	[58]
Xénon	$^3P_0$	9.45	$7.8 \times 10^{-2}$	[58]
	$^3P_2$	8.32	$1.5 \times 10^2$	[58]
Azote	$E \ ^3\Sigma_g^+$	11.88	$2 \times 10^{-4}$	[56,59]
	$w \ ^1\Delta_u$	9.02	$1.5 \times 10^{-4}$	[56,59]
	$a \ ^1\Pi_g$	8.67	$1.0-1.5 \times 10^{-4}$	[56,59]
	$a' \ ^1\Sigma_u^-$	8.52	1.4	[56,59]
	$W \ ^3\Delta_u$	7.32	17	[56,59]
	$A \ ^3\Sigma_u^+$	6.17	1.0-2.6	[56,59]

### 3.2.1.1. Production de particules dans des états métastables par collisions électroniques

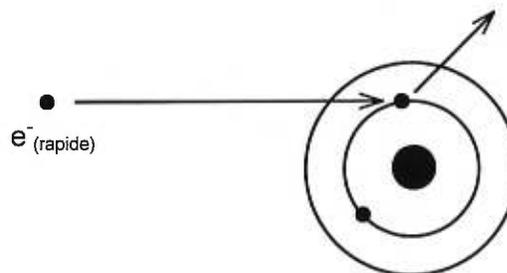
Les particules métastables dans une décharge sont présumées être formées ou engendrées, pour la majorité d'entre elles, par l'impact d'électrons énergétiques sur les particules neutres ou chargées [7]. Ce mécanisme est d'ailleurs à la base de la formation des atomes métastables dans les sources qui excitent un jet supersonique d'atomes neutres avec un faisceau d'électrons [60-62].

Les différents mécanismes de formation de particules métastables impliquant des électrons sont présentés ci-dessous :

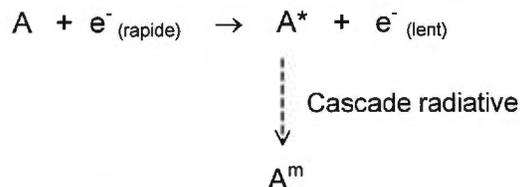
i) L'excitation directe d'états métastables par impact électronique est, selon Delcroix, le mécanisme principal de formation pour les transitions qui n'impliquent pas de changement de multiplicité [56,63]. Ce mécanisme, qui est présenté ci-dessous, doit s'apparenter au mécanisme présenté en (iii) :



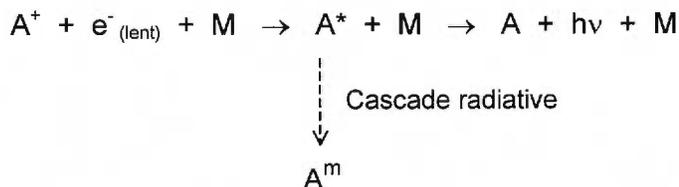
ii) L'excitation par échange entre un électron lié et un électron libre est dominante pour les transitions qui entraînent un changement de multiplicité [56]. Ce mécanisme est schématisé ci-dessous :



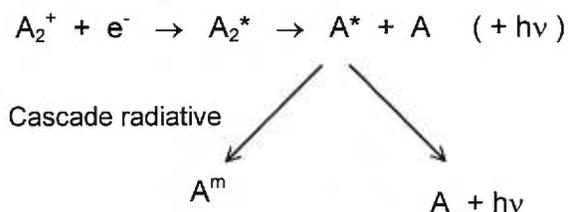
iii) La formation de particules métastables par recombinaison radiativo-collisionnelle a lieu lorsque des neutres sont excités dans des états non-métastables qui conduisent à des états métastables par cascade radiative [56,63]. Ce mécanisme est présenté ci-dessous :



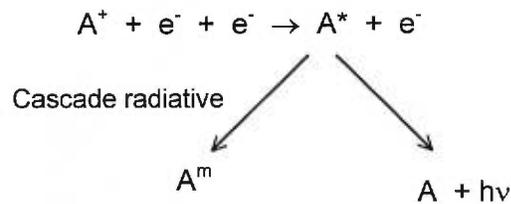
iv) La formation de particules métastables par recombinaison ion positif-électron est possible seulement pour les collisions à trois corps qui respectent la conservation de l'énergie et du momentum [64-66]. Le troisième corps peut être une paroi ou une particule dans la décharge. Ce mécanisme est présenté ci-dessous :



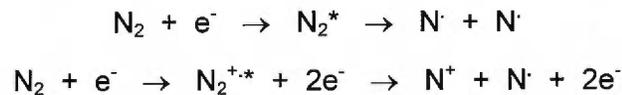
v) Un autre processus de formation d'états métastables est possible avec les ions moléculaires par une recombinaison ion positif-électron [56,63,66]. Ce processus, nommé recombinaison dissociative, est présenté ci-dessous.



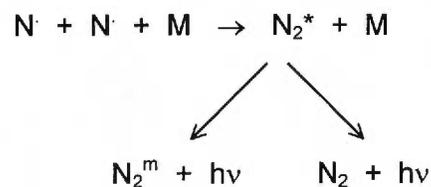
vi) Dans les décharges fortement ionisées, un autre processus est possible : la recombinaison à trois corps [63]. Le mécanisme est présenté ci-dessous :



vii) Pour les molécules métastables, il y a un autre processus de formation qui implique l'impact d'électrons. Dans un premier temps, une collision entre un électron et une molécule peut former des atomes radicalaires selon deux mécanismes différents qui sont présentés par les deux équations suivantes :



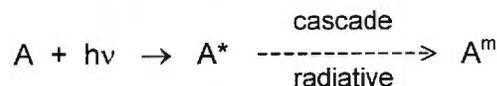
Ces radicaux peuvent ensuite s'associer pour former une molécule dans un état électronique excité. Cet état peut par la suite émettre un ou des photons pour retourner à l'état fondamental ou conduire à un état métastable par cascade radiative. Ce processus, nommé association radicalaire [56,67], est présenté ci-dessous :



### 3.2.1.2. Production de particules dans des états métastables par photoexcitation

La formation de particules dans des états métastables par photoexcitation est possible dans les décharges [64]. Comme le montre l'équation ci-dessous, la particule est tout

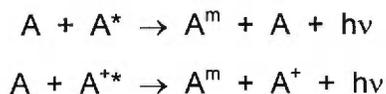
d'abord excitée par un photon dans un état non-métastable et, par cascade radiative, un état métastable peut être formé.



Toutefois, les sections efficaces d'excitation de ce type de processus sont faibles par rapport aux sections efficaces d'excitation impliquant des électrons. De plus, la probabilité de formation d'états métastables triplets par photoexcitation est très faible puisque ce processus viole une des lois du rayonnement dipolaire [56]. Parmi les gaz présentés au Tableau 3.1, seuls l'hélium et l'azote possèdent des états métastables singulets.

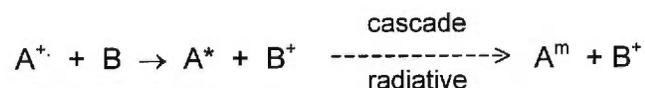
### 3.2.1.3. Production des particules à l'état métastable par collisions entre particules lourdes

La formation de particules métastables par collision entre deux particules lourdes (atomes ou molécules) est fortement improbable puisque l'énergie nécessaire pour exciter un atome dans un état métastable est généralement beaucoup plus élevée que l'énergie fournie par la collision entre les deux particules lourdes [56]. Par contre, dans le cas où l'une des deux particules est déjà dans un état excité, la formation d'une particule métastable est possible tel que les réactions ci-dessous le démontrent [65,68] :



Bogaerts et Gijbels ont d'ailleurs démontré que la seconde réaction constituait un mécanisme dominant de formation d'atomes d'argon métastables dans certaines conditions de décharge [65]. Une autre réaction entre deux particules lourdes menant à

un état métastable a déjà été abordée dans la section 3.2.1.1. Il s'agit de la réaction entre deux radicaux qui mène à une molécule dans un état métastable. Scoles a émis l'hypothèse d'une autre réaction produisant une particule métastable par collisions entre particules lourdes [60]. Son hypothèse stipule qu'une réaction de transfert de charge entre un ion et une autre particule neutre peut mener à une particule métastable selon le mécanisme suivant :



### 3.2.2. Désactivation de particules dans des états métastables

Le nombre de mécanismes différents qui conduisent à la désactivation des particules métastables est considérable par rapport au nombre de mécanismes qui conduisent à leur formation. Ces mécanismes peuvent être séparés en trois catégories : désactivation par collisions avec des électrons, désactivation par photoexcitation et désactivation par collisions avec des particules lourdes. Ces trois catégories de mécanismes sont présentées dans les trois sections ci-dessous.

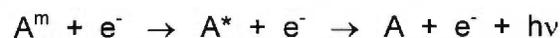
#### 3.2.2.1. Désactivation de particules dans des états métastables par collisions électroniques

À l'intérieur des décharges, la désactivation de particules métastables par collisions avec des électrons est probablement un mécanisme très significatif. Par contre, une fois que les particules métastables quittent la région de la décharge, ce mécanisme est minoritaire si les électrons adoptent des trajectoires différentes.

Les particules métastables qui entrent en collisions avec des électrons, qui possèdent suffisamment d'énergie pour les ioniser, sont détruites selon le mécanisme suivant [56,63] :



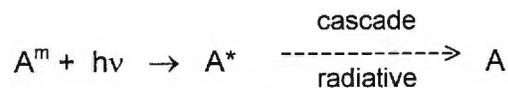
Les électrons de faible énergie peuvent aussi désactiver les particules métastables en les excitant dans des états radiatifs qui conduisent à l'état fondamental selon l'équation suivante [56,63] :



Finalement, un dernier mécanisme de désactivation d'une particule métastable par électrons consiste en une collision superélastique. Dans ce type de collision, il y a un transfert d'énergie potentiel en énergie cinétique. Un des corps acquiert de l'énergie cinétique alors que l'autre subit une baisse d'énergie potentielle [63,69]. Un exemple de ce type de collision est la transition triplet-singulet de l'hélium métastable [56] : l'état métastable initial est désactivé et l'électron incident acquiert de l'énergie cinétique.

### 3.2.2.2. Désactivation de particules dans des états métastables par photoexcitation

La désactivation de particules dans des états métastables singulet est probable par photoexcitation selon le mécanisme suivant :



Comme mentionné auparavant, les lois du rayonnement dipolaire rendent improbable la désactivation d'états triplets par photoexcitation.

### **3.2.2.3. Désactivation de particules dans des états métastables par collisions entre particules lourdes**

Lorsqu'une particule métastable entre en collision avec un autre corps, il peut se produire deux types de collision : élastique et inélastique. Dans une collision élastique, les deux corps qui se heurtent sont déviés de leur trajectoire et il y a seulement un échange de quantité de mouvement et d'énergie cinétique. Ainsi, l'état métastable est conservé pour ce type de collision.

Les collisions inélastiques impliquent un échange d'énergie potentielle entre les particules qui se heurtent, accompagné ou non d'un échange d'énergie cinétique. Lors de ce type de collision, l'état métastable est désactivé. La désactivation d'une particule métastable par un autre corps lourd peut conduire à trois processus différents : une radiation, une ionisation et/ou un transfert d'énergie. Bien qu'il soit possible que ces différents processus se produisent lors d'une même collision, trois scénarios distincts peuvent avoir lieu. Ces scénarios sont présentés séparément dans les paragraphes qui suivent.

Le premier scénario implique un transfert d'énergie suivi de l'émission d'un ou plusieurs photons. Les différents processus de désactivation qui conduisent à ce scénario sont présentés au Tableau 3.2. Le premier processus, la désactivation radiative par collision, correspond à un rayonnement induit par collision d'une particule métastable avec une autre particule lourde. Une entité excitée quasi-moléculaire peut se former lors de la collision qui se désexcite radiativement. Le second processus, l'association radiative, correspond à la formation d'une molécule excitée par collision triple qui se désexcite radiativement. Selon Fontijn, l'efficacité de ce processus est d'au plus  $10^{-5}$  [67]. Le troisième processus, le changement d'état électronique par collision, correspond à un transfert d'énergie cinétique en énergie potentielle qui amène la particule métastable dans un état excité supérieur qui peut être radiatif. Ce processus peut être important pour l'argon puisque cet atome possède des états excités radiatifs à moins de 0.12 eV

des états métastables [56]. Le quatrième processus, la collision entre particules métastables, qui mène à un état excité radiatif, est très peu probable dans les décharges luminescentes puisque la densité de particules métastables est faible [67]. Le dernier processus, la désactivation par intercombinaison, n'est possible que pour les molécules métastables.

Tableau 3. 2 - Mécanismes de désactivation radiative de particules métastables par collisions entre particules lourdes.

Nom du processus	Réaction *	Références
Désactivation radiative par collision	$A^m + B \rightarrow (AB)^* \rightarrow A + B + h\nu$	[56]
Association radiative	$A^m + B (+ M) \rightarrow AB^* \rightarrow AB + h\nu$	[56,70]
Changement d'état électronique par collision	$A^m + B \rightarrow A^* + B \rightarrow A + B + h\nu$	[56,59]
Collision entre particules métastables	$A^m + A^m \rightarrow A^* + A \rightarrow A + A + h\nu$	[56,67]
Désactivation par intercombinaison	$A_2^m \xrightarrow{\text{intercombinaison}} A_2^* \rightarrow A_2 + h\nu$	[59]

\* B peut être de même nature ou différent de A (atome ou molécule).

Le second scénario implique un transfert d'énergie suivi de la formation de un ou deux ions. Il peut aussi y avoir émission de photons. Le Tableau 3.3 présente les différents processus de désactivation qui mènent à ce scénario. Le premier mécanisme présenté, l'ionisation associative homonucléaire, est peu probable pour les atomes de gaz rares puisque l'énergie d'apparition de ces ions est supérieure à l'énergie des états métastables [67]. Ce processus semble toutefois important avec l'azote moléculaire métastable puisque les résultats recueillis au cours des présents travaux démontrent la présence de l'ion  $N_4^+$ . Ces ions, de rapport m/z de 56, peuvent être observés sur les

Figures 6.3b, 6.15b et 7.7b. Une autre explication possible de cette observation serait la présence de réactions ions-molécules dans la chambre d'ionisation avec MAB  $N_2^m$ .

Le second processus présenté dans le Tableau 3.3, l'ionisation par pairage de particules métastables, est peu probable pour la simple raison que la densité de particules métastables dans une décharge luminescente est faible [67]. Une étude a toutefois démontré que la collision entre deux atomes d'hélium métastables engendrait des ions [65,66,71]. Fontijn a suggéré la première des deux réactions comme hypothèse [67]. La seconde réaction est toutefois probable puisqu'elle déjà été observée pour des collisions entre particules excitées [72].

L'ionisation Penning est un processus significatif de désactivation de particules métastables. Cependant, ce processus n'est possible que si l'énergie d'ionisation de la particule cible est inférieure à l'énergie d'excitation de la particule métastable. La particule cible peut être un atome, une molécule ou une surface. Lorsqu'une particule métastable entre en collision avec une surface, la probabilité de désactivation est généralement près de l'unité [73]. L'ionisation Penning sera traitée plus en détail à la section 3.3.

Le processus de désactivation suivant, l'ionisation Penning dissociative, est en fait une étape ultérieure à l'ionisation Penning. Si l'énergie transférée à la molécule cible lors de l'ionisation Penning est supérieure à l'énergie de dissociation, celle-ci se dissociera en plusieurs fragments.

L'ionisation associative hétéronucléaire est un processus seulement observable pour les systèmes impliquant des atomes cibles ou des petites molécules. Le pourcentage d'ions provenant de ce processus est en général inférieur à 10% pour les systèmes mentionnés ci-dessus [74-77].

Comme pour l'ionisation associative hétéronucléaire, l'ionisation avec réarrangement n'a été observée que pour les petits systèmes réactionnels comme  $\text{He}^m/\text{H}_2$ ,  $\text{Ne}^m/\text{H}_2$  et  $\text{He}^m/\text{H}_2\text{O}$  [67,75,78]. Ce processus ainsi que les deux derniers processus présentés au Tableau 3.3 peuvent aussi conduire à la formation d'une paire d'ions [70]. Cependant, cette résultante est généralement minoritaire [76,77,79].

*Tableau 3. 3 - Mécanismes de désactivation de particules métastables par ionisation d'une autre particule lourde.*

Nom du processus	Réaction	Références
Ionisation associative homonucléaire	$A^m + A \rightarrow A_2^+ + e^-$	[63,72]
Ionisation par pairage	$A^m + A^m \rightarrow A^+ + A + e^-$ $A^m + A^m \rightarrow A_2^+ + e^-$	[56,63,65,67,72]
Ionisation Penning	$A^m + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	[56,63]
Ionisation Penning dissociative	$A^m + BC \rightarrow A + B^+ + C + e^-$	[70,72]
Ionisation associative hétéronucléaire	$A^m + B \rightarrow AB^+ + e^-$	[70]
Ionisation avec réarrangement	$A^m + BC \rightarrow AB^+ + (C + e^-)$	[70,72,75]
Éjection d'un électron par collision	$A^m + B \rightarrow A^+ + (B + e^-)$	[72]
Formation de paire d'ions	$A^m + BC \rightarrow (A + B^+) + C^-$	[75,79]

L'avant dernier processus, éjection d'un électron par collision, nécessite une énergie de collision supérieure à 3 eV puisque l'énergie moyenne d'ionisation des particules métastables se situe dans ce domaine. Cependant, si la particule cible possède une

affinité électronique considérable, le domaine d'énergie nécessaire à ce processus peut être moins élevé. De plus, il est à noter que la formation de paires d'ions par ces trois derniers processus implique généralement des cibles qui possèdent aussi une affinité électronique positive [57,80,81].

Le troisième scénario de désactivation d'un métastable implique seulement un transfert d'énergie à une particule cible. Les différents processus qui mènent à ce scénario sont présentés au Tableau 3.4. Les trois premiers processus correspondent au mécanisme de transfert d'énergie direct à la particule cible. Dans ce type de mécanisme, deux phénomènes électroniques peuvent se produire. Le premier correspond à une interaction dipôle-dipôle directe où l'électron excité de la particule métastable retourne à son état fondamental en transférant son énergie à l'autre corps qui voit un de ses électrons promu dans une orbitale d'énergie supérieure [57]. Ce mécanisme est généralement nommé interaction Coulombienne. Pour les particules métastables, ce premier phénomène a peu de chance de se produire puisqu'il est interdit par les règles de symétrie [57]. Le second phénomène électronique implique un échange d'électrons entre les deux corps. Un électron du corps cible est transféré à la particule métastable pour remplir l'orbitale à demi-vide de plus basse énergie et l'électron excité de cette dernière est transféré à une orbitale excitée du corps cible [82,83]. Indépendamment du phénomène de transfert d'énergie impliqué, le corps cible, une fois excité, peut ensuite émettre des photons, se dissocier ou contribuer à la formation d'ions par autoionisation [79,84,85].

Le quatrième processus présenté dans le Tableau 3.4, l'excitation avec réarrangement, peut être dominant parmi les différents mécanismes de transfert d'énergie si la molécule cible possède une grande affinité électronique [79]. Le dernier processus, l'association à trois corps, est possible mais négligeable puisque peu d'études dans la littérature confirment sa présence.

Tableau 3. 4 - Mécanismes de désactivation de particules métastable par transfert d'énergie à une autre particule lourde.

Nom du processus	Réaction *	Références
Transfert d'énergie	$A^m + B \rightarrow A + B^*$	[56,70]
Excitation dissociative (voie radiative)	$A^m + BC \rightarrow A + B^* + C$	[70,86]
Excitation dissociative (voie non-radiative)	$A^m + BC \rightarrow A + B + C$	[79]
Excitation avec réarrangement	$A^m + BC \rightarrow AB^* + C$	[70,79]
Association à trois corps	$A^m + B + M \rightarrow AB^* + M$	[65,70]

\* B peut être de même nature ou différent de A (atome ou molécule).

#### 3.2.3.4. Synthèse des mécanismes de désactivation de particules métastables

Plusieurs mécanismes de désactivation de particules métastables ont été présentés dans les sections précédentes. Parmi ceux-ci, il y en a qui sont significatifs alors que d'autres sont négligeables pour chaque système réactionnel. L'importance de ces mécanismes dépend de la nature de la particule métastable impliquée ainsi que de l'environnement dans lequel elle se trouve.

Si les particules métastables sont à proximité de parois, le mécanisme qui est normalement prédominant est la désactivation sur les parois [65]. En effet, la probabilité de désactivation des particules métastables sur des parois est généralement près de l'unité [73]. Il est donc essentiel de limiter leurs présences lors d'expériences impliquant des particules métastables.

Lorsqu'une particule métastable entre en collision avec un autre corps, le ou les mécanismes de désactivation qui se produisent dépendent de la nature de la particule métastable et de celle du corps cible. Pour les systèmes impliquant des molécules organiques polyatomiques et les particules  $\text{He}^m$  et  $\text{Ne}^m$ , l'ionisation Penning est généralement prédominante parmi tous les processus de désactivation qui impliquent un corps cible [67,77,79,87,88].

Pour ce qui est des systèmes impliquant les particules  $\text{Ar}^m$ ,  $\text{Kr}^m$ ,  $\text{Xe}^m$  et  $\text{N}_2^m$ , peu d'information est disponible dans la littérature. Seuls les systèmes impliquant de petites molécules ont été étudiés. Ces études démontrent que les processus qui mènent à des ions, comme l'ionisation Penning et l'ionisation associative, peuvent être minoritaires (<40%) et même non-significatifs pour les petites molécules électronégatives comme  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{NO}_2$  [79]. Pour les systèmes impliquant de plus grosses molécules, il faut toutefois souligner que les processus de désactivation impliquant un transfert d'énergie peuvent être significatifs puisque l'énergie de ces particules métastables est faible (<12eV) et que la majorité des électrons d'une molécule possèdent des énergies d'ionisation supérieures à 12 eV. D'ailleurs, l'importance de ces processus par rapport à ceux qui produisent des ions dépend de l'orientation de la molécule lors de la collision [86]. De plus, lorsque l'énergie de première ionisation d'un corps cible est supérieure à l'énergie d'une particule métastable, l'ionisation Penning est impossible mais les processus de désactivation impliquant un transfert d'énergie sont prédominants [89-91].

### 3.3. THÉORIE SUR L'IONISATION PENNING

Par définition, l'ionisation Penning est un processus typique d'une réaction de transfert électronique où un électron d'une orbitale d'un corps cible est extrait par un réactif électrophile. Cependant, la description de ce processus selon la mécanique quantique est très complexe et peu de progrès ont été réalisés depuis les années 1970 [92]. La

mécanique quantique commence à peine à expliquer les résultats obtenus pour les petits systèmes.

Plusieurs techniques instrumentales sont utilisées pour étudier l'ionisation Penning. Parmi celles-ci, il y a entre autres la spectroscopie électronique (PIES), la spectrométrie de masse, la spectrométrie à temps d'envol et la technique de coïncidence ion-électron. Pour interpréter les résultats obtenus avec ces différentes techniques, la mécanique quantique n'est utilisée que pour les petits systèmes tels ceux impliquant des réactions entre l'hélium à l'état métastable et des atomes ou de petites molécules ne contenant pas plus de trois ou quatre atomes. Pour les systèmes impliquant des molécules contenant plusieurs atomes, comme par exemple les composés organiques, le modèle proposé par Ohno et al. est généralement utilisé [9]. Ce modèle utilise les calculs *ab initio* pour déterminer la densité électronique à l'extérieur de la surface de répulsion moléculaire.

### 3.3.1. Mécanisme de l'ionisation Penning

Le modèle qui est généralement adopté pour décrire le mécanisme de l'ionisation Penning consiste en une transition verticale entre deux courbes d'énergie potentielle qui représentent l'état initial ( $V^*$ ) et l'état final ( $V^+$ ) de la réaction entre une particule dans un état métastable ( $A^m$ ) et un corps cible (BC). Ce modèle, proposé par Herman et Cermák en 1966 [93], est illustré à la Figure 3.1. Les puits de potentiel observés sur les deux courbes ont été exagérés de façon à bien décrire le mécanisme de l'ionisation Penning.  $E_c$  et  $E_c'$  correspondent respectivement à l'énergie cinétique de collision des réactifs et des produits alors que  $E_e$  correspond à l'énergie de l'électron éjecté. La différence entre l'énergie d'excitation de  $A^m$  et l'énergie d'ionisation de BC correspond à  $E_0$ .

L'ionisation Penning peut donc être vue comme une réaction passant par deux états intermédiaires,



L'approche de  $A^m$  et  $BC$  mène à la formation du complexe excité  $[ABC]^*$  (étape a), qui peut être traitée à l'aide d'une fonction d'énergie potentielle  $V_0(R)$  (Figure 3.1) avec un comportement approprié à longue distance (proportionnelle à  $-1/r^{-6}$ ) et à courte distance (répulsion exponentielle ou fonction de liaison chimique)[7,94]. La fonction à courte distance dépend de la nature de l'interaction entre la particule à l'état métastable ( $A^m$ ) et la particule cible ( $BC$ ). En général, lorsque l'électron qui est extrait de  $BC$  est situé à l'extérieur de la surface de répulsion, l'interaction entre ce dernier et  $A^m$  correspond à une fonction de liaison chimique (interaction attractive). À l'inverse, lorsque cet électron est situé à l'intérieur de la surface de répulsion, l'interaction correspond seulement à une répulsion exponentielle (interaction répulsive). Les interactions attractives sont surtout observées lorsque l'électron extrait appartient à une liaison  $\pi$  ou à une orbitale non-liante [95-98]. Les interactions répulsives sont normalement observées pour les électrons appartenant à des liaisons sigma [96,98] ou à tout autre électron qui est stériquement encombré [95,96,99]. Les électrons de cœur appartenant aux atomes des molécules ont évidemment aucune chance d'être extraits par effet Penning puisque leurs énergies d'ionisation sont généralement supérieures à tous les états excités métastables possibles.

Lorsque la distance entre  $A^m$  et  $BC$  est suffisamment courte, un électron de  $BC$  ( $\phi_{BC}$ ) peut être transféré à l'orbitale interne de  $A^m$  ( $\chi_a$ ) et l'électron excité ( $\chi_b$ ) est simultanément éjecté dans un continuum ( $\gamma_e$ ). Morgner a démontré expérimentalement que l'électron éjecté provient bien de la particule métastable [57]. Ce phénomène d'échange électronique est schématisé à la Figure 3.2. En fait, il correspond à l'étape b de la réaction [3.1], qui représente l'autoionisation du complexe excité  $[ABC]^*$ . Cette étape se produit dans un temps très court par rapport au temps de collision. Elle n'est

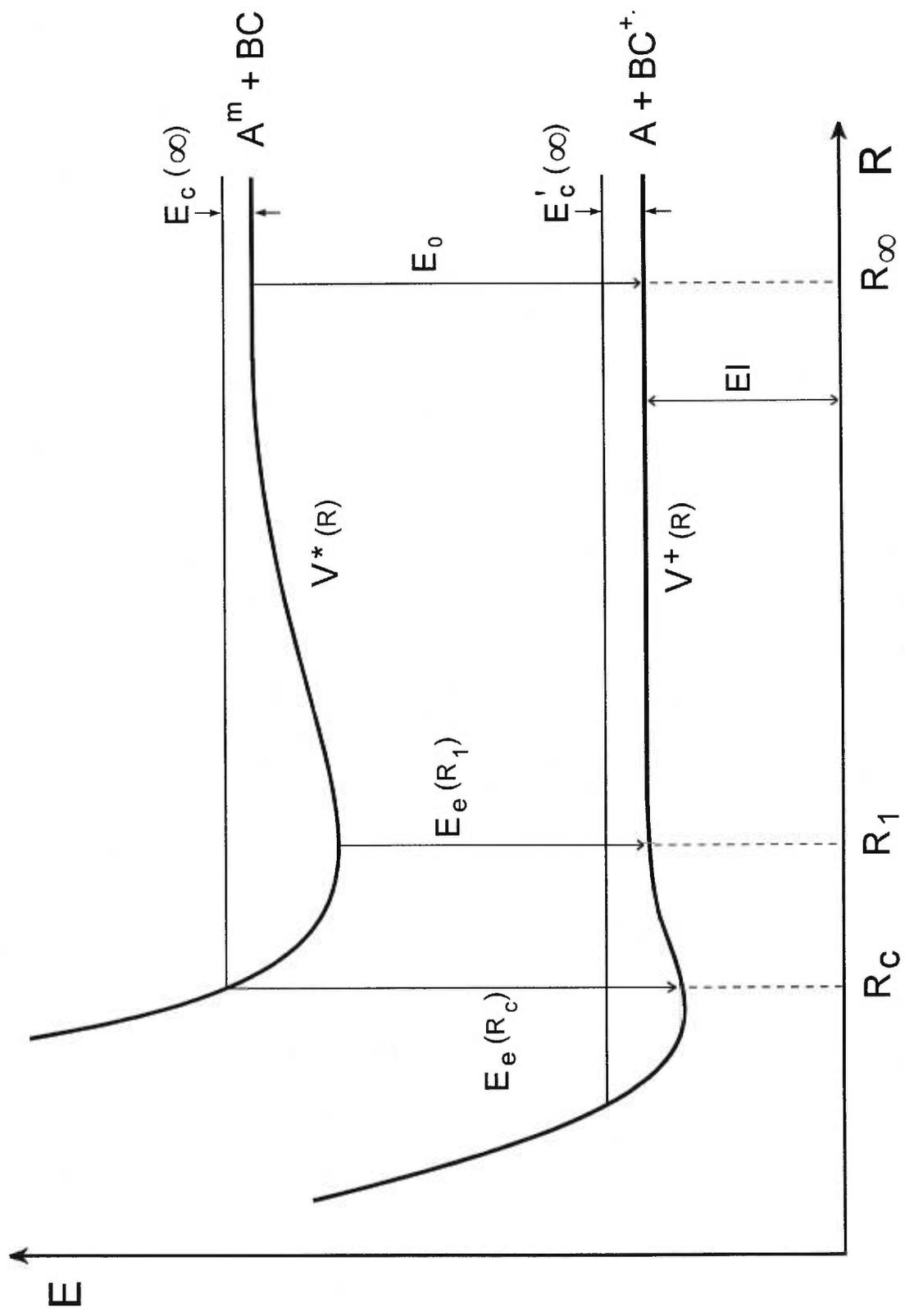


Figure 3. 1 - Modèle des courbes d'énergie potentielle pour l'ionisation Penning

possible que si l'énergie d'excitation de  $A^m$  est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'électron extrait de BC. Cette transition rapide et généralement verticale conduit à l'émission d'un électron d'énergie  $E_e$  (Figure 3.1).

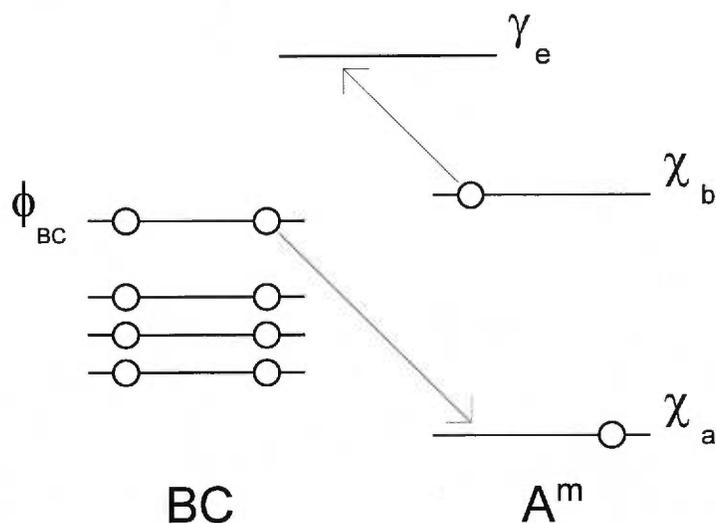


Figure 3. 2 - Processus d'échange électronique lors de l'ionisation Penning de la molécule BC par la particule métastable  $A^m$

L'énergie de l'électron éjecté dépend de la distance entre  $A^m$  et BC lors de la transition électronique. Le puits de potentiel de l'interaction entre  $A^m$  et BC définit directement la distribution d'énergie possible pour cet électron [100]. Un potentiel attractif conduit à une large distribution ( $> 500$  meV) alors qu'une interaction répulsive donne une distribution étroite ( $< 500$  meV) [101]. Selon l'approche de la mécanique quantique, la probabilité d'ionisation (ou transition électronique) dépend de la distance entre  $A^m$  et BC. Elle augmente généralement de façon exponentielle lorsque la distance décroît [79,87,100,102]. La distance internucléaire la plus probable à laquelle la transition apparaît correspond donc à celle près du point classique tournant  $R_c$  (Figure 3.1) [102,103]. C'est dans cette région que  $A^m$  et BC sont le plus longtemps en contact puisque leur vitesse relative est à son plus faible.

Toutefois, selon Bevsek et Siska, la composante non-liante est toujours significative dans le processus Penning [92]. Cette interaction non-liante, combinée avec une orbitale externe diffuse pour la particule métastable, implique une distance relativement grande entre  $A^m$  et BC lors de l'ionisation ( $\approx 0.3$  nm pour  $He^m$  et  $Ne^m$ ). Par conséquent, BC et  $BC^+$  demeure intacte durant la transition Penning. C'est aussi pour cette raison que l'ionisation associative est un processus peu significatif par rapport à l'ionisation Penning.

Selon la littérature, il est encore difficile d'affirmer si l'ionisation Penning est un processus qui suit toujours le principe de Franck-Condon, qui stipule qu'une transition électronique est si rapide que la distance internucléaire entre les atomes d'une molécule reste inchangée lors d'une transition électronique [104]. Par contre, pour la majorité des systèmes réactionnels et surtout lorsque les corps cibles sont des molécules, la transition électronique Penning est presque verticale et la distribution vibronique observée s'approche de celle prédite par le principe de Franck-Condon. Cette affirmation est vraie seulement si la perturbation de la courbe d'énergie potentielle de BC par  $A^m$  est faible [79,88,92,105,106]. Si la perturbation de  $A^m$  sur les niveaux vibroniques de BC est importante, des écarts au principe de Franck-Condon peuvent être observés [92]. Ce genre d'écart a été observé pour la première fois par Robertson en 1966 pour l'ionisation de  $O_2$  par  $He^m$  ( $2^3S_1$ ). Les niveaux vibrationnels de  $O_2^+$  ( $A^2\Pi_u$ ) ne correspondaient pas à ceux prédits [107]. Par la suite, d'autres études ont aussi démontré qu'il existait des écarts entre la distribution prédite par le principe de Franck-Condon et celle observée pour plusieurs systèmes, dont  $He^m/HBr$ ,  $He^m/HCl$ ,  $Ne^m/CS$ ,  $Ne^m/PN$ ,  $Ne^m/N_2O$  et  $Ne^m/ICN$  [69,88,106,108]. Selon Morgner, lorsque la perturbation de B par  $A^m$  est importante, elle affecte la distribution vibrationnelle de  $BC^+$ , qui s'écarte de la distribution prévue par le principe de Franck-Condon, mais il n'en demeure pas moins que la transition électronique est quand même verticale [57]. Aussi selon Morgner, il y a conservation totale du spin lors de la transition électronique, conséquence de sa verticalité [57,101].

D'autres explications que la perturbation des niveaux vibroniques de BC par  $A^m$  ont aussi été émises dans la littérature pour expliquer les écarts au principe de Franck-Condon. L'interaction entre  $BC^+$  et A dans l'état final peut influencer la population vibrationnelle de l'ion formé. Il peut aussi s'agir d'un transfert d'énergie entre  $A^m$  et BC qui conduit à un état Rydberg avec une autoionisation subséquente, la population vibrationnelle observée s'écarte donc de celle prédite par Franck-Condon [88,106,108,109]. Aussi, étant donné que l'ionisation Penning est induite par une collision, cette dernière peut affecter les distributions vibroniques et toute modification de ces distributions induit des écarts entre la distribution prédite par le principe de Franck-Condon et celle observée [92].

Une fois l'étape b franchie (réaction 1), deux scénarios sont possibles : la réaction peut soit s'arrêter à l'étape b, ce qui correspond à l'ionisation associative, soit franchir l'étape c qui mène à l'ionisation Penning. La résultante de la réaction dépend de la forme des courbes d'énergie potentielle et de la distance à laquelle s'effectue la transition électronique Penning. Pour l'exemple illustré à la Figure 3.1, si l'énergie de l'électron éjecté  $E_e$ , qui dépend de la distance à laquelle s'effectue la transition, est supérieure à  $E_0 + E_c$ , la réaction s'arrêtera à l'autoionisation. Si cette condition n'est pas rencontrée, la réaction se poursuivra pour donner lieu à l'ionisation Penning. Par exemple, si la transition a lieu à la distance  $R_c$ , la réaction s'arrêtera à l'ionisation associative alors que si elle a lieu à  $R_1$ ,  $E_c'$  sera trop grand pour que le complexe  $[ABC]^+$  demeure associé. Pour les transitions qui ont lieu à des distances supérieures à  $R_1$ ,  $E_c'$  est égale à  $E_c(\infty)$  et seule l'ionisation Penning est possible.

Pour les systèmes réactionnels qui ne présentent pas des courbes similaires à celles présentées à la Figure 3.1, les scénarios finaux de réaction peuvent être différents. Par exemple, si la courbe d'énergie potentielle finale ( $V^+$ ) est dissociative, seule l'ionisation Penning peut être observée peu importe la distance où se produit la transition. À l'inverse, si la courbe d'énergie potentielle initiale ( $V^*$ ) est répulsive et si la courbe d'énergie potentielle finale ( $V^+$ ) possède un puits de potentiel, l'ionisation associative

sera importante puisque la transition aura lieu près de la surface de répulsion de la courbe initiale [102].

### 3.3.2. Règles régissant l'efficacité de l'ionisation Penning

Comme mentionné précédemment, l'énergie d'ionisation du corps cible doit être inférieure à l'énergie d'excitation de la particule métastable pour que l'ionisation Penning puisse se produire. Si l'énergie d'ionisation est supérieure à l'énergie de la particule métastable, seuls des ions provenant de l'ionisation associative peuvent être observés [78].

Les nombreuses études effectuées avec la technique PIES sur de petites molécules ont permis de révéler les facteurs qui influencent l'efficacité du processus de l'ionisation Penning [9,10] :

- l'étendue spatiale des orbitales cibles,
- l'accessibilité géométrique de ces orbitales, et
- l'énergie de collision relative entre la particule métastable et le corps cible

Lorsque l'orbitale cible est étendue et se retrouve à la surface de répulsion moléculaire, son interaction avec la particule métastable est attractive et elle démontre une activité plus intense pour l'ionisation Penning que pour une orbitale confinée dans un espace réduit. Les expériences PIES ont aussi permis de révéler que les orbitales  $n$  sur la plupart des hétéroatomes présentent des interactions attractives et démontrent donc une activité intense pour l'ionisation Penning et cette activité augmente avec une décroissance de l'électronégativité de l'hétéroatome concerné [110]. D'ailleurs, des interactions fortement attractives ont été observées pour les orbitales non-liantes de l'oxygène et de l'azote [11,96,111,112]. Les orbitales  $\pi$  présentent aussi des interactions attractives alors que les orbitales sigma, comme celles qu'on retrouve sur les chaînes

alkyles, présentent des interactions répulsives [56,113]. Les nombreux résultats obtenus par PIES ont confirmé que la réactivité relative des orbitales pour l'ionisation Penning est gouvernée par les électrons qui se situent à l'extérieur de la surface de répulsion moléculaire.

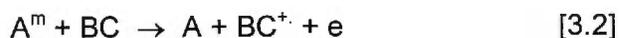
L'accessibilité géométrique d'une orbitale peut grandement affecter son interaction avec une particule métastable. Plusieurs études ont d'ailleurs démontré que l'ionisation Penning est une réaction très stéréospécifique [57,95,99,110,115-117]. Ohno et Al. ont démontré qu'un pont hydrogène intramoléculaire, d'une molécule possédant un groupement OH, désactive l'orbitale  $n$  de l'oxygène pour toute interaction avec une particule métastable [110]. Lorsque la température est élevée, ce phénomène disparaît. D'autres études ont aussi démontré que l'introduction de groupes protecteurs à proximité d'orbitales cibles les protégeaient contre une attaque d'une particule métastable [95,99,118].

Pour sa part, l'énergie de collision relative entre la particule métastable et le corps cible peut affecter l'efficacité de l'ionisation Penning autant pour les interactions attractives que répulsives. Pour les interactions attractives, la section efficace d'ionisation diminue lorsque l'énergie de collision augmente puisque le contact entre la particule métastable et le corps cible est plus long lorsque l'énergie de collision est faible [114]. Pour les interactions répulsives, le phénomène inverse est observé puisque qu'à de hautes énergies de collision, la particule métastable peut pénétrer plus profondément dans l'orbitale moléculaire de la cible.

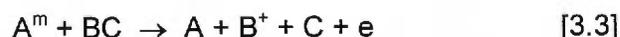
### **3.3.3. Énergie transférée à une molécule lors de l'ionisation Penning**

Tel que décrit précédemment, lors d'une collision entre une particule métastable et une molécule organique il y a transfert d'énergie et si l'énergie d'excitation de la particule

métastable est supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule celle-ci sera ionisée selon la réaction [3.2] présentée ci-dessous :



Si l'énergie d'excitation de  $A^m$  est légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation de BC, il y aura ionisation de la molécule pour produire l'ion  $BC^+$  qui aura peu d'énergie interne. Par contre, si l'énergie d'excitation de  $A^m$  est beaucoup plus grande que l'énergie nécessaire à l'ionisation BC, il pourra y avoir fragmentation de l'ion formé pour donner des ions fragments comme  $B^+$  selon la réaction 3.3 présentée ci-dessous :



Lors de l'ionisation Penning, l'énergie interne ( $E_{int}$ ) déposée dans l'ion formé ( $BC^+$ ) est donnée par la relation [3.4] où  $E^m$  représente l'énergie d'excitation de la particule métastable  $A^m$ ,  $E.I.$  correspond à l'énergie d'ionisation de la molécule BC et  $E_e$  correspond à l'énergie cinétique de l'électron éjecté dans le continuum.

$$E_{int} = E^m - E.I.(BC) - E_e \quad [3.4]$$

Il est intéressant de constater que cette équation conduit à une situation où il est possible de contrôler la fragmentation de la molécule organique de façon très précise. En effet, l'électron éjecté peut prendre toute une gamme d'énergie cinétique ce qui mène aux conditions limites suivantes pour l'énergie interne maximale et minimale qui peut être déposée dans l'ion formé. Ainsi, la gamme d'énergie interne de l'ion  $BC^+$  peut être très faible si le gaz, qui définit  $E^m$ , est choisi de façon à ce que  $(E^m - E.I.)$  soit faible et de cette façon il est possible d'éviter la fragmentation. Au contraire, si le gaz rare est choisi de façon à ce que  $(E^m - E.I.)$  soit très grand, la gamme d'énergie interne sera grande et la fragmentation sera importante (relation 3.5). Dans ce dernier cas, il y aura quand même une portion des ions qui aura une faible énergie interne lorsque l'énergie de

l'électron éjecté sera élevée et des ions moléculaires seront donc aussi observés (relation 3.6).

$$E_{\text{int}} \text{ max} = E^{\text{m}} - E.I.(BC) \quad \text{quand} \quad E_e \rightarrow 0 \quad [3.5]$$

$$E_{\text{int}} \text{ min} \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad E_e \rightarrow E^{\text{m}} - E.I.(BC) \quad [3.6]$$

Le procédé décrit ci-dessus est intéressant du fait qu'il permet de contrôler sélectivement l'ionisation et la fragmentation par le choix du gaz de décharge qui détermine l'énergie de la particule métastable  $A^{\text{m}}$ . Pour une substance donnée (E.I. fixe), il est possible d'avoir peu ou beaucoup de fragmentations dépendant de la grandeur de  $(E^{\text{m}}-P.I.)$  alors que dans un mélange de substances chimiques où il y a une gamme de E.I. on peut ioniser sélectivement certaines substances sans en ioniser d'autres en faisant un choix approprié de  $E^{\text{m}}$  de façon à ce que cette valeur soit supérieure aux E.I. de certaines substances d'intérêt et inférieure aux E.I. des substances qu'on veut rendre transparentes.

## CHAPITRE 4 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 4.1. SUBSTANCES EMPLOYÉES

À l'exception des pesticides, tous les composés purs utilisés lors de ce projet ont été achetés de la compagnie Aldrich (Milwaukee, WI). Ces composés, de pureté supérieure à 95%, ont été employés sans purification supplémentaire. Les pesticides proviennent de la compagnie Ultra Scientific (North Kingstown, RI). L'échantillon d'huile de pyrolyse provient de la pyrolyse d'écorce d'arbres et a été gracieusement offert par l'Université de Laval (département d'ingénierie, Québec). Le mélange d'acides naphthéniques a été fourni par la compagnie Ecopetrol (Bogota, Colombie). L'échantillon de polystyrène provient d'un simple verre à café de la compagnie Dist-A-Plus (Ville Saint-Laurent, Québec).

La calibration des spectromètres de masse s'est effectuée à l'aide du perfluorokérosène (PFK) de la compagnie PCR Incorporated (Gainesville, FL) avec les sources EI, CI, MAB He<sup>m</sup> et MAB Ne<sup>m</sup>. Pour les sources MAB utilisant l'argon, le krypton et l'azote, les spectromètres ont été calibrés avec un mélange de composés aromatiques halogénés préparé en laboratoire (voir section 6.3.3).

Les gaz utilisés pour générer des décharges lumineuses dans le canon MAB ont été achetés chez Liquid Carbonic (Scarborough, Ontario). Ces gaz étaient de pureté égale ou supérieure à 99.99%.

### 4.2. SPECTROMÈTRES DE MASSE

Trois spectromètres de masse ont été utilisés dans le cadre de ce projet de recherche. La source MAB a tout d'abord été installée sur un instrument muni d'un analyseur

quadripolaire, le VG MM12000 (Fisons Instruments, Manchester), et sur deux instruments à secteur magnétique, l'AutoSpec-Q (Fisons Instruments, Manchester) et l'AutoSpec-oa-TOF (Micromass, Manchester).

#### 4.2.1 Spectromètre de masse quadripolaire

La Figure 4.1 présente un schéma de principe de l'instrument quadripolaire. Il est équipé d'une source EI conventionnelle, d'un analyseur quadripolaire et d'un détecteur d'ions hors axe (multiplicateur d'électrons de type Channeltron). Des pompes à diffusion d'une capacité de  $320 \text{ Ls}^{-1}$  et  $135 \text{ Ls}^{-1}$  assurent le pompage de l'enceinte où se trouve la source d'ionisation et de l'enceinte où se trouve l'analyseur quadripolaire, respectivement. La pression dans l'analyseur est de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mbar alors qu'elle est de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  dans l'enceinte de la source d'ionisation lorsque la source MAB est utilisée ou de  $10^{-6}$  dans le cas de la source EI.

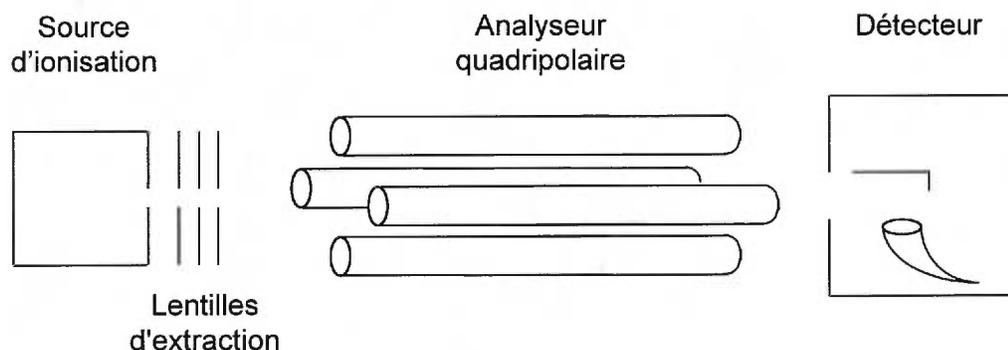


Figure 4. 1 - Schéma de principe d'un spectromètre de masse quadripolaire (VG MM12000)

Sur cet instrument, la chambre d'ionisation utilisée avec la source MAB est identique à celle de la source EI. Cette chambre d'ionisation comporte quatre ouvertures permettant l'introduction des échantillons. Avec l'utilisation de la source MAB, l'une de ces ouvertures a été utilisée pour introduire le faisceau d'atomes à l'état métastable. Deux

autres ouvertures ont servi à introduire les échantillons via un réservoir pour les échantillons volatils et via une sonde chauffante pour l'introduction des échantillons peu volatils. La dernière ouverture a été condamnée. Le contrôle des paramètres d'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide d'un ordinateur Digital PDP-8/a.

#### **4.2.3 Spectromètres de masse à secteur magnétique**

La figure 3.2 présente le schéma de principe du spectromètre de masse à secteur magnétique (AutospecQ). Cet instrument est équipé de deux analyseurs électrostatiques (E), un analyseur magnétique (B) et un analyseur quadripolaire (Q). Il possède donc une géométrie EBEQ. Plusieurs sources d'ionisation ont été utilisées sur cet instrument dans le cadre de ce projet : la source EI (avec les modes bas et haut voltages), la source CI (isobutane et ammoniacque) et la source MAB. Le fonctionnement et les caractéristiques de ces sources d'ionisation seront abordés dans les sections ultérieures de ce chapitre. Contrairement à l'instrument quadripolaire, le canon MAB n'a pas été installé sur la source EI conventionnelle. Une géométrie de source d'ionisation spécifique à MAB a été développée au cours de ce projet. La conception et l'optimisation des différentes sources MAB seront traitées au chapitre 4.

L'AutospecQ possède trois cellules à collision : deux à voltage fixe et une quadripolaire. Ces cellules ont pour objectif de réaliser des expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). La première cellule à collision est située entre la source d'ionisation et le premier secteur électrostatique, la deuxième cellule est située entre le secteur magnétique et le deuxième secteur électrostatique et la troisième cellule, nommée cellule à collision quadripolaire, est située juste avant le dernier analyseur de masse, le quadripôle. Seules la deuxième et la troisième cellule à collision ont été utilisées dans le cadre de ce projet. La deuxième cellule à collision est constituée d'une chambre cylindrique de 1.5 cm de diamètre par 4.0 cm de longueur. Ce cylindre est fermé de

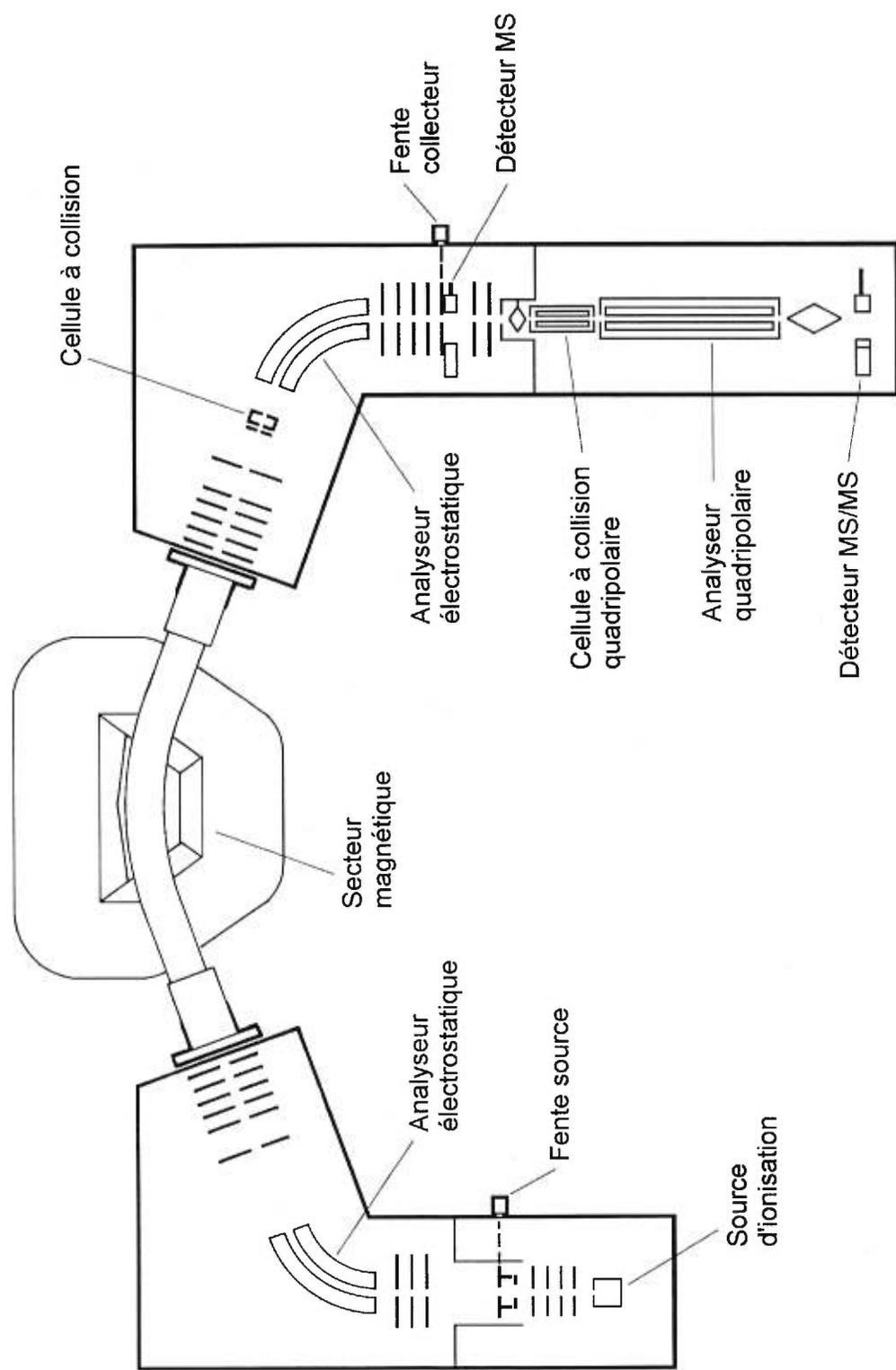


Figure 4.2 - Schéma de principe du spectromètre de masse à secteur magnétique (AutoSpec-Q)

chaque côté par une plaque; celle en amont du faisceau ionique est constituée d'une fente de largeur variable (0 à 1.5 mm) et d'une hauteur de 1.5 cm, celle en aval est constituée d'une fente de largeur fixe (2 mm) et de hauteur de 1.5 cm. Un capillaire de verre de diamètre interne de 200  $\mu\text{m}$  permet d'introduire le gaz neutre qui provoquera la dissociation par collision avec l'ion d'intérêt lors des expériences MS/MS. En général, cette cellule est mise à la terre soit en mode de balayage de l'aimant ou lors des expériences MS/MS. Dans ce dernier cas, les ions qui pénètrent dans la cellule possèdent une énergie cinétique de 8 keV. Dans ces conditions, les expériences MS/MS sont dites de haute énergie. La troisième cellule à collision est constituée d'un filtre quadripolaire entouré d'un cylindre creux partiellement étanche au gaz. Un gaz neutre est introduit dans cette cellule à des pressions suffisantes pour permettre la dissociation d'ions par collision. Seul un voltage de radiofréquence est appliqué sur le quadripôle dans la cellule, et ce dans le but de focaliser les ions précurseurs et les ions fils déviés de leur trajectoire suite à une collision.

Un vide d'environ  $10^{-7}$  mbar est maintenu dans la section des analyseurs à l'aide de trois pompes à diffusion de capacité de 180  $\text{L s}^{-1}$  chacune. La source d'ionisation est pompée par une pompe à diffusion d'une capacité de 1000  $\text{L s}^{-1}$ . Selon la source d'ionisation utilisée, le vide est maintenu entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6}$  mbar. Le détecteur est constitué d'un multiplicateur de photons.

Le second spectromètre de masse à secteur magnétique, l'AutoSpec-oa-TOF, est un instrument de quelques générations ultérieures à l'AutoSpec-Q. Toutefois, la géométrie des ces instruments est semblable. Plusieurs modifications ont été apportées au niveau de l'électronique et de l'optique ionique dans le but d'améliorer les performances analytiques. Ces modifications ont d'ailleurs permis d'augmenter la sensibilité d'un ordre de grandeur. Une autre différence existe au niveau des analyseurs d'ions. L'AutoSpec-oa-TOF possède un temps d'envol (TOF) comme dernier analyseur au lieu d'un quadripôle. Cette section de l'instrument n'a cependant pas été utilisée au cours des présents travaux.

Toutes les expériences qualitatives réalisées au cours des présents travaux ont été effectuées sur l'AutoSpec-Q alors que les expériences quantitatives ont été effectuées sur l'Autospec-qa-TOF puisque ce dernier offre des performances analytiques supérieures.

#### **4.3. SYSTÈMES D'INTRODUCTION DES ANALYTES**

Pour des analyses quantitatives, le choix du mode d'introduction est crucial. Avec les sources où l'ionisation se produit en phase vapeur, plusieurs modes d'introduction sont possibles. Selon l'état physique de l'échantillon et sa température d'ébullition, le mode d'introduction peut varier.

Sur l'instrument à secteur magnétique (AutospecQ), trois modes d'introduction des échantillons à analyser ont été utilisés: un réservoir, un chromatographe en phase gazeuse (GC) et une sonde d'introduction directe. Le réservoir est normalement utilisé pour introduire le mélange de calibration du spectromètre de masse, mais il peut aussi être utilisé pour des échantillons liquides et volatils. Il consiste en une chambre d'environ 10 ml séparée de la source d'ionisation par un capillaire de verre dont le diamètre interne est de 200  $\mu\text{m}$ . Ce réservoir et ce capillaire sont normalement chauffés à une température de 200 °C. Le chromatographe est utilisé pour l'analyse de mélanges contenant des substances volatiles. De marque GC 5890 (Hewlet Packard, Avondale, PN), le chromatographe est équipé d'une colonne DB-5 MS de 30 mètres avec un diamètre de 250  $\mu\text{m}$  et d'un film de phase stationnaire d'une épaisseur de 0.25  $\mu\text{m}$ . Avec ce mode d'introduction, les échantillons sont introduits dans un injecteur avec diviseur. La sonde d'introduction directe est utilisée pour l'analyse de solides pures ou pour les mélanges complexes contenant plusieurs substances dont certaines sont peu volatiles. L'échantillon est introduit dans un capillaire de verre qui peut être chauffé jusqu'à 600°C.

Avec le spectromètre de masse quadripolaire VG MM12000, seuls le réservoir et la sonde d'introduction directe ont été utilisés.

#### **4.4. SOURCES D'IONISATION CONVENTIONNELLES**

À titre de comparaison et d'évaluation de la source MAB, d'autres sources d'ionisation qui procèdent en phase vapeur ont été utilisées. Parmi les techniques décrites au chapitre 2, seules les deux plus populaires ont été employées; l'ionisation par électrons (EI) et l'ionisation chimique (CI). Ces sources seront brièvement décrites dans les sections subséquentes.

##### **4.4.1 Source d'ionisation par électrons (EI)**

La source d'ionisation électronique utilisée est schématiquement présentée à la Figure 4.3. Les électrons qui produisent l'ionisation sont formés par un filament en tungstène chauffé électriquement à l'incandescence. Une fois émis, les électrons sont accélérés par un champ électrique appliqué entre le filament et les parois de la chambre d'ionisation. Ils pénètrent ensuite dans la chambre via un petit orifice. Un faible champ magnétique (300 gauss) appliqué dans l'axe confine le faisceau d'électrons dans une trajectoire hélicoïdale, ce qui augmente la probabilité d'interaction des électrons avec les molécules analytes. Le courant d'électrons qui passe au travers la chambre d'ionisation est ajusté à l'aide de la trappe à électrons (Figure 4.3).

Une fois formés, les ions sont extraits au travers de la fente de sortie à l'aide des champs électrostatiques générés par le repousseur d'ions et les lentilles d'extraction.

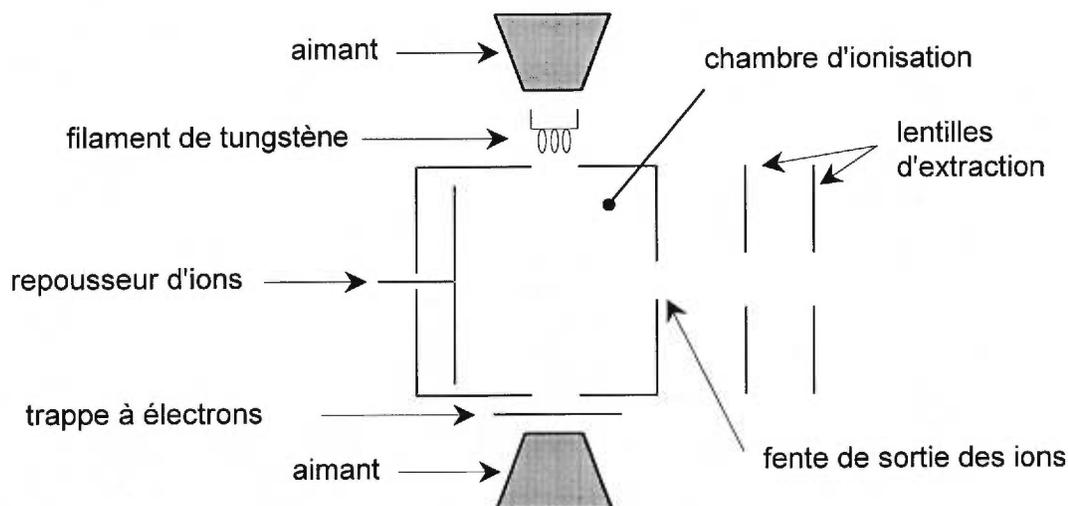
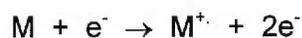
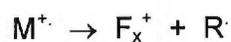


Figure 4. 3 - Schéma de principe de la source d'ionisation par électrons

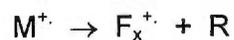
L'énergie des électrons est contrôlée par la différence de voltage appliquée entre le filament et les parois de la chambre d'ionisation. La sensibilité maximale est atteinte lorsque ce voltage est fixé entre 50 et 100 Volts. Plusieurs ions de nature et de structure différentes peuvent être formés dans cette gamme d'énergie. Il s'agit de l'ion moléculaire selon le principe d'ionisation suivant;



et de plusieurs ions fragments provenant de la décomposition des ions moléculaires possédant suffisamment d'énergie pour causer la rupture de certains liens selon deux mécanismes différents :



et,



La quantité relative de ces ions fragments, par rapport à l'ion moléculaire, peut être très élevée lorsque le voltage d'accélération des électrons est fixé au-delà de 20 Volts. Au cours des présents travaux, deux voltages d'accélération des électrons ont été utilisés: 10 et 70 Volts. L'évaluation des performances de la source MAB avec l'utilisation de l'hélium et du néon a été effectuée par comparaison avec la source d'ionisation par électrons dont le voltage d'accélération était fixé à 70 Volts. Pour le xénon, le krypton, l'argon et l'azote, le voltage était fixé à 10 Volts.

Contrairement au voltage de 70 Volts, dont la distribution exacte de l'énergie des électrons affecte peu les résultats, la distribution de l'énergie des électrons doit être calibrée lorsque le voltage est fixé à 10 Volts. La raison de ce phénomène a été expliquée à la section 2.2. La méthode utilisée pour effectuer de l'ionisation en mode bas voltage (ou basse énergie) consiste à diminuer le voltage nominal des électrons et d'effectuer la mise au point du faisceau ionique de façon à obtenir l'intensité de 1% de l'ion à masse 91 par rapport à l'ion à masse 106 générés par l'ionisation du m-xylène [32,119].

Les conditions expérimentales utilisées avec la source d'ionisation par électrons sont présentées dans le tableau 4.1.

*Tableau 4. 1 - Conditions expérimentales utilisées avec la source d'ionisation par électrons*

<u>Paramètres de la source d'ionisation</u>	<u>EI 70 eV</u>	<u>EI 10 eV</u>
température de la chambre (°C)	150-225	150-225
courant dans le filament (A)	3-5	3-5
courant dans la trappe (μA)	250-500	250
repousseur d'ions (V)	0-15	1-3

#### 4.4.2. Source d'ionisation chimique (CI)

L'ionisation chimique consiste à ioniser les molécules d'intérêt à l'aide d'ions réactifs préalablement formés dans la chambre d'ionisation. Ces ions sont formés suite à l'ionisation d'atomes ou de molécules gazeuses par des électrons et par des réactions ion/molécule, selon le type d'ionisation chimique désiré. La pression de ce gaz doit être suffisamment élevée dans la chambre d'ionisation pour obtenir une concentration d'ions réactifs élevée. Cette pression est de l'ordre du torr et varie selon le gaz réactif utilisé. Tel que mentionné à la section 2.3, deux mécanismes principaux d'ionisation chimiques sont possibles en mode d'ions positifs : l'ionisation par transfert de proton et l'ionisation par transfert de charge.

Ionisation par transfert de proton :  $BH^+ + M \rightarrow MH^+ + B$

Ionisation par échange de charge :  $B^+ + M \rightarrow M^+ + B$

L'importance ou la présence de ces mécanismes dépend de la nature du gaz réactif utilisé. Pour obtenir seulement de l'échange de charge, il faut utiliser un gaz aprotique. À l'inverse, pour obtenir majoritairement du transfert de proton, un gaz possédant des atomes d'hydrogène doit être utilisé.

L'objectif de l'utilisation de la source CI était de comparer son potentiel à celui de la source MAB pour la génération d'ions moléculaires à partir de composés labiles sous ionisation électronique. Pour cette fin, seulement deux gaz réactifs ont été utilisés, l'isobutane et l'ammoniaque. Ces deux gaz sont reconnus pour transmettre peu d'énergie aux molécules analytes lors de l'ionisation (voir section 2.3.1).

La source CI utilisée est schématiquement présentée à la Figure 4.4. Elle est très similaire à la source d'ionisation par électrons. Seulement deux différences les distinguent : l'absence de trappe à électrons et une fente de sortie des ions très étroite pour la source CI. Pour favoriser le maximum de sensibilité, l'énergie des électrons et le

courant d'émission ont été fixés à 70 eV et 3 A, respectivement. La température de la chambre d'ionisation a été fixée à 200°C pour éviter toute condensation sur les parois.

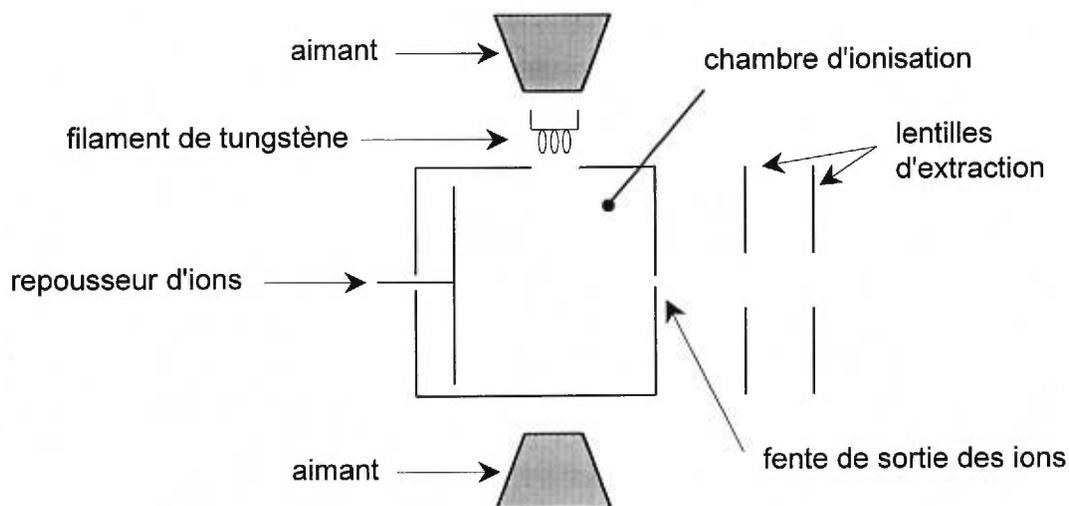


Figure 4. 4 - Schéma de principe de la source d'ionisation chimique

Une pression d'environ 1 mbar de gaz réactif a été maintenue dans la chambre d'ionisation chimique. Comme peu de composés ont été analysés avec la source CI, l'optimisation du plasma de gaz réactif a été faite avec les composés cibles (majoritairement le méthoxychloré). La pression à l'extérieur de la chambre d'ionisation variait entre 5 et  $8 \times 10^{-5}$  mbar, selon le gaz réactif utilisé.

#### 4.5. MODES DE BALAYAGE DES SPECTROMÈTRES DE MASSE

Les deux mesures qui sont généralement réalisées avec un spectromètre de masse sont la masse des ions et leurs intensités absolues ou relatives. Pour être rigoureux, c'est le rapport masse sur charge plutôt que la masse des ions qui est mesuré. Pour réaliser cette mesure, le spectromètre de masse doit être calibré à l'aide d'un mélange de composés dont les masses des différents ions générés suite à l'ionisation sont connues.

Cette calibration a été effectuée à l'aide du perfluorokérosène avec les sources EI, CI, MAB He<sup>m</sup> et MAB Ne<sup>m</sup>. Un mélange différent a été utilisé pour calibrer le spectromètre de masse avec les sources MAB Ar<sup>m</sup>, MAB Kr<sup>m</sup>, MAB Xe<sup>m</sup> et MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup>. Ce mélange sera présenté à la section 6.3.3.

#### **4.5.1. Spectres de masse conventionnels**

Avec le spectromètre de masse quadripolaire (VG MM12000), le balayage s'est effectué en 1 seconde entre la masse 10 et la masse 600. Le délai entre chaque balayage a été fixé à 0.5 seconde. La résolution de l'instrument était unitaire.

Avec le spectromètre de masse à secteur magnétique (AutospecQ), le domaine de masse balayé variait selon le type d'échantillon analysé. La vitesse de balayage était de 3 secondes par décade pour tous les domaines de masse balayés sauf pour les analyses GC/MS. Pour ce type d'analyse, la vitesse devait être fixée à 0.5 seconde par décade pour obtenir un nombre acceptable de points par pic chromatographique. La résolution du spectromètre était généralement fixée à 1000 ( $M/\Delta M$  à une hauteur de pic de 10%).

#### **4.5.2. Spectres MS/MS activés par collision**

Les spectres MS/MS activés par collision ont été obtenus à l'aide du spectromètre à secteur magnétique (Figure 4.2). En général, ces expériences consistent à isoler un ion d'intérêt à l'aide d'un premier analyseur de masse, à le fragmenter par collision avec un gaz neutre dans une chambre confinée et à analyser les fragments générés à l'aide d'un deuxième analyseur de masse (ou d'énergie).

Deux types de balayages différents ont été utilisés pour produire ces spectres. Le premier consiste à fixer l'aimant sur l'ion d'intérêt et à balayer le second analyseur

électrostatique (balayage MIKES). Puisque les ions incidents ont une énergie de 8 keV dans ce type d'expérience, il s'agit d'expériences MS/MS à haute énergie. La pression dans la chambre à collision était environ de  $2 \times 10^{-2}$  torr dans les conditions d'atténuation du faisceau d'ions primaires utilisées (50%).

Le second type de balayage consiste à fixer l'aimant sur l'ion d'intérêt et à balayer l'analyseur quadripolaire (balayage QDaughter). Les collisions ont été effectuées dans la cellule à collision quadripolaire. Avant leurs arrivées dans la cellule à collision, les ions sont ralentis à des énergies inférieures à 200 eV. C'est pourquoi ce type de balayage procure des spectres MS/MS à basse énergie. La pression dans la cellule à collision quadripolaire était environ de  $4 \times 10^{-2}$  torr dans les conditions d'atténuation du faisceau d'ions primaires utilisées (75%).

## CHAPITRE 5 DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DE LA SOURCE D'IONISATION MAB

Les différents mécanismes de formation des particules métastables ont été abordés au chapitre 3 (section 3.2.1). D'après ces mécanismes, il est possible de générer des particules métastables par photoexcitation, par excitation à l'aide d'électrons, par collision avec des particules excitées et par recombinaison radicalaire. Par conséquent, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour former ces particules. Les trois méthodes les plus populaires pour former un faisceau de particules métastables sont: l'excitation d'un jet supersonique d'atomes neutres par des électrons, l'échantillonnage d'un faisceau atomique d'une décharge électrique et une décharge électrique au travers une tuyère de type supersonique [7,82,120]. La photoexcitation est peu utilisée du fait qu'elle est peu efficace pour produire des particules excitées dans des états métastables.

Au cours des dernières décennies, plusieurs sources de particules métastables ont été développées [5,7,82,120-123]. Cependant, plusieurs critères doivent être rencontrés pour le couplage d'une source produisant ces particules avec un spectromètre de masse;

- le débit de gaz doit être relativement faible ( $< 10$  mL/min, conditions de pression et température standards),
- l'efficacité de production des particules métastables doit être relativement élevée pour atteindre une sensibilité acceptable ( $>10^{14}$  particules·stéradian $^{-1}$ ·s $^{-1}$ ),
- le faisceau généré par la source doit être exempt de particules chargées,
- la source ne doit former de préférence qu'un seul état métastable, et
- la source doit être compacte, simple à utiliser et d'un coût de production abordable.

Ces critères limitent énormément le choix des sources de particules métastables pouvant être couplées à la spectrométrie de masse. Dans le cadre de ce projet, le choix s'est arrêté sur une source utilisant une décharge en couronne au travers d'une tuyère de type supersonique qui rencontre tous les critères mentionnés ci-dessus. De plus, ce type de source produit le plus grand débit de particules métastables dans le faisceau parmi tous les types de sources connues [7].

La configuration initiale de la source de particules métastables a été basée sur celle développée par Fahey et al. [124]. Par la suite, ce modèle a été modifié au cours des présents travaux pour en augmenter son efficacité.

Les travaux qui seront présentés dans ce chapitre avaient comme objectifs de concevoir un design de source MAB fiable, d'optimiser les différents paramètres inhérents à cette source, d'évaluer la composition du faisceau généré par le canon et d'évaluer ses performances analytiques. Ce chapitre présentera tout d'abord un bref historique du type de source choisi alors que le développement de la source MAB jusqu'à sa version présente, l'optimisation des différents paramètres affectant son efficacité et l'évaluation de ses performances analytiques seront présentés par la suite.

### **5.1. HISTORIQUE DES SOURCES PRODUISANT UN FAISCEAU DE PARTICULES MÉTASTABLES À PARTIR D'UNE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE AU TRAVERS UNE TUYÈRE DE TYPE SUPERSONIQUE**

Searcy a été le premier à combiner une décharge en couronne avec une tuyère de type supersonique pour former un faisceau de particules excitées [125]. Cette source était composée d'une anode en forme de pointe séparée de la cathode (un écorceur formé par deux lames) par un orifice de 0,15 mm de diamètre. L'anode était placée dans une enceinte remplie d'hélium à une pression d'environ 400 mbar alors que la cathode était sous vide de l'autre côté de l'orifice. La décharge était maintenue dans un gradient de

pression à un courant de 100-400  $\mu\text{A}$ . Cette source produisait un faisceau de particules excitées composé d'atomes métastables d'hélium ( $10^{10}$  atomes-stéradian $^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), d'ions rapides (ordre du kiloélectronvolt) et de photons (générant un signal 20 fois plus intense que celui des atomes métastables). Une grille portée à la même tension que l'anode était utilisée pour dévier les ions rapides. Le faible rendement d'atomes métastables et plus particulièrement la présence de particules excitées autres que les atomes métastables rendaient cette source peu intéressante pour les études sur l'ionisation Penning.

Une année plus tard, Leasure et al. ont amélioré le prototype de Searcy pour augmenter le rendement en hélium métastable à  $10^{12}$  atomes-stéradian $^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [126]. Les modifications du prototype ne sont pas mentionnées dans l'article. Contrairement à Searcy, Leasure et al. ont déterminé que les particules rapides correspondaient en majorité à des atomes métastables avec un faible pourcentage de photons ( $< 1\%$  du signal des particules rapides). L'énergie cinétique de ces atomes métastables variait de 5 à 74 eV, selon le gaz utilisé. Même avec ce gain pour la production d'atomes métastables, cette source présentait maintenant l'inconvénient de générer des atomes métastables rapides.

En 1980, Fahey et al. ont repris une géométrie de source similaire mais en inversant la polarité des électrodes [124]. La pointe du côté haute pression constituait la cathode alors que l'écorceur correspondait à l'anode. De cette façon, ils ont augmenté la production d'atomes métastables d'hélium à  $10^{14}$  atomes-stéradian $^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . De plus, l'énergie cinétique des atomes métastables n'excédait que faiblement l'énergie thermique (66-74 meV). Avec cette configuration, le faisceau de particules énergétiques était majoritairement composé d'atomes métastables et d'une minorité de particules rapides (des photons selon leur hypothèse).

La configuration de Fahey a été reprise par Slobodrian et al. en 1983 [127] et par Giroux et al. en 1984 [128]. Ils ont mesuré un flux d'hélium métastable de  $6 \times 10^{15}$  atomes-stéradian $^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  en augmentant le courant de la décharge à 30 mA. Selon leur

évaluation, seulement 10 % du faisceau de particules énergétiques correspondait à des particules rapides, soit des photons ou des atomes neutres rapides.

Par la suite, la majorité des travaux qui utilisaient un faisceau de particules métastables impliquaient une source dont la configuration était basée sur celle de Fahey et al. [124]. Ces travaux avaient tous comme objectif d'étudier le mécanisme de l'ionisation Penning. Aucun d'eux n'a eu comme objectif d'étudier le potentiel de ce type de configuration dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique.

## **5.2. DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DE LA SOURCE D'IONISATION MAB**

La source d'ionisation MAB est constituée d'une chambre d'ionisation sur laquelle est fixé un canon qui génère un faisceau de particules à l'état métastable (canon MAB). La configuration de ce canon ainsi que son orientation par rapport à la chambre d'ionisation ont été étudiées pour améliorer les performances de la source MAB. L'amélioration de la configuration du canon MAB impliquait l'optimisation de plusieurs paramètres mécaniques et physiques. Voici la liste de ceux qui ont été optimisés :

- la forme des électrodes, la nature des matériaux qui les composent ainsi que leurs positions spatiales respective,
- le diamètre de l'orifice qui sépare la cathode de l'anode et la nature du matériau composant l'enceinte dans lequel se trouve la cathode,
- la distance entre les électrodes et l'orifice,
- la pression de gaz dans l'opercule,
- le courant de la décharge, et
- le système de déflexion des particules chargées.

L'étude de ces différents paramètres sera abordée dans les sections subséquentes. Certains paramètres ont été optimisés sur l'instrument quadripolaire MM12000 alors que d'autres l'ont été sur l'instrument à secteur magnétique Autospec-Q. Néanmoins, la version finale du canon MAB a été testée et évaluée sur les deux instruments.

L'optimisation de la forme et de la disposition spatiale des électrodes a conduit à deux principaux design pour la source d'ionisation MAB. Ils seront présentés dans les sections suivantes. Ces designs sont nommés version I et II pour les distinguer clairement. Pour simplifier la présentation des résultats et pour montrer l'influence des deux designs sur l'évolution de la source MAB, l'optimisation des différents paramètres mentionnés ci-dessus sera abordée simultanément pour ces deux designs dans les sections subséquentes.

### **5.2.1. Design de la source d'ionisation MAB version I sur le spectromètre quadripolaire**

Le premier design de la source MAB (version I) sur le spectromètre quadripolaire est schématiquement représenté à la Figure 5.1. Dans ce design, la source de particules métastables (canon MAB) est basée sur la version suggérée par Fahey et al. [124] : les atomes métastables sont formés dans une décharge électrique établie entre une pointe en acier (cathode) et un écorceur en acier inoxydable mis à la terre (anode). Ces électrodes sont séparées par un orifice de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre usiné dans un opercule en Lava (grade A). Le diamètre de l'ouverture au centre de l'écorceur est de 500-600  $\mu\text{m}$  pouce. L'arrivée du gaz de décharge se fait via un tube en matière électriquement isolante (1/8 de pouce) en amont de la cathode. La pression dans l'opercule varie entre 10 et 90 mbar, selon le gaz utilisé, lorsque la décharge est en fonction.

La décharge est amorcée à l'aide d'une impulsion de -6 kV entre la cathode et l'électrode auxiliaire (une pointe en acier inoxydable). Cette impulsion est surimposée à

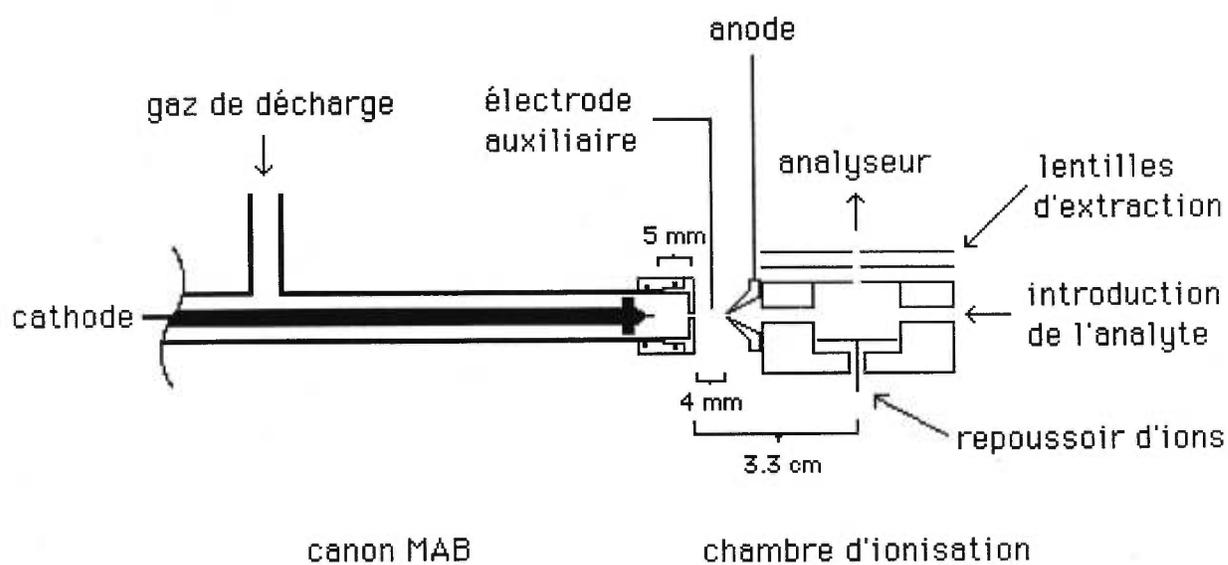


Figure 5. 1 - Schéma de la source d'ionisation MAB version I sur le spectromètre de masse quadripolaire.

la tension de maintien de la décharge, de l'ordre de 300 à 400 V, établie entre la cathode et l'anode. La pression dans l'opercule doit être comprise entre 150 et 250 mbar pour amorcer la décharge. Le courant de décharge varie entre 2 et 20 mA.

Le faisceau de particules métastables généré par le canon MAB est dirigé vers la chambre d'ionisation au travers un canal de 3 mm de diamètre par 8 mm de longueur (Figure 5.1). La chambre d'ionisation est identique à celle utilisée pour l'ionisation par électrons (EI)(voir section 4.4.1). Les analytes peuvent être introduits via un réservoir ou une sonde d'introduction de solide. Ces deux entrées sont munies d'un système de chauffage contrôlé. Les ions analytes sont extraits à l'aide de deux lentilles possédant des voltages typiques de  $-40$  et  $-24$  V. Dans cette configuration, l'orientation du faisceau de particules métastables est perpendiculaire à la sortie des ions analytes et à environ  $160^\circ$  par rapport à l'introduction des analytes.

Plusieurs paramètres, tels la nature et la géométrie de la cathode, le diamètre de l'orifice, le matériau de l'opercule, la distance cathode-orifice, la distance orifice-écorceur, la pression de gaz dans l'opercule et le courant de décharge ont été optimisés avec cette première version de la source MAB. Les résultats seront présentés dans les sections subséquentes.

### **5.2.2. Design de la source MAB version II sur le spectromètre à secteur magnétique**

La conception de la source MAB sur le spectromètre de masse à secteur magnétique s'est avérée beaucoup plus complexe que dans le cas du montage précédent du fait que la source d'ionisation et la décharge sont référencées à 8 kV. De nombreuses modifications ont conduit à la source MAB version II. La version finale de cette source est schématiquement présentée à la Figure 5.2. Le haut voltage a nécessité une réduction notable de la section du tube d'arrivée de gaz dans l'opercule afin d'empêcher

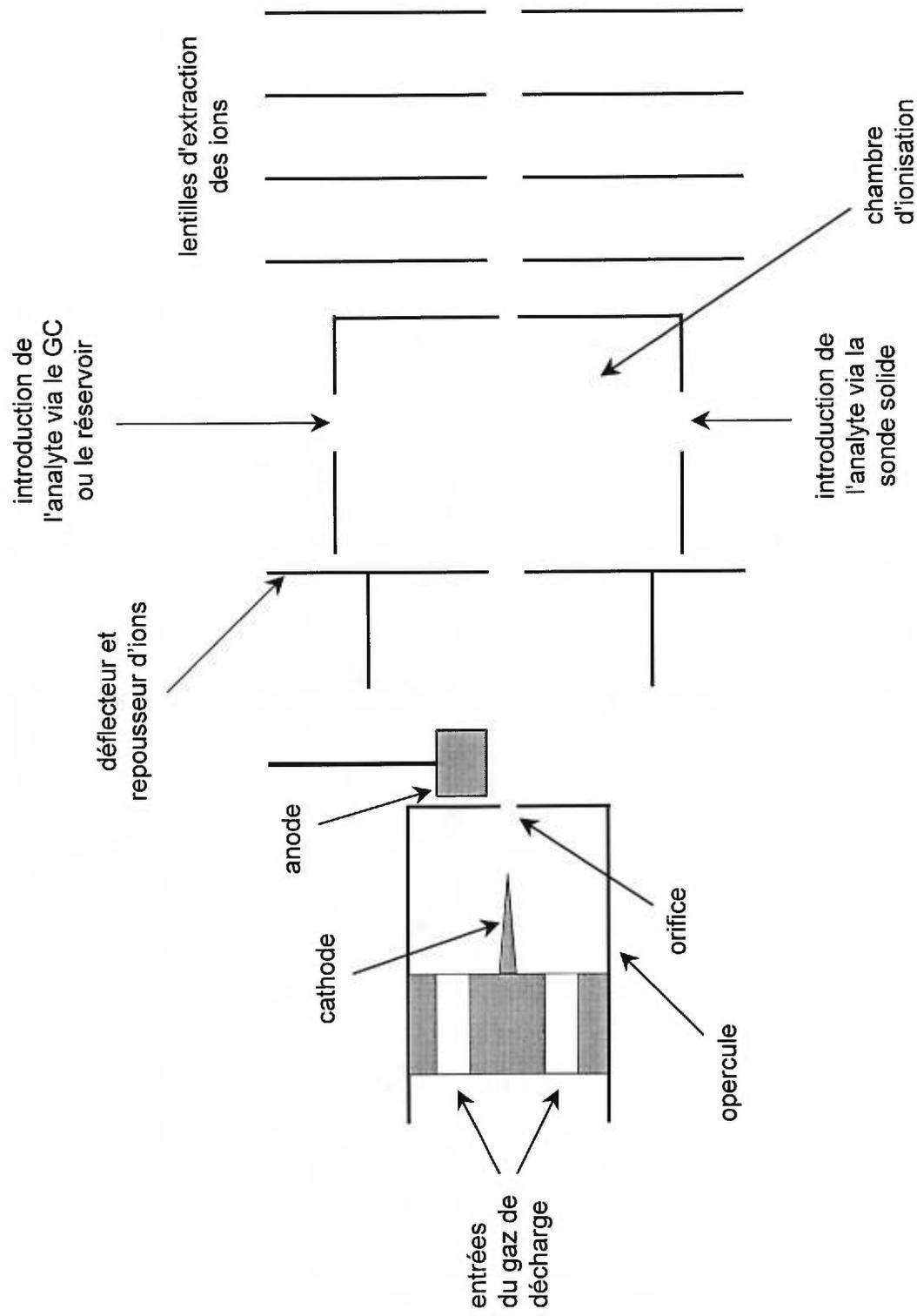


Figure 5. 2 - Schéma de la source d'ionisation MAB version II sur le spectromètre de masse à secteur magnétique.

l'établissement de la décharge entre la cathode et la terre du contrôle des gaz. Le faisceau de particules métastables se trouve maintenant dans l'axe de la sortie des ions analytes alors qu'il était perpendiculaire dans la version précédente (Figure 5.1). Ce changement d'orientation a augmenté la sensibilité de la source MAB par un facteur de 7. Ce gain provient probablement de la réduction de la distance entre le canon MAB et la chambre d'ionisation et de l'élimination d'un canal de transfert entre ces derniers. Par la suite, la forme de l'anode a été modifiée ainsi que sa disposition spatiale. Elle est maintenant constituée d'un bloc parallélépipédique en acier inoxydable disposé parallèlement à l'écoulement gazeux. Cette modification de l'anode a permis d'augmenter la sensibilité de la source MAB d'un facteur de 5. La nature et la géométrie de la cathode ainsi que son enceinte sont essentiellement identiques à celles du canon de la source MAB version I. Un diaphragme (déflecteur) muni d'une ouverture de 1.25 mm de diamètre et usiné en acier inoxydable a été ajouté à la configuration canon MAB dans le but d'éliminer les espèces chargées produites par la décharge électrique. Avec cette géométrie, les électrons sont attirés vers la plaque (anode) qui est hors axe et ceux qui continuent tout droit peuvent être facilement déviés en appliquant un voltage sur le déflecteur (-500 V). Dans cette version finale, le déflecteur joue aussi le rôle du repousseur d'ions. Le faisceau de particules métastables généré par le canon MAB est donc dirigé vers la chambre d'ionisation au travers un orifice de 1.25 mm usiné dans l'amalgame déflecteur-repousseur d'ions (Figure 5.2). Toute la décharge du canon MAB a été référencée à la tension appliquée sur le repousseur d'ions. La plage de pression utilisée avec la source MAB version II est supérieure à celle de la version I du fait de la réduction du tube d'arrivée du gaz de décharge. Avec la version II, la pression d'utilisation varie entre 10 et 190 mbar. La plage de courant utilisée est cependant identique à celle de la version I.

La géométrie de la chambre d'ionisation utilisée est similaire à celle utilisée pour faire de l'ionisation par électrons (EI)(voir section 4.3.1). Les analytes peuvent être introduits via un chromatographe en phase gazeuse (GC), un réservoir ou une sonde d'introduction de solide. Ces trois entrées sont munies d'un système de chauffage contrôlé. Les ions

analytes sont extraits à l'aide de plusieurs lentilles, dont l'une possède une tension variable (Focus 1) alors que les autres sont mises à la terre. Par conséquent, les ions analytes sont accélérés avec un voltage de 8000 V puisque la chambre d'ionisation est fixée à une tension de 8000 V ( $\pm 25$  V). Des voltages typiques de 8010 V et 7000 V sont respectivement appliqués au repoussoir d'ions et à la lentille Focus 1.

Les paramètres qui ont été optimisés avec ce type de canon sont les suivants : la distance orifice-anode, la distance orifice-diaphragme, le diamètre de l'orifice du diaphragme, la pression dans l'opercule et le courant de décharge. Les résultats seront présentés dans les sections subséquentes.

### **5.2.3. Optimisation du système de déflexion des particules chargées et étude de son effet sur le système d'extraction des ions analytes**

Comme mentionné auparavant, tous les paramètres qui ont fait l'objet d'une optimisation seront abordés simultanément dans chaque section pour les deux versions de la source MAB.

Un des premiers paramètres de la source MAB qui fut optimisé est le système de déflexion des particules chargées provenant de la décharge électrique utilisée pour produire les particules métastables. Ces espèces chargées, électrons et ions, devaient être éliminées avant la chambre d'ionisation de façon à ce que seuls les atomes métastables participent à l'ionisation. De cette façon, le plein potentiel de la source MAB pour l'ionisation et la fragmentation sélective pouvait être exploité (voir chapitre 6). Dans le cas contraire, ces espèces, qui couvrent un large domaine d'énergie, participeraient à l'ionisation et inhiberaient la sélectivité de la source MAB.

Comme ce déflecteur, par sa proximité, influence considérablement les différents champs électrostatiques qui permettent l'extraction des ions analytes dans la chambre d'ionisation, des simulations de trajectoires d'ions ont été effectués de façon à s'assurer que cette extraction soit le moins possible affectée par l'optimisation du déflecteur.

Avec la source MAB version I, ces particules chargées sont éliminées par un faible champ magnétique de 300 Gauss généré par deux petits aimants situés de part et d'autre de la chambre d'ionisation. Ce champ est perpendiculaire au faisceau d'atomes métastables. Son effet sur les trajectoires de ces particules a été simulé à l'aide du logiciel Simion 4.0 (EG&G Idaho Inc., Idaho Falls, ID). La Figure 5.3 présente les trajectoires des électrons et des ions provenant du canon MAB. La décharge de krypton a été pris à titre d'exemple. L'énergie cinétique des ions  $Kr^+$  a été fixée 1 eV puisqu'en théorie, les ions qui réussissent à traverser le champ de la décharge ou ceux qui sont former à proximité de l'écorceur ne devraient pas posséder des énergies supérieures à cette valeur. La simulation montre que ces ions sont facilement déviés avant même leur arrivée dans la chambre d'ionisation (Figure 5.3a). Cette simulation indiquent aussi que le système de déflexion doit être optimisé en fonction de l'élimination des électrons.

L'énergie cinétique des électrons a été fixée à la valeur maximale qu'ils peuvent atteindre, soit 400 eV. La Figure 5.3b démontre que les électrons sont déviés avant leur arrivée dans le centre de la chambre d'ionisation, mais quelques uns d'entre eux ont la possibilité d'ioniser les molécules analytes en périphérie de la chambre d'ionisation.

Pour évaluer l'importance de ce processus dans la source MAB, des simulations de trajectoires d'ions analytes ont aussi été réalisées. Des voltages d'opération typiques ont été appliqués sur les différentes parties de la source et du système d'extraction des ions. La Figure 5.4a montre un exemple de la trajectoire des ions formés sur un axe perpendiculaire à la sortie des ions. Ce résultat indique que les ions formés dans cette région sont extraits efficacement vers l'analyseur de masse. De la même façon, des simulations sur toute la surface de la chambre d'ionisation ont conduit à la surface total

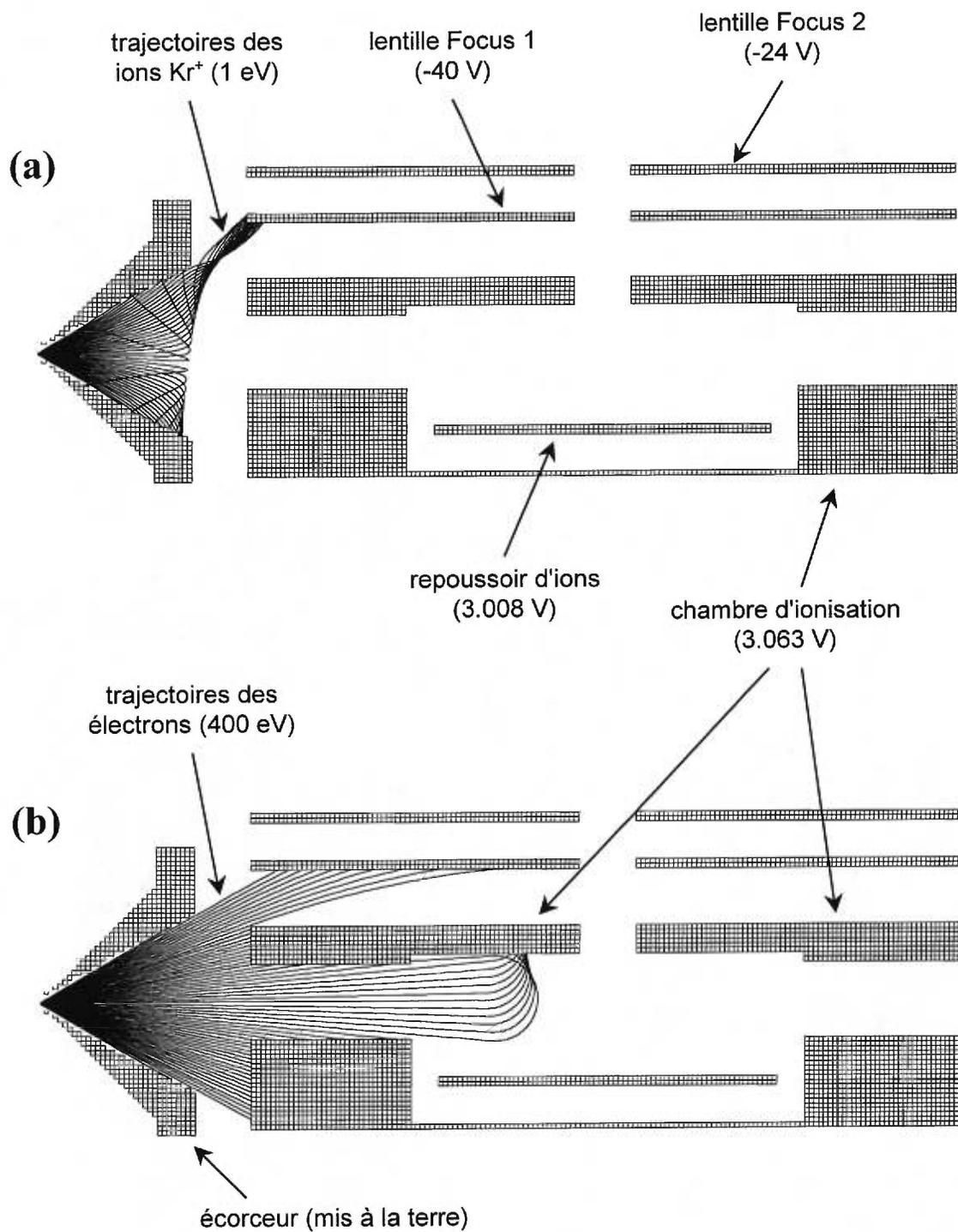


Figure 5.3 - Trajectoires des ions  $Kr^+$  (1 eV)(a) et des électrons rapides (400 eV)(b) provenant du canon MAB version I (spectromètre quadripolaire). (Les voltages appliqués sur les différentes pièces sont identiques sur les deux figures)

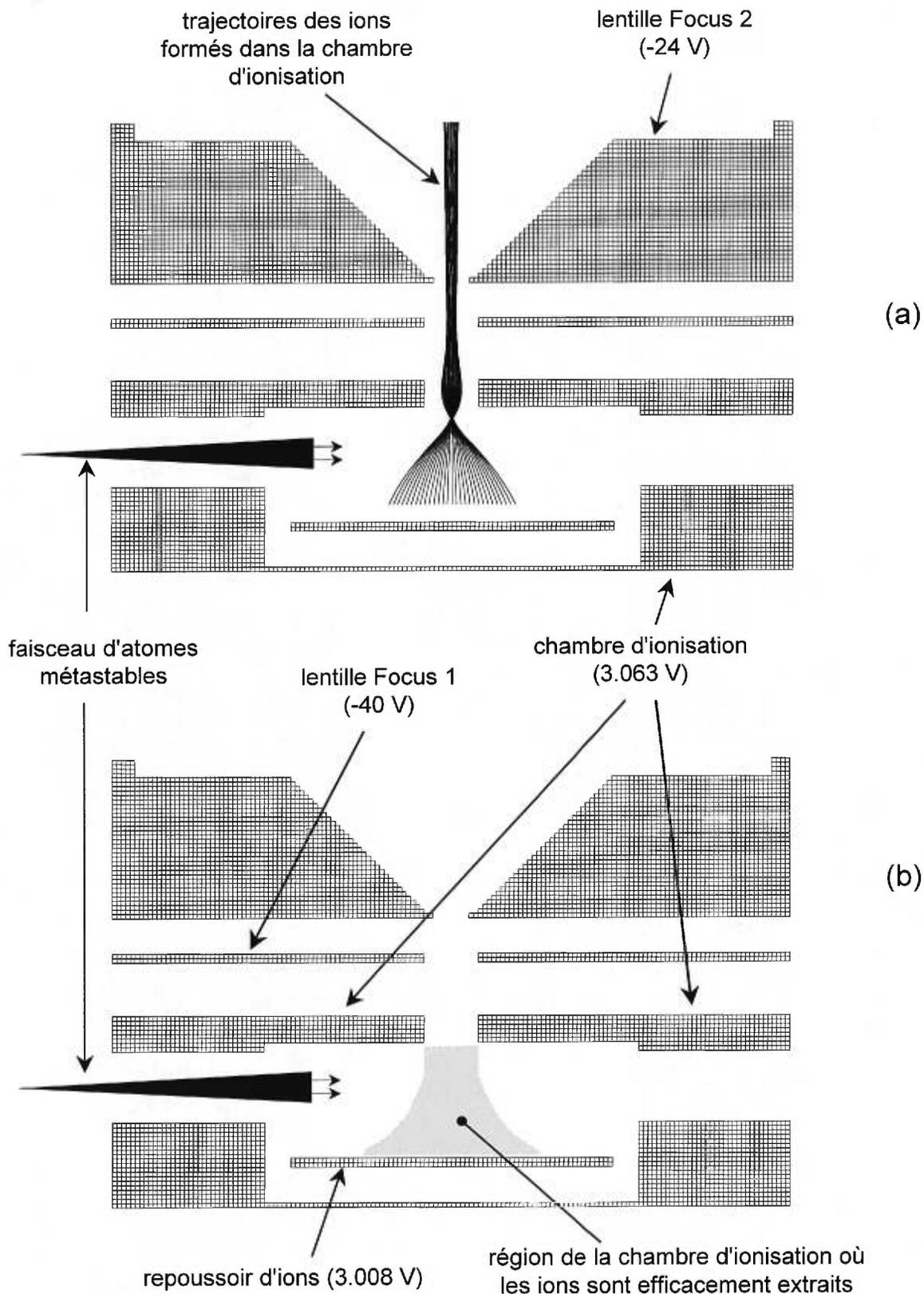


Figure 5.4 - Exemple de simulation de trajectoires d'ions formés dans la chambre d'ionisation (a) et région où les ions sont efficacement extraits vers l'analyseur de masse (b) pour la source d'ionisation MAB version I. (Les voltages appliqués sur les différentes pièces sont identiques sur les deux figures)

d'extraction qui est présentée à la Figure 5.4b. Les résultats montrent que les ions efficacement extraits sont localisés dans la région à proximité de l'axe de sortie des ions vers l'analyseur. Évidemment, la focalisation des ions est d'autant supérieure que ceux-ci sont formés à proximité du centre de cet axe. La participation à l'ionisation des électrons provenant du canon MAB est donc négligeable puisque si l'on superpose la Figure 5.3b sur la Figure 5.4b, le recouvrement des trajectoires d'électron et de la surface d'extraction des ions analytes est nul.

Les simulations présentées à la Figure 5.4 suggère aussi que l'orientation du faisceau d'atomes métastables doit être dans l'axe de sortie des ions pour obtenir le maximum de sensibilité. Cette orientation axiale du canon MAB version I sur l'instrument quadripolaire était mécaniquement difficile à réaliser. Elle a cependant été réalisée sur l'instrument à secteur magnétique. Cette modification a permis d'augmenter significativement la sensibilité (voir section 5.2.2).

Avec la source MAB version II, les particules chargées sont éliminées à l'aide d'un amalgame de diaphragme et de cylindre (voir Figure 5.2). La majorité des expériences portant sur l'optimisation du déflecteur ont été réalisées avec une configuration de la source MAB légèrement différente de celle présentée à la Figure 5.2. Le déflecteur constituait une pièce différente du repousseur d'ions. Ces deux pièces étaient séparées par des céramiques de 2mm et la différence de tension entre elles correspondait à la tension appliquée sur le déflecteur.

La tension de ce déflecteur de particules chargées peut varier de 0 à  $-700$  V par rapport au voltage de l'anode sans que l'extraction des ions analytes n'en soit trop affectée. Par contre, à partir de tensions inférieures à  $-700$  V, l'intensité des ions analytes commence à décroître jusqu'à atteindre une perte de plus de 30% à une tension de  $-1250$  V. Par conséquent, la tension du déflecteur est normalement entre  $-500$  et  $-700$  V, ce qui est amplement suffisant pour éliminer la majorité des espèces chargées puisque l'intensité des signaux engendrés par ces espèces varie très peu lorsque cette tension est varié de

–400 à –1250 V. Cette observation est présentée à la Figure 5.5 qui présente le signal  $Kr^+$  en fonction de la tension appliquée sur le déflecteur.

Malgré l'efficacité du déflecteur pour dévier la majorité des particules chargées (Figure 5.5), des ions du gaz de décharge sont toujours présents dans la chambre d'ionisation. Le Tableau 5.1 présente l'intensité de ces ions par rapport au bruit de fond pour les différents gaz qui peuvent être utilisés pour former des particules métastables. Dans le cadre de ce projet, le bruit de fond a été défini par la hauteur moyenne du signal mesuré sur l'oscilloscope du spectromètre de masse à proximité de l'ion d'intérêt mais dans une région qui ne correspond à aucun signal ionique distinguable. Ces résultats suggèrent qu'il y a une quantité appréciable de ces ions dans la chambre d'ionisation et que d'autres processus que l'ionisation Penning tels l'échange de charge ou l'ionisation par électrons peuvent se produire simultanément. Cependant, les différentes analyses de composés modèles effectuées au cours de ce projet pour démontrer la sélectivité de fragmentation et d'ionisation de la source MAB prouvent que l'ionisation Penning est le seul processus prépondérant. Ces analyses seront présentées au chapitre 6 (section 6.1, 6.3.1 et 6.4).

Des simulations de trajectoires d'électrons et d'ions ont toutefois été effectuées pour connaître la provenance de ces ions caractéristiques du gaz de décharge. La Figure 5.6 présente les trajectoires d'électrons possibles avec une tension de –600 V appliquée au déflecteur par rapport au voltage de l'anode. La première simulation montre la trajectoire des électrons qui sont expulsés de la cathode (Figure 5.6a). Évidemment, les électrons se dirigent tous vers l'anode. Il est d'ailleurs possible de voir physiquement la décharge luminescente se diriger vers l'anode lorsque la source MAB est en fonction. Des électrons secondaires sont probablement émis de la surface de l'anode suite aux collisions des électrons provenant de la cathode, mais ces électrons ne possèdent

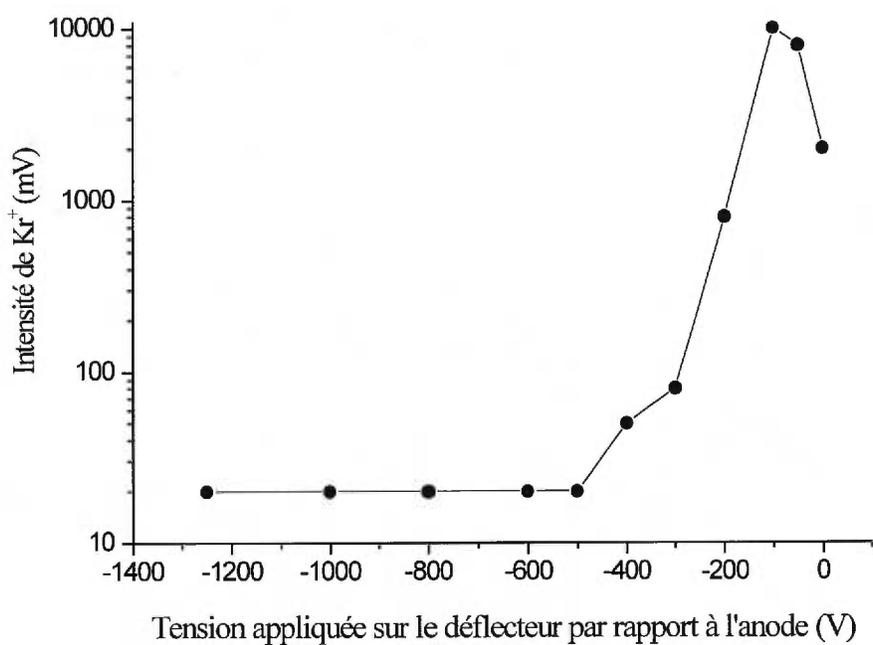


Figure 5. 5 - Effet de la tension appliquée sur le déflecteur par rapport à l'anode sur l'intensité des ions  $Kr^+$  provenant du canon MAB.

Tableau 5. 1 - Rapport signal sur bruit (S/N) des ions du gaz de décharge extraits de la chambre d'ionisation pour les différents gaz utilisables avec la source MAB.

	$Xe^+$	$Kr^+$	$Ar^+$	$Ne^+$	$He^+$	$N_2^+$
Rapport S/N	66	56	75	249	280	2010

probablement pas suffisamment d'énergie pour contrer la différence de potentiel entre l'anode et le déflecteur. La seconde simulation (Figure 5.6b) montre d'ailleurs que des électrons qui sortent de l'orifice de l'opercule avec une énergie de 400 eV sont déviés avant leur arrivée au déflecteur.

Pour leur part, les ions positifs de la décharge,  $Kr^+$  pour cet exemple, provenant de l'opercule sont aussitôt attirés par la cathode qui est négative par rapport à l'anode (Figure 5.7a). Ces ions peuvent toutefois être formés suite à l'ionisation par des électrons dans la région entre l'orifice de l'opercule et le déflecteur. La Figure 5.7b présente les trajectoires des ions formés dans l'axe du faisceau de particules métastables entre l'orifice et le déflecteur. Selon cette simulation, ces ions ne peuvent pas atteindre la chambre d'ionisation.

En somme, ces simulations de trajectoires d'ions et d'électrons démontrent que la présence d'ions caractéristiques du gaz de décharge utilisé n'est pas expliquée par les particules chargées produites par la décharge du canon MAB, du moins pour la source MAB version II puisque les électrons pénètrent quelque peu dans la chambre d'ionisation avec la version I (voir Figure 5.3b). Cependant, il ne faut pas oublier que le logiciel Simion est un outil qui fournit qu'un aperçu des trajectoires que les particules chargées vont adopter. Ce logiciel ne tient pas compte de la dynamique des fluides et des effets d'espace de charges.

D'ailleurs, selon Siska [7], en plus des particules métastables, ce type de source de particules métastables produit une petite fraction de photons, des états Rydberg et inévitablement un faible flux d'ions et d'électrons qui passent au travers des champs conçus pour les éliminer. Il est vrai que les électrons rapides qui voyagent au centre des équipotentiels générés par le champ du déflecteur ont des chances de le traverser, mais les états Rydberg et les ions ont peu de chance d'y parvenir. En effet, les états Rydberg

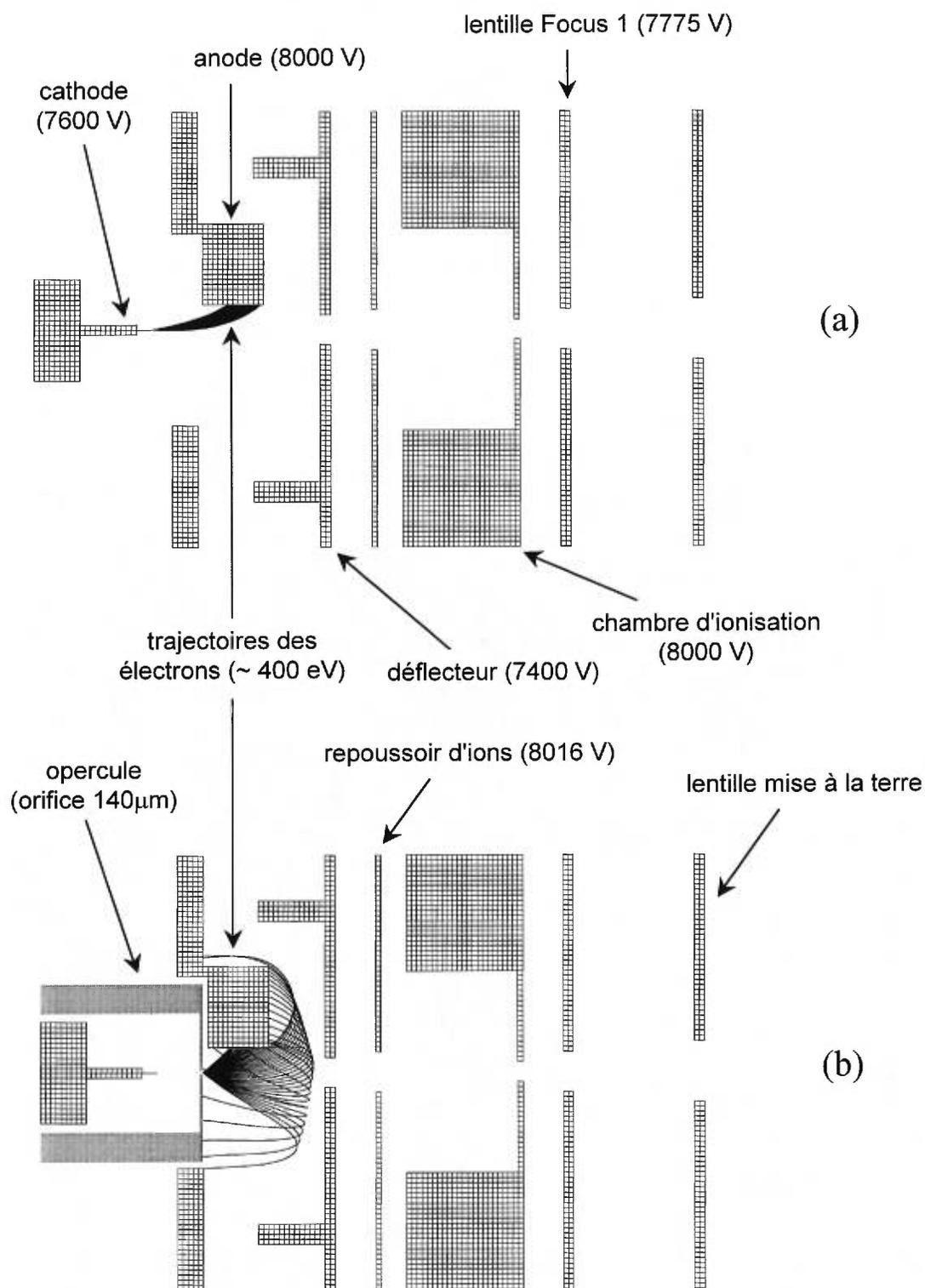


Figure 5.6 - Trajectoires des électrons rapides (~ 400 eV) provenant de la cathode (a) et de l'orifice de l'opercule (b) (source MAB version II, spectromètre à secteur magnétique). (Les voltages appliqués sur les différentes pièces sont identiques sur les deux figures)

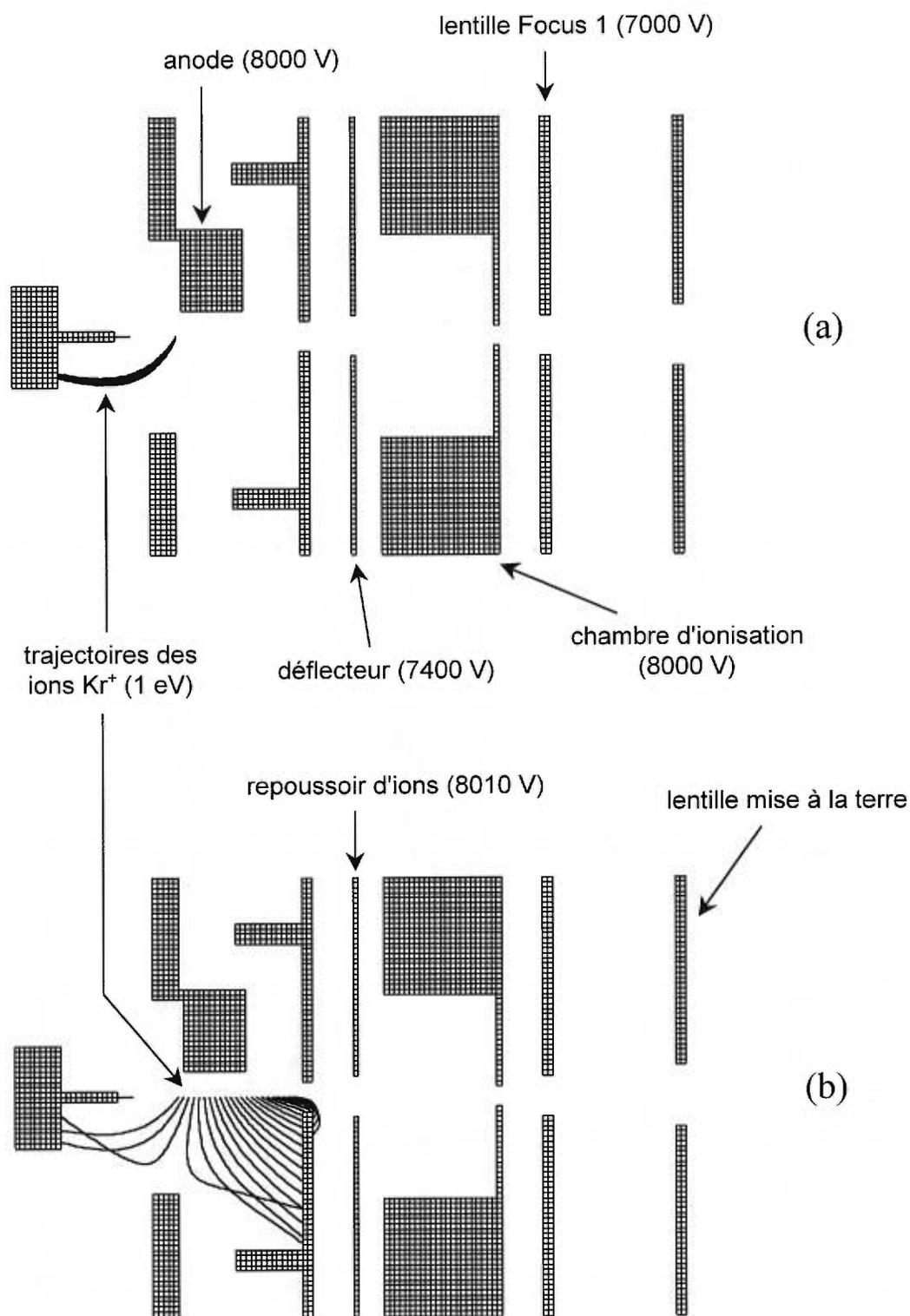


Figure 5.7 - Trajectoires des ions  $Kr^+$  (1 eV) provenant de l'orifice de l'opercule (a) et formés par ionisation électronique entre l'orifice et le déflecteur (b) (source MAB version II, spectromètre à secteur magnétique). (Les voltages appliqués sur les différentes pièces sont identiques sur les deux figures)

sont très facilement ionisés à l'aide de faibles champs électrostatiques et ces particules auraient un champ de 600 V à traverser avant d'entrer dans la chambre d'ionisation. En ce qui concerne les ions, l'analyse du bruit chimique généré par la source MAB indiquent qu'il est peu probable que les ions formés dans la région de la décharge parviennent à la chambre d'ionisation. Cette hypothèse est expliquée dans le paragraphe suivant.

Avec tous les gaz utilisés, excepté le xénon, il y a toujours un faible signal ionique au rapport  $m/z$  30. Comme ce signal est présent même lorsque la chambre d'ionisation est exempte de tout analyte ou impureté, il ne peut s'agir que de  $\text{NO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6^+$  ou  $\text{H}_2\text{CO}^+$  provenant d'impuretés présentes dans les cylindres de tous les gaz ou du gaz résiduel présent dans le spectromètre de masse.  $\text{C}_2\text{H}_6^+$  ou  $\text{H}_2\text{CO}^+$  peuvent être éliminés puisque leurs énergies d'ionisation [129] sont supérieures aux deux états métastables du krypton (9.92 et 10.56 eV) et que ce bruit est présent avec MAB  $\text{Kr}^m$ . Ce bruit correspond donc à  $\text{NO}^+$  qui possède une énergie d'ionisation de 9.3 eV [129,130], ce qui est inférieure aux états métastables du krypton. L'ionisation de NO par  $\text{Kr}^m$  et  $\text{Ar}^m$  a d'ailleurs été observée auparavant [79]. Le radical  $\text{NO}^\cdot$  est probablement formé par réaction radicalaire entre les atomes d'azote et d'oxygène dans la décharge électrique du canon MAB. Ces atomes proviendraient de la dissociation des molécules  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  qui sont toujours présentes dans les spectromètres de masse. Le fait que cet ion soit absent lorsqu'on utilise MAB  $\text{Xe}^m$  indique qu'il est formé dans la chambre d'ionisation par ionisation Penning avec les autres particules métastables. En effet, cet ion ne peut être formé dans la chambre d'ionisation avec MAB  $\text{Xe}^m$  puisque son énergie d'ionisation (9.3 eV) est supérieure à l'état métastable principal du xénon (8.32 eV).

La présence d'ions caractéristiques du gaz de décharge utilisé est donc possiblement causée par l'ionisation électronique de ce gaz au sein de la chambre d'ionisation. Ces électrons peuvent potentiellement provenir de deux sources. La première a été mentionnée auparavant : les électrons rapides qui voyagent au centre des équipotentiels générés par le champ du déflecteur ont des chances de parvenir à la chambre d'ionisation. La seconde pourrait provenir d'électrons secondaires éjectés suite aux

collisions des particules métastables sur les parois de la chambre d'ionisation. Ce mécanisme, bien connu, est d'ailleurs utilisé pour mesurer le flux d'atomes métastables générés par différents types de source [60,131-134]. Ces électrons seraient, par la suite, accélérés par les différents champs électrostatiques présents dans la chambre d'ionisation atteignant ainsi une énergie suffisante pour ioniser le gaz utilisé pour la décharge électrique. Une autre explication qui peut expliquer la présence de ces ions est l'autoionisation des particules métastables dans le champ d'accélération du spectromètre de masse. Mason et al. ont observés ce phénomène avec les atomes métastables de l'argon [135].

Des simulations ont aussi été effectuées avec la source MAB version II pour voir l'effet du déflecteur sur l'extraction des ions analytes produits dans la chambre d'ionisation. Cette première simulation a tout d'abord été réalisée avec la géométrie où le déflecteur était une pièce distincte du repousseur d'ions. Des voltages d'opération typiques ont été appliqués sur les différentes parties de la source et du système d'extraction des ions. La Figure 5.8a montre un exemple des trajectoires des ions formés sur un axe perpendiculaire à la sortie des ions. Cette simulation montre que les ions formés dans cette région sont extraits et focalisés vers l'analyseur de masse. De la même façon qu'avec la source MAB version I, des simulations sur toute la surface de la chambre d'ionisation ont aussi été effectuées avec la version II pour connaître la région où les ions sont efficacement extraits. La Figure 5.8b montre que les ions efficacement extraits de la chambre d'ionisation sont localisés à proximité de la fente de sortie des ions. En théorie, les ions formés dans la chambre d'ionisation près de l'axe de sortie des ions devraient tous être extraits. Cependant, la simulation montre que les ions formés entre le repoussoir d'ions et le centre de la chambre d'ionisation ne sont pas extraits (voir Figure 5.8b). Ce résultat s'explique du fait de la pénétration de champ du déflecteur dans la chambre d'ionisation. Ce phénomène est clairement illustré à la Figure 5.9, qui montre les différentes lignes de champ dans la source MAB. Il est

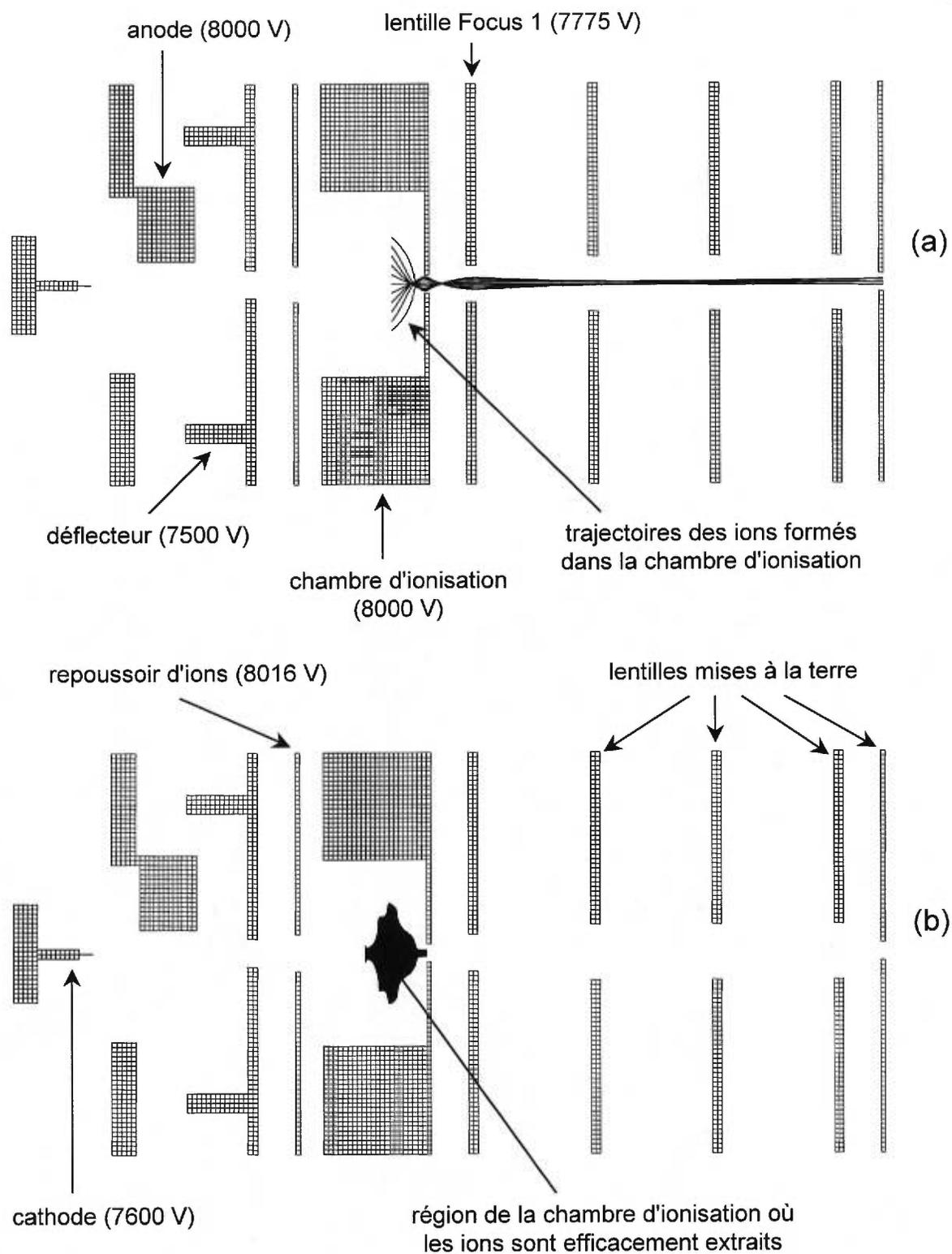


Figure 5.8 - Exemple de simulation de trajectoires d'ions formés dans la chambre d'ionisation (a) et région où les ions sont efficacement extraits vers l'analyseur de masse (b) pour la source d'ionisation MAB version II. (Les voltages appliqués sur les différentes pièces sont identiques sur les deux figures)

évident que le champ généré par le déflecteur influence grandement les champs générés par le repoussoir d'ions et la lentille d'extraction Focus 1 (Figure 5.9a). Si le voltage du déflecteur est fixé à la même valeur que celui du repoussoir d'ions, la distribution des lignes de champ est idéale pour extraire un maximum d'ions analytes de la chambre d'ionisation (Figure 5.9b). Par contre, si le voltage du déflecteur était fixé à la même valeur que celle du repoussoir d'ions, les particules chargées produites par la décharge ne seraient pas éliminées et participeraient à l'ionisation.

Des essais ont donc été effectués pour masquer le champ généré par le déflecteur. En premier lieu, une grille métallique a été fixée sur l'ouverture du repoussoir d'ions. Cette solution était idéale en théorie, mais la sensibilité de la source MAB était inférieure suite à cette modification. Cette grille devait probablement désactiver une quantité importante de particules métastables. En second lieu, une lentille supplémentaire, référencée au même voltage que le repoussoir d'ions, a été insérée entre le repoussoir d'ions et le déflecteur. Cette seconde modification permettait de rétablir une distribution idéale des lignes de champ dans la source telle que présentée à la Figure 5.9b. Cependant, cette solution n'a pas permis d'augmenter de façon significative la sensibilité de la source MAB. L'explication probable réside dans le fait qu'il a fallu reculer le canon MAB de 2.7 mm pour insérer cette lentille, ce qui réduisait l'angle solide du faisceau et par conséquent, diminuait la quantité de particules métastables parvenant à la chambre d'ionisation.

Une autre solution plus élégante a été de fixer le voltage du déflecteur à la même valeur que celle du repoussoir d'ions et de faire varier la référence de la décharge pour appliquer une différence de voltage entre l'anode et le déflecteur. La Figure 5.10a présente les lignes de champ avec l'utilisation de ces coordonnées. Cette simulation est encourageante puisqu'il n'y a aucune pénétration de champ indésirable dans la chambre d'ionisation et la distribution des lignes de champ est idéale pour l'extraction des ions analytes. Cette modification a permis d'augmenter la sensibilité de 20 %.

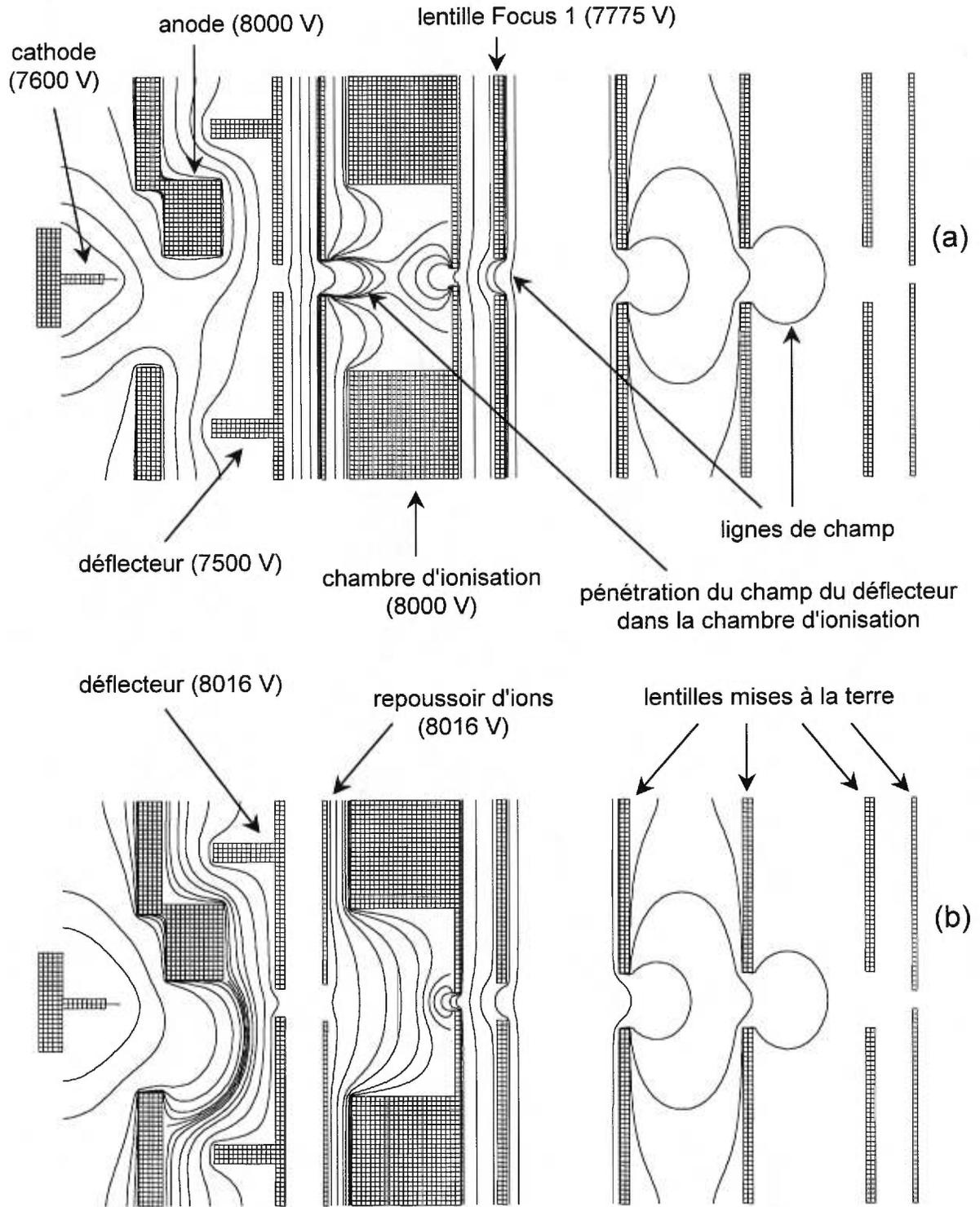


Figure 5.9 - Lignes de champs de la source MAB version II avec des voltages de 7500V (a) et 8016V appliqués sur le déflecteur de particules chargées (b).

(Les voltages appliqués sur les différentes pièces sont identiques sur les deux figures)

De façon similaire, une modification encore plus intéressante était de jumeler le déflecteur et le repoussoir d'ions. De cette façon, la distance entre le canon MAB et la chambre d'ionisation serait minimale. Une simulation des lignes de champ a été réalisée pour s'assurer que le champ généré par l'anode, qui serait à un voltage de 8500 V, ne pénètre pas dans la chambre d'ionisation. Cette simulation est présentée à la Figure 5.10b. Une légère pénétration de champ de l'anode est observée, mais cette pénétration ne fait qu'ajouter un voltage positif sur celui du repoussoir d'ions. En diminuant le voltage du repoussoir d'ions, il est possible de corriger cette pénétration et d'extraire un maximum d'ions analytes. Cette modification a permis d'augmenter la sensibilité de la source MAB par un facteur de 2 par rapport à la configuration où le déflecteur constituait une pièce distincte du repoussoir d'ions.

En somme, toutes ces simulations et modifications ont permis de constater qu'il y a sûrement des améliorations possibles au niveau de la géométrie de la chambre d'ionisation. En effet, contrairement à la source EI, où les ions sont formés directement devant la fente de sortie, avec la source MAB, les ions sont formés sur tout le long de l'axe de sortie des ions. Il doit donc être possible de diriger tous les ions formés dans la chambre d'ionisation vers la fente de sortie en utilisant une géométrie de chambre différente de celle présentement utilisée. La source d'ionisation MAB dans sa version présente laisse donc place à l'amélioration.

#### **5.2.4. Optimisation de la forme et de la nature des électrodes**

L'optimisation de la forme et de la nature des électrodes a été effectuée sur l'instrument quadripolaire avec la source MAB version I. Les deux premiers paramètres mécaniques qui ont été améliorés au niveau des électrodes sont la géométrie de la cathode ainsi que la nature du matériau qui la compose. La première cathode utilisée était composée d'assemblage de six pointes en tungstène (multipointes). Cette géométrie avait le désavantage d'être très difficile à usiner. De plus, le tungstène n'est pas reconnu pour

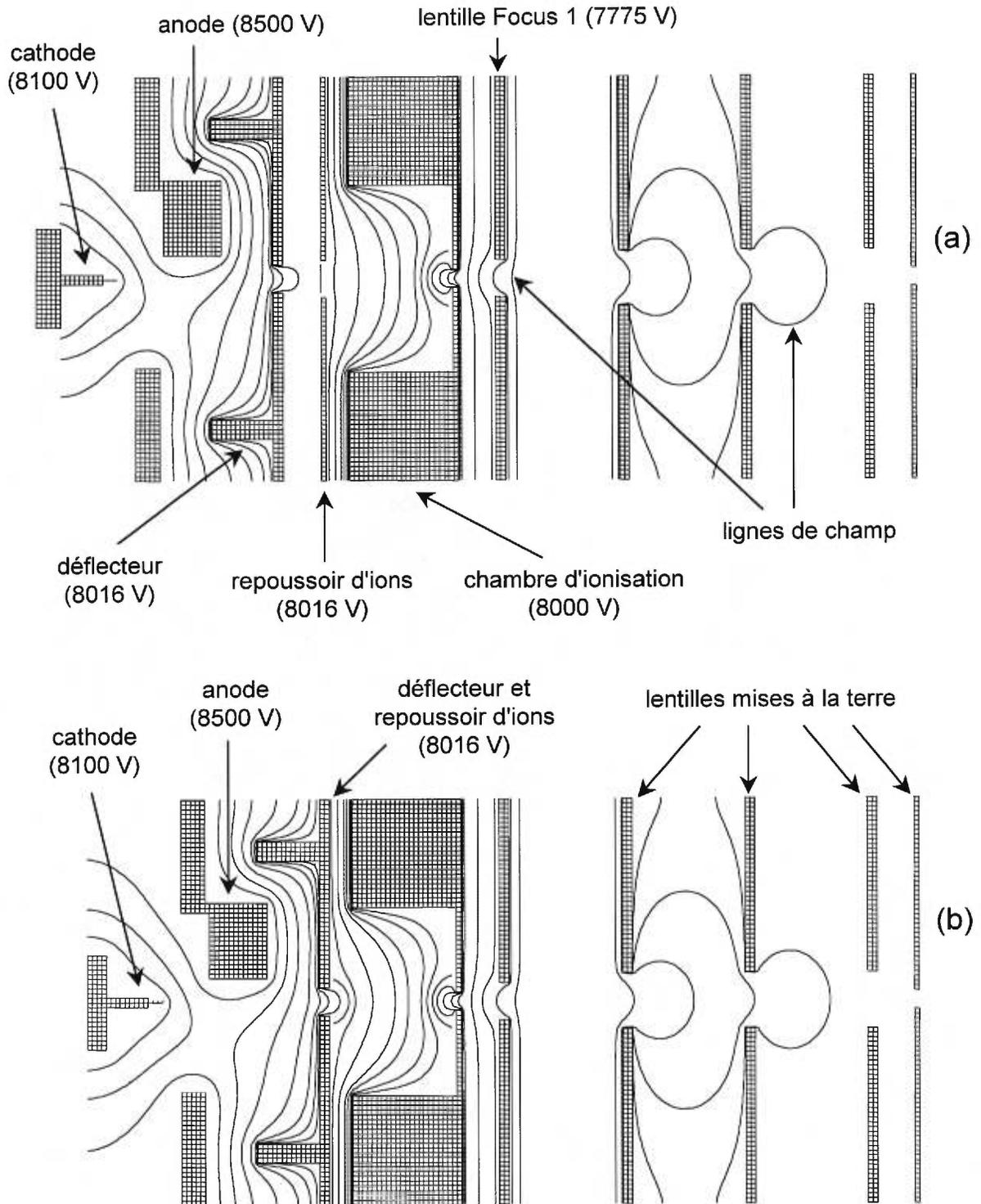


Figure 5.10 - Lignes de champs de la source MAB version II avec le déflecteur référencé au même voltage que le repoussoir d'ions (a) et, lignes de champ de la source MAB version II où le déflecteur est jumelé au repoussoir d'ions (b).

(Les voltages appliqués sur les différentes pièces sont identiques sur les deux figures)

être un bon émetteur d'électrons, qualité nécessaire pour favoriser l'ignition d'une décharge électrique et la production d'électrons au sein de la décharge. Cette qualité augmente la production de particules métastables puisqu'elles sont d'ailleurs générées à l'aide d'électrons et d'atomes neutres (voir section 3.2). Nous avons donc usiné deux cathodes constituées d'une pointe unique mais composées de deux matériaux différents : l'acier inoxydable et le cuivre. L'acier inoxydable est un matériau intéressant vu sa robustesse mécanique et sa durabilité électrique. D'autre part, le cuivre est un très bon émetteur d'électrons. Les intensités d'un ion typique obtenues avec les trois types de cathodes ont été comparées et les résultats sont présentés dans le Tableau 5.2. Selon ces résultats, il est clair que la pointe unique en cuivre est supérieure aux deux autres types de pointes en terme de sensibilité.

En terme de robustesse, la source MAB munie de la pointe en cuivre peut fonctionner plus de 100 heures sans requérir d'entretien. La cathode constituée d'une pointe unique en cuivre a donc été adoptée pour la source MAB.

*Tableau 5. 2 - Effet de la géométrie et du matériau de la cathode sur la sensibilité obtenue avec la source MAB*

	multipointe en tungstène	pointe unique en acier inoxydable	pointe unique en cuivre
Intensité (U.A.)	1125	1150	4225

La forme de l'anode a été le sujet de plusieurs modifications. Les formes suivantes ont toutes été évaluées : un écorceur, une pointe, quatre pointes en forme de croix, une plaque, un cylindre, un demi-cylindre, un anneau et un demi-anneau. De toutes ces formes, seuls l'écorceur et la plaque procurent une décharge stable. Le diamètre de l'ouverture au centre de l'écorceur a été varié de façon à augmenter la sensibilité. Le diamètre idéale est de 500 à 600  $\mu\text{m}$ . À des valeurs supérieures, la stabilité de la décharge diminue et la quantité d'ions caractéristiques du gaz de décharge dans la

chambre d'ionisation augmente. Une nette augmentation de la sensibilité est par ailleurs observée lorsque l'écorceur est substitué par une plaque positionnée tout près de l'orifice et hors axe par rapport au faisceau de gaz (Figure 5.2). Cette modification a augmenté la sensibilité de la source MAB par un facteur de 5 par rapport à la configuration utilisant un écorceur. Seul l'acier inoxydable a été utilisé pour usiner les différentes formes d'anode puisque son rôle est moins important que celui de la cathode pour la formation de particules métastables. De plus, ce matériau est durable et peu coûteux.

Le diamètre de l'ouverture dans le déflecteur a aussi été optimisé pour augmenter la sensibilité de la source MAB. Le diamètre idéale est de 1.2 mm. De façon similaire à l'optimisation de l'ouverture au centre de l'écorceur, la quantité d'ions caractéristiques du gaz de décharge dans la chambre d'ionisation augmente à des valeurs supérieures.

#### **5.2.5. Optimisation du diamètre de l'orifice et de la nature du matériau qui compose l'opercule**

Le diamètre de l'orifice entre la cathode et l'anode a été varié de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . Entre 100 et 130  $\mu\text{m}$ , seules les décharges de xénon de krypton peuvent être facilement amorcées, néanmoins, l'orifice s'obstrue rapidement. À l'opposé, ces décharges sont difficiles à amorcer pour des diamètres entre 170 et 200  $\mu\text{m}$ . Ce dernier domaine de diamètre requiert de plus une capacité de pompage supérieure à  $320 \text{ Ls}^{-1}$  pour obtenir un vide adéquat ( $< 5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ ). Pour toutes ces raisons, le domaine entre 140 et 160  $\mu\text{m}$  est le plus viable et permet d'utiliser tous les gaz possibles. Par ailleurs, ce domaine de diamètre a peu d'influence sur la sensibilité de la source MAB puisque l'optimisation de la pression corrige les pertes de sensibilité observées d'un diamètre à l'autre.

Le premier matériau utilisé pour l'opercule était le nitrure de bore pour ses qualités d'usinage. Le temps de vie de l'opercule avec ce matériau est estimé à 110 heures, ce qui est relativement court. Pour pallier à ce problème, le Lava (grade A) a été évalué

comme matériau de remplacement. Il possède l'avantage d'être très facile à usiner et de se cristalliser en céramique après cuisson à 1100°C pour 1 heures. Son temps de vie est évalué à plus de 400 heures. Les qualités du Lava en fait donc un matériau idéal pour l'opercule.

#### **5.2.6. Optimisation de la distance entre les électrodes**

Les distances axiales cathode-orifice et orifice-écorceur (Figure 5.1) ont été optimisées de façon à augmenter la sensibilité de la source MAB version I. Un prototype spécial a été conçu et usiné de façon à pouvoir varier ces deux paramètres en fonctionnement (Figure 5.11). Cette Figure présente les deux positions extrêmes (cathode-orifice et orifice-anode) que peut adopter ce prototype. Les Figures 5.12, 5.13 et 5.14 présentent l'intensité relative d'un composé modèle, le benzène, en fonction de la distance orifice-écorceur (5.12a, 5.13a et 5.14a) et cathode-orifice (5.12b, 5.13b et 5.14b). L'intensité absolue n'a pas été utilisée puisque qu'elle correspond à des unités arbitraires. De plus, les conditions d'opération n'étaient pas nécessairement les mêmes d'une optimisation à l'autre. Les résultats présentés ont été obtenus avec la décharge de krypton, d'hélium et d'argon, respectivement. Selon ces résultats, la distance orifice-écorceur optimale est de 4 mm alors que la distance cathode-orifice a peu d'effet sur la sensibilité de la source MAB. Puisque les résultats obtenus avec ces gaz sont très similaires, l'optimisation de ces paramètres avec les autres gaz n'a pas été jugée nécessaire.

Pour la source MAB version II, seule la distance entre l'orifice et la plaque de l'anode a été optimisée puisque la distance cathode-orifice n'avait pratiquement aucun effet sur la sensibilité avec la source MAB version I. Les résultats de l'optimisation de la distance radiale orifice-anode sont présentés dans le Tableau 5.3. L'acétone a été utilisée comme composé modèle pour cette optimisation. Selon ces résultats, ce paramètre n'a aucun effet sur la sensibilité de la source MAB version II. La seule différence observée est que la stabilité de la décharge ainsi que la facilité de l'amorçage diminuaient lorsque

cette distance était augmentée. Ces dernières observations étaient encore plus marquées lorsque la distance axiale orifice-anode était augmentée. La distance radiale orifice-anode a donc été fixée dans le domaine 0.45-0.70 mm.

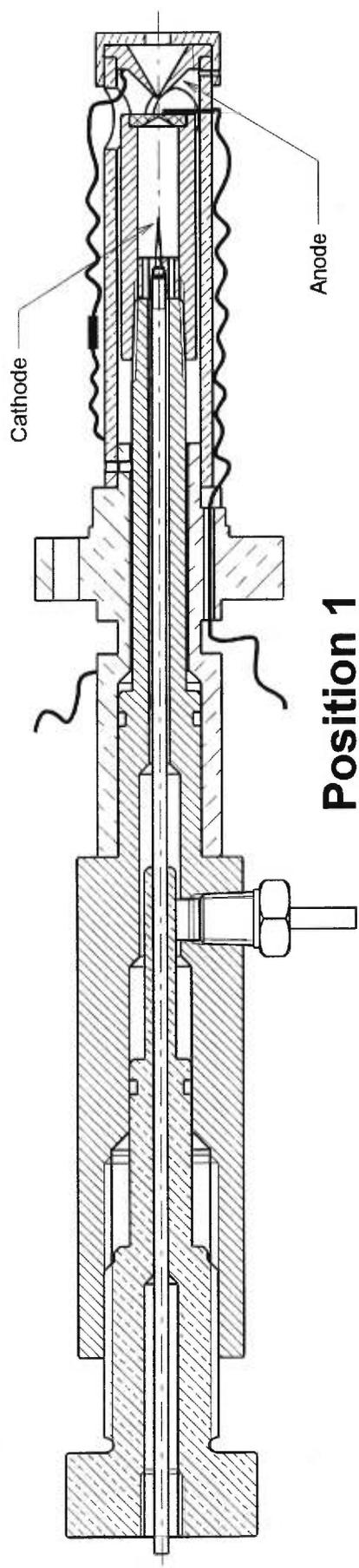
*Tableau 5. 3 - Optimisation de la distance entre la plaque de l'anode et l'orifice de l'opercule pour la source MAB version II.*

Distance radiale anode-orifice (mm)	Intensité du signal (mV)
0.45	170
0.70	170
1.25	170

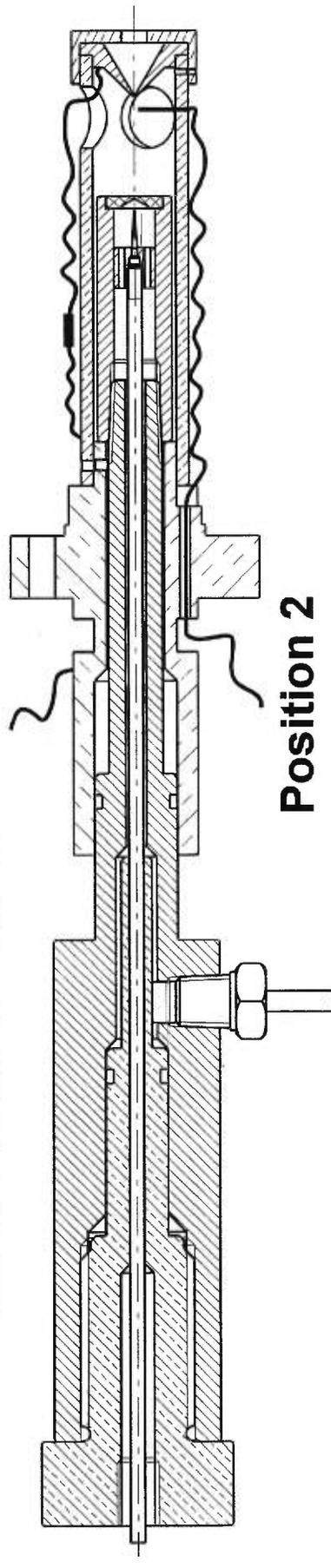
### 5.2.7. Optimisation de la pression dans le canon MAB

La pression de gaz dans le canon MAB influence la densité de particules métastables dans le faisceau et conséquemment la sensibilité obtenue avec la source d'ionisation MAB. L'optimisation de ce paramètre a été effectuée pour les deux versions de la source MAB. Bien que la version II soit plus performante en terme de sensibilité que la version I, l'optimisation de la pression de la version I est présentée puisqu'elle est toujours utilisée dans la plupart des travaux visant l'étude de l'ionisation Penning [6,11,113,136-140]. De plus, l'optimisation de la pression avec le xénon et le krypton n'a jamais été publiée pour ce type de source.

Les Figures 5.15 à 5.17 présentent l'optimisation de la pression dans le canon MAB pour la version I avec tous les gaz rares. Le signal ionique suivi correspond au courant ionique total d'un composé modèle, soit l'aniline ou le benzène. La Figure 5.15 présente la variation du signal à  $m/z$  78 (benzène) en fonction de la pression de krypton dans le canon MAB. L'optimisation a été effectuée avec deux opercules différents, dont l'un possède un orifice de 130  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure 5.15a) et l'autre de 150  $\mu\text{m}$  (Figure 5.15b). Ces deux graphiques démontrent que le diamètre de l'orifice influence la



**Position 1 : Cathode reculée au maximum  
Ecorceur avancé au maximum**



**Position 2 : Cathode avancée au maximum  
Ecorceur reculé au maximum**

*Figure 5. 11 - Schéma de la source d'ionisation MAB version I dont les distances cathode-orifice et orifice-anode sont variable (spectromètre quadripolaire).*

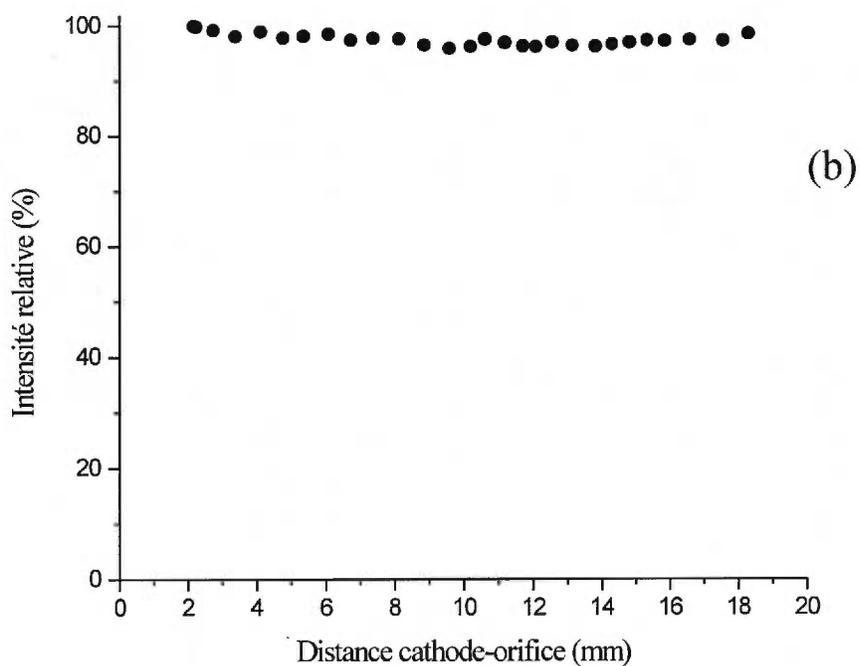
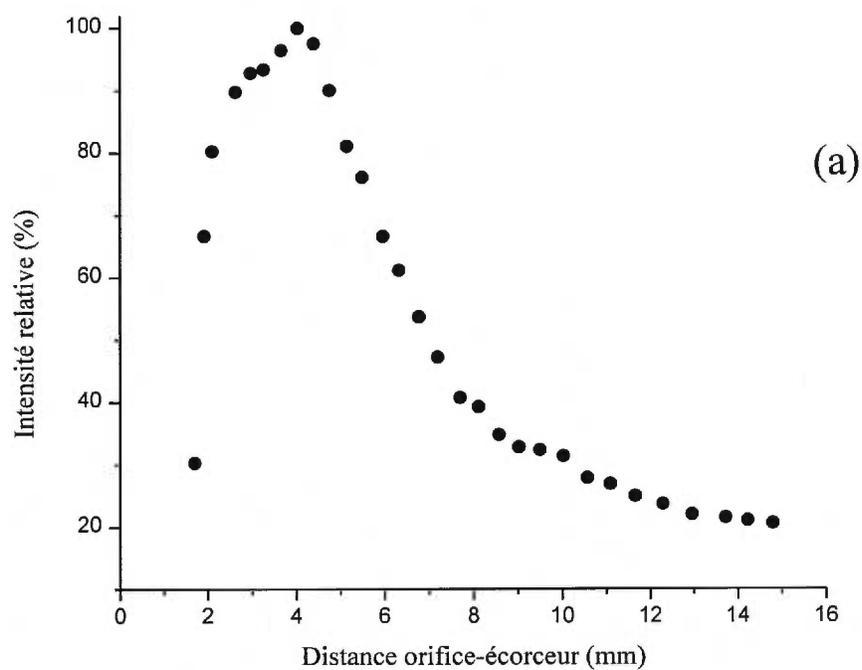


Figure 5. 12 - Optimisation de la distance orifice-écorceur (a) et cathode-orifice (b) pour la source MAB version I avec le krypton comme gaz de décharge. Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

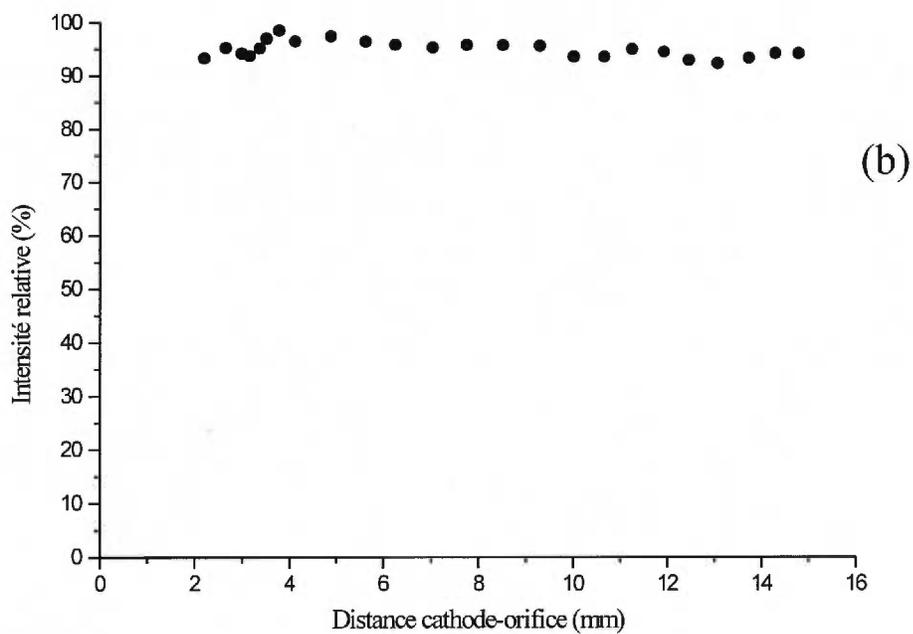
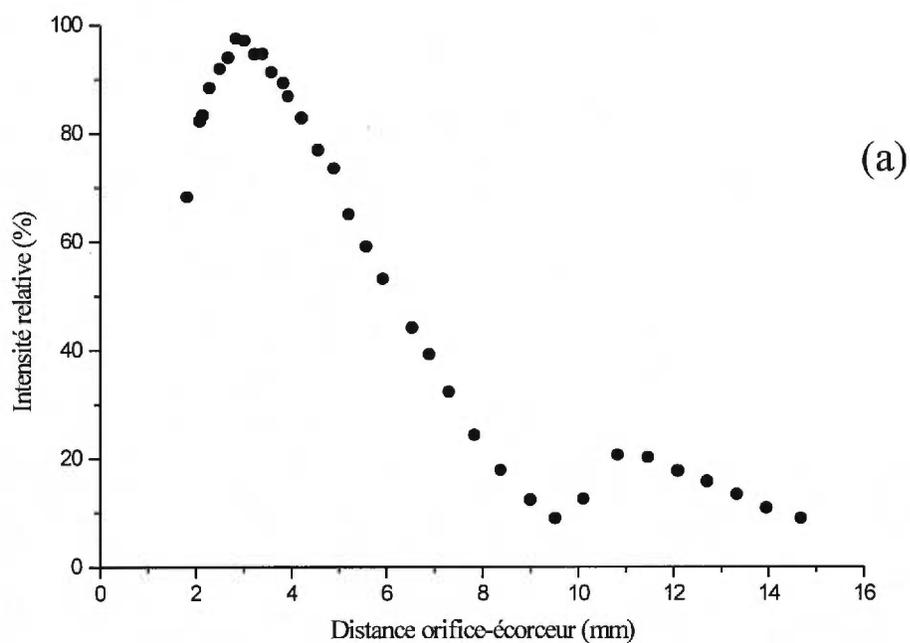


Figure 5. 13 - Optimisation de la distance orifice-écorceur (a) et cathode-orifice (b) pour la source MAB version I avec l'hélium comme gaz de décharge. Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

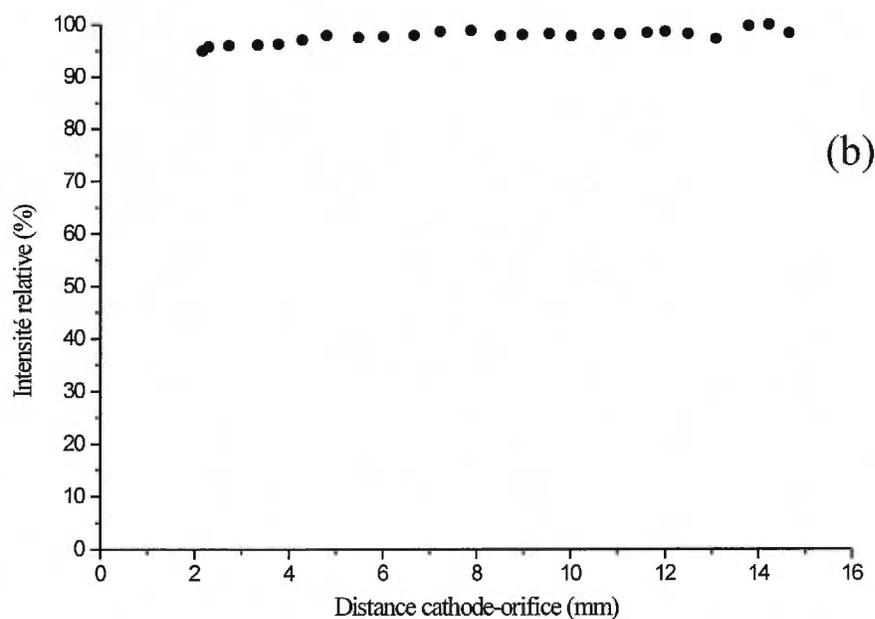
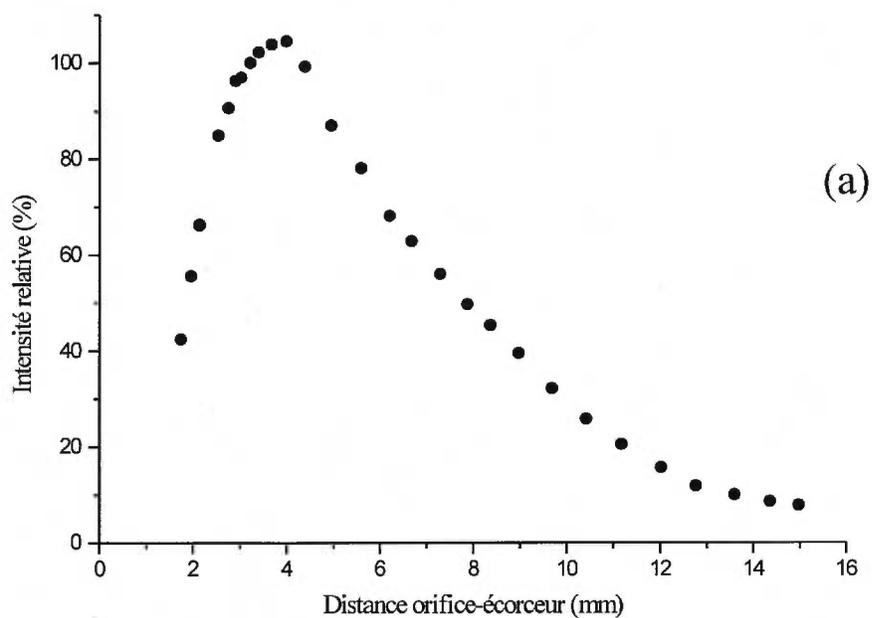


Figure 5. 14 - Optimisation de la distance orifice-écorceur (a) et cathode-orifice (b) pour la source MAB version I avec l'argon comme gaz de décharge. Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

pression optimale de travail, ce qui indique qu'une mise au point journalière de la pression est préférable pour obtenir le maximum de sensibilité.

L'optimisation de la pression avec les autres gaz s'est effectuée avec un diamètre d'orifice de 150  $\mu\text{m}$ . En somme, les résultats présentés aux Figures 5.15 à 5.17 nous indiquent que chaque gaz possède une pression optimale pour l'obtention d'une sensibilité maximale.

La forme des courbes d'optimisation de la pression peut être expliquée par plusieurs facteurs. En fait, la sensibilité, ou l'intensité du signal monitoré, est affectée par ; le degré d'excitation dans la décharge, la transmission des particules métastables au travers du gaz résiduel [120] et la transmission des ions analytes vers l'analyseur. Le degré d'excitation dépend de la densité d'électrons, de la distribution d'énergie des électrons et de la densité de gaz dans la décharge [120]. À basse pression, la thermalisation des électrons n'est pas suffisante pour déplacer le maximum de la distribution d'énergie des électrons à des valeurs favorables pour générer des particules métastables. À haute pression, la transmission des particules métastables vers la chambre d'ionisation [120] et la transmission des ions analytes vers l'analyseur est réduite par des collisions avec le gaz résiduel de la décharge. De plus, la destruction des particules métastables par collision à corps triples augmente avec la pression (voir équation 3.14). Puisqu'une augmentation de pression diminue le libre parcours moyen, la capacité de pompage du spectromètre de masse utilisé affecte la courbe de la sensibilité en fonction de la pression dans le canon MAB.

Pour ce type de source de production de particules métastables (canon MAB version I), la pression dans le canon avait déjà été optimisée pour quelques gaz par plusieurs auteurs [120,124,141]. Le tableau 5.4 présente les pressions optimales de chaque gaz rare obtenues à partir des Figure 5.15 à 5.17 et de certains auteurs ayant optimisé ce paramètre. Ces résultats montrent des écarts importants d'un auteur à l'autre, qui peuvent être expliqué par plusieurs paramètres tels le courant de décharge, le diamètre

de l'orifice dans l'opercule, la forme de cet orifice, le diamètre de l'ouverture dans l'écorceur, l'endroit où est effectué la mesure de la pression, le diamètre du tube d'arrivée de gaz, la vitesse de pompage, la distance inter-électrode, la nature du matériau composant la cathode et sa forme, etc.

Les différences de ces paramètres pour chaque auteur sont mises en évidence au Tableau 5.5, qui montre que, la comparaison des pressions optimales est difficile. Par conséquent, les résultats des Tableaux 5.4 et 5.5 confirment que l'optimisation de la pression doit être préférentiellement effectuée de façon journalière pour obtenir le maximum de sensibilité avec la source d'ionisation MAB puisque toute modification ou changement de pièce entraîne des variations au niveau de la dynamique de l'écoulement du gaz.

L'optimisation de la pression dans le canon MAB a aussi été effectuée pour la version II. Les Figures 5.18 à 5.20 présentent les résultats de cette optimisation pour chaque gaz rare et pour l'azote moléculaire. Une modification importante qui modifie les courbes de la sensibilité en fonction de la pression par rapport au canon MAB version I est la réduction de l'entrée du gaz de décharge. Cette modification a pour but d'éviter les retours d'arcs électriques via le tube d'arrivée du gaz. Il existe donc une restriction entre le capteur de pression et l'intérieur du canon MAB pour la version II.

L'optimisation de la pression est valable pour les conditions suivantes : une cathode constituée d'une pointe en cuivre (exempte de toute saleté), une distance pointe-orifice de 5mm, un diamètre d'orifice de 140  $\mu\text{m}$ , une distance orifice-anode de 0.7 mm, une distance orifice-défecteur de 12 mm et une ouverture de 1.2 mm de diamètre dans le déflecteur. Comme mentionné auparavant, toute modification de ces paramètres peut influencer les plages de pression optimales. Selon les Figures 5.18 à 5.20, la sensibilité de la source MAB version II est moins affectée par la pression comparativement à la version I. Cette différence est probablement due aux configurations différentes de

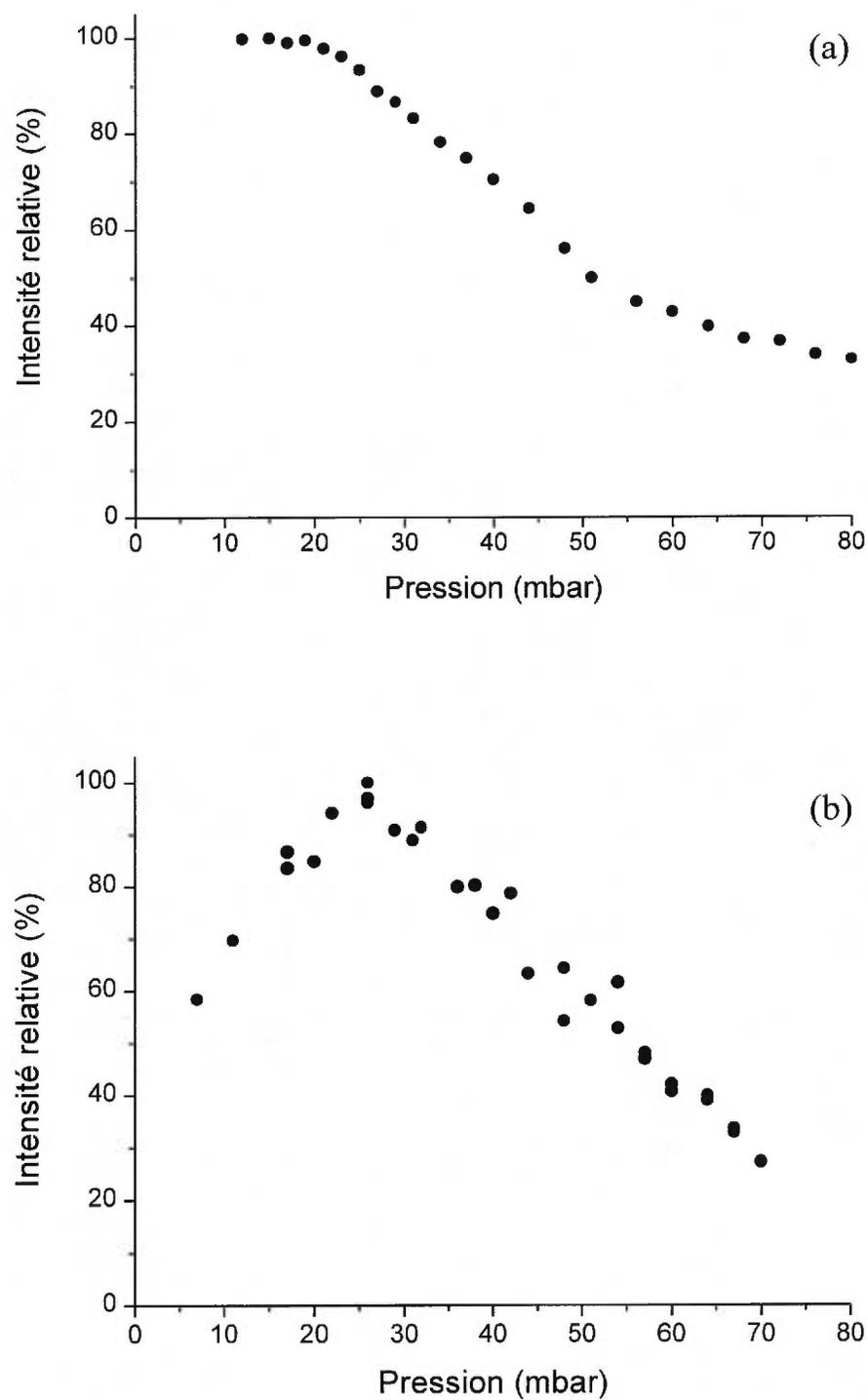


Figure 5.15 - Optimisation de la pression dans le canon MAB version I avec la décharge de krypton et deux diamètres d'orifice différents : 130  $\mu\text{m}$  (a) et 150  $\mu\text{m}$  (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

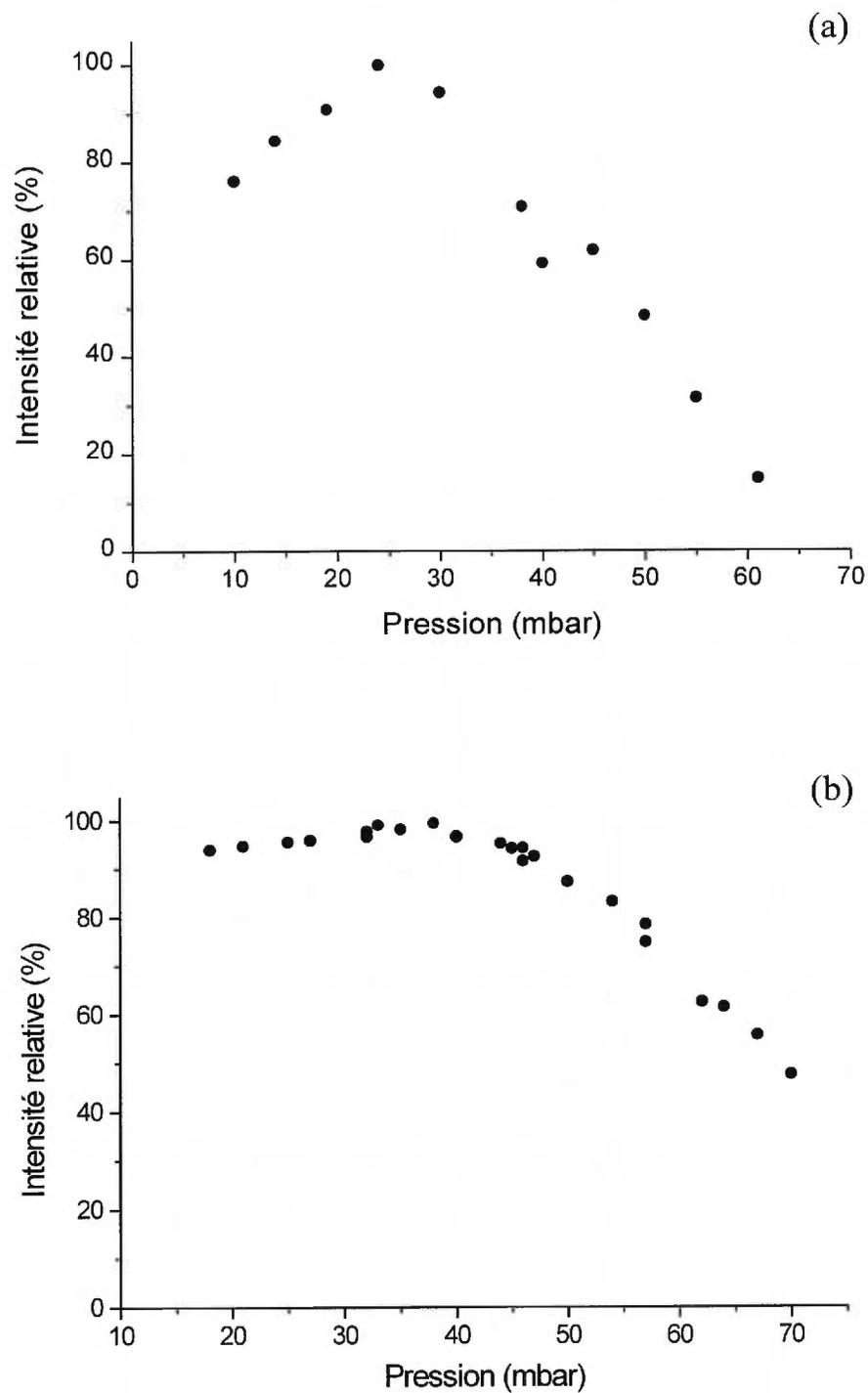


Figure 5. 16 - Optimisation de la pression dans le canon MAB version I avec un diamètre d'orifice de  $150\ \mu\text{m}$  pour les décharges de xénon (a) et d'argon (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

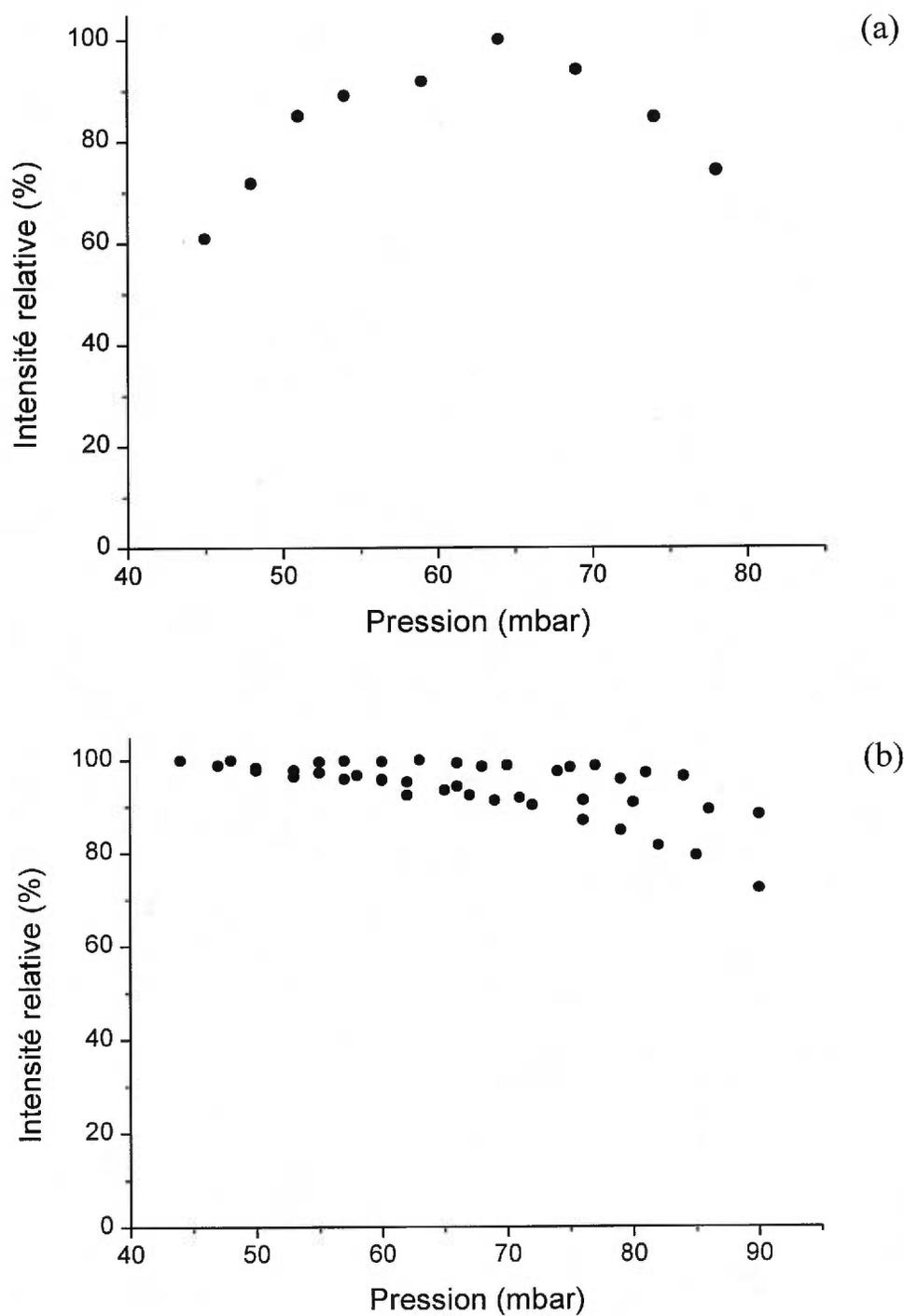


Figure 5. 17 - Optimisation de la pression dans le canon MAB version I avec un diamètre d'orifice de 150  $\mu\text{m}$  pour les décharges de néon (a) et d'hélium (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

Tableau 5. 4 - Plages de pression optimale pour les sources de production de particules métastables similaires au canon MAB version I.

Gaz	Pression optimale (mbar)			
	Fahey et al. [124]	Verheijen et al. [120]	Brand et al. [141]	Présents travaux
Hélium	67	160	-	44 - 65
Néon	113	220	267	64
Argon	60	-	-	33 - 38
Krypton	-	-	-	26
Xénon	-	-	-	24

Tableau 5. 5 - Configurations des sources de production de particules métastables utilisées par différents auteurs qui ont optimisé la pression de gaz dans l'opercule.

	Fahey et al. [124]	Verheijen et al. [120]	Brand et al. [141]	Présents travaux
courant de décharge (mA)	3	3	25	15 *
forme de la cathode	pointe et multipointes	pointe	multipointes	pointe
nature de la pointe	acier	?	tungstène	cuivre
distance cathode-orifice (mm)	10	7	6	5
distance orifice-anode (mm)	5	5	9	4
forme de l'orifice de l'opercule	tuyère	conique	conique	tuyère
diamètre de l'orifice ( $\mu\text{m}$ )	150	100	150	150
diamètre de l'ouverture dans l'écorceur ( $\mu\text{m}$ )	1000	1000	600	600

\* courant optimal avec le néon et l'hélium

l'anode pour les deux versions de canon MAB et à la restriction supplémentaire entre le capteur et le canon ajoutée à la version II. Les plages optimales de pression pour obtenir le maximum de sensibilité avec la source MAB sont présentées dans le Tableau 5.6.

*Tableau 5. 6 - Plages de pression optimales pour la source MAB*

---

Gaz	Plage de pression (mbar)
Xénon	45 - 55
Krypton	50 - 60
Argon	35 - 50
Néon	90 - 140
Hélium	155 - 185
Azote	80 - 110

---

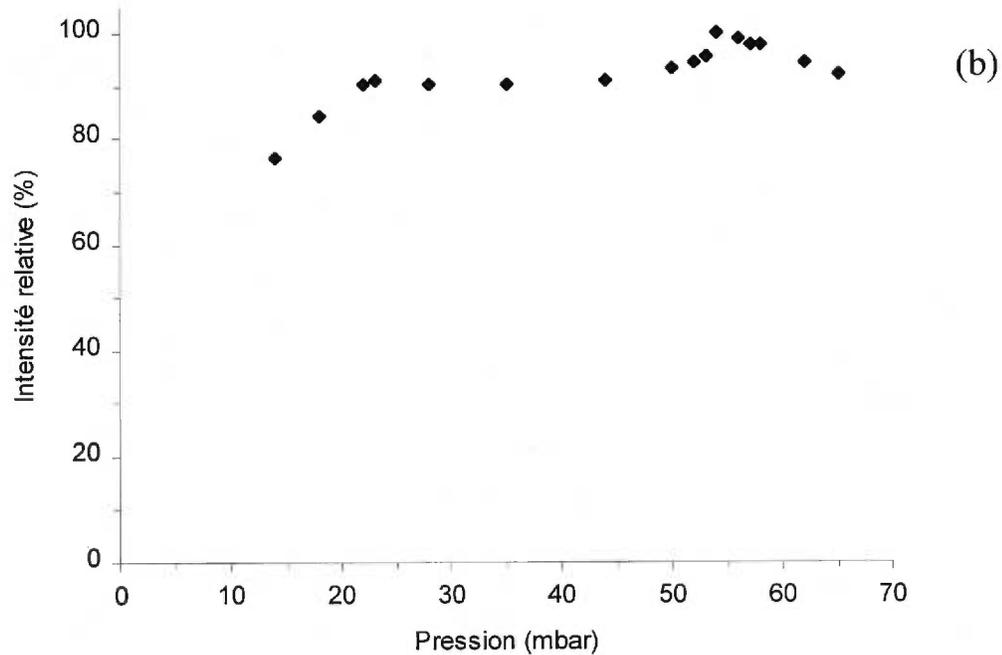
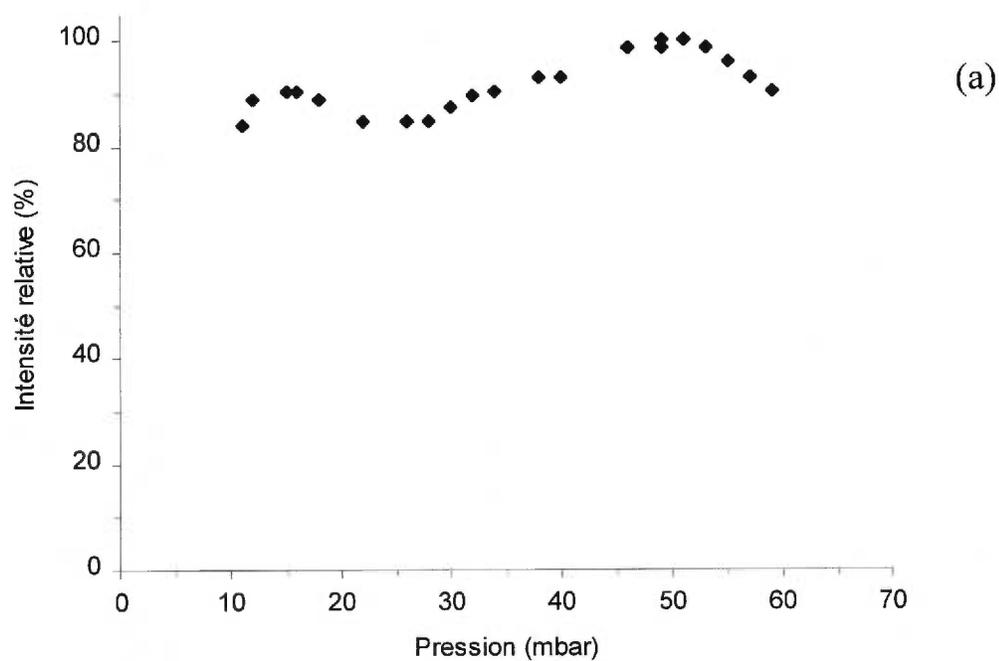


Figure 5. 18 - Optimisation de la pression en tête du canon MAB version II avec les décharges de xénon (a) et de krypton (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone ( $m/z$  58).

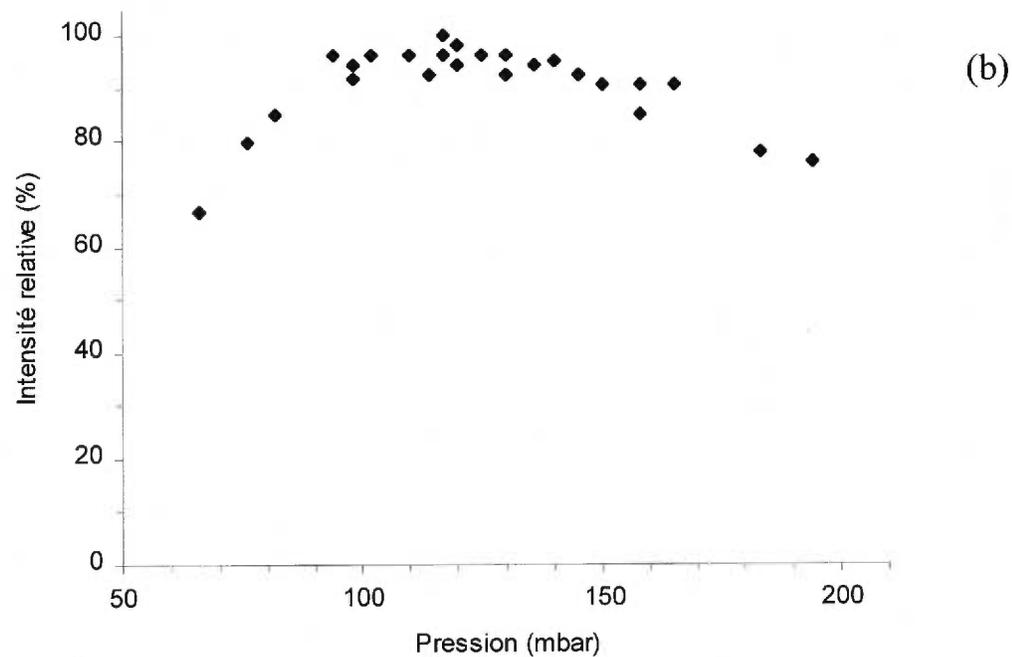
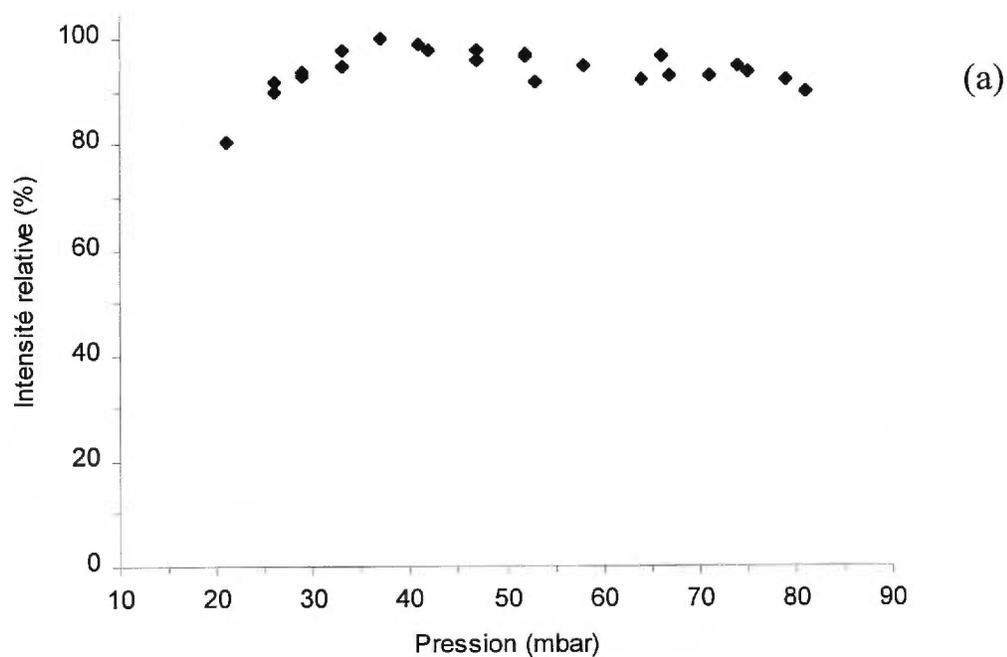


Figure 5. 19 - Optimisation de la pression en tête du canon MAB version II avec les décharges d'argon (a) et de néon (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone ( $m/z$  58).

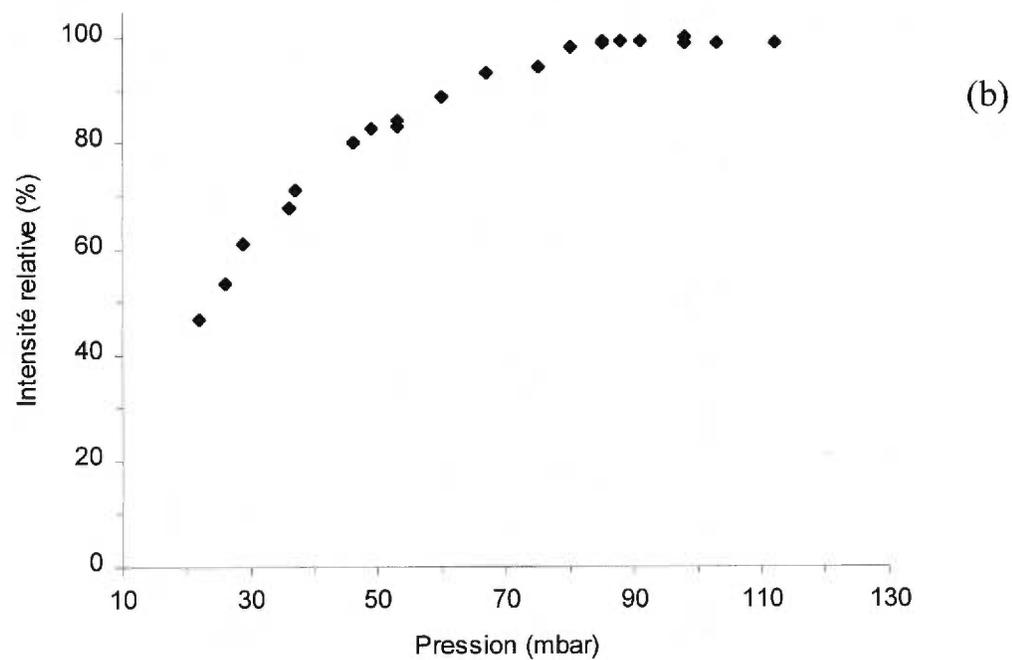
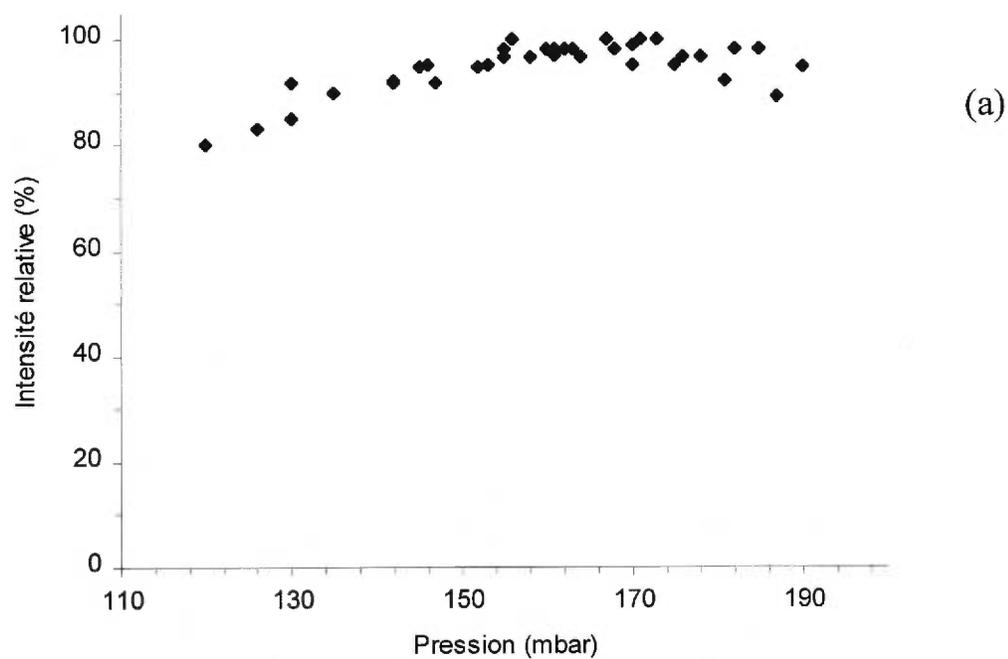


Figure 5. 20 - Optimisation de la pression en tête du canon MAB version II avec les décharges d'hélium (a) et d'azote (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone ( $m/z$  58).

### 5.2.8. Optimisation du courant de la décharge

Au même titre que la pression dans le canon MAB, le courant de la décharge affecte la production de particules métastables. L'optimisation du courant a été effectuée pour les deux versions de la source MAB. Pour la version I, le diamètre de l'orifice de l'opercule était de 150  $\mu\text{m}$  alors que celui de l'écorceur était de 500  $\mu\text{m}$ . Les résultats de l'optimisation du courant de décharge avec tous les gaz rares sont présentés aux Figures 5.21 et 5.22. Le signal ionique mesuré en fonction du courant correspond au courant ionique total généré par le benzène avec les décharges de krypton, d'argon et d'hélium, et au courant ionique total généré par l'aniline avec les décharges de xénon et de néon.

Pour les décharges de xénon et de krypton (Figures 5.21a et b), les courbes de l'intensité en fonction du courant passent respectivement par un maximum à 5.6 et 5.5 mA. Tel que mentionné dans la section précédente, le degré d'excitation dans une décharge électrique dépend de la densité des électrons, de la distribution d'énergie des électrons et de la densité du gaz dans la décharge [120]. Par conséquent, pour ces décharges, la densité d'électrons doit diminuer lorsque le courant est réduit à des valeurs inférieures à 5.5-5.6 mA. À des courants supérieurs à ces valeurs, la distribution d'énergie des électrons doit se déplacer vers de plus grandes énergies, ce qui défavorise probablement le peuplement des atomes métastables du xénon et du krypton.

Pour les décharges d'argon, de néon et d'hélium, la sensibilité augmente avec le courant (Figures 5.22a, 5.22b, et 5.22c, respectivement). Cependant, la résistance thermique des matériaux utilisés pour la construction de la tête du canon MAB est le facteur qui limite le courant de la décharge. En effet, la température de la décharge augmente avec le courant appliqué entre la cathode et l'anode. Avec la décharge d'hélium, la température à l'intérieur de l'opercule est approximativement de 200°C pour un courant

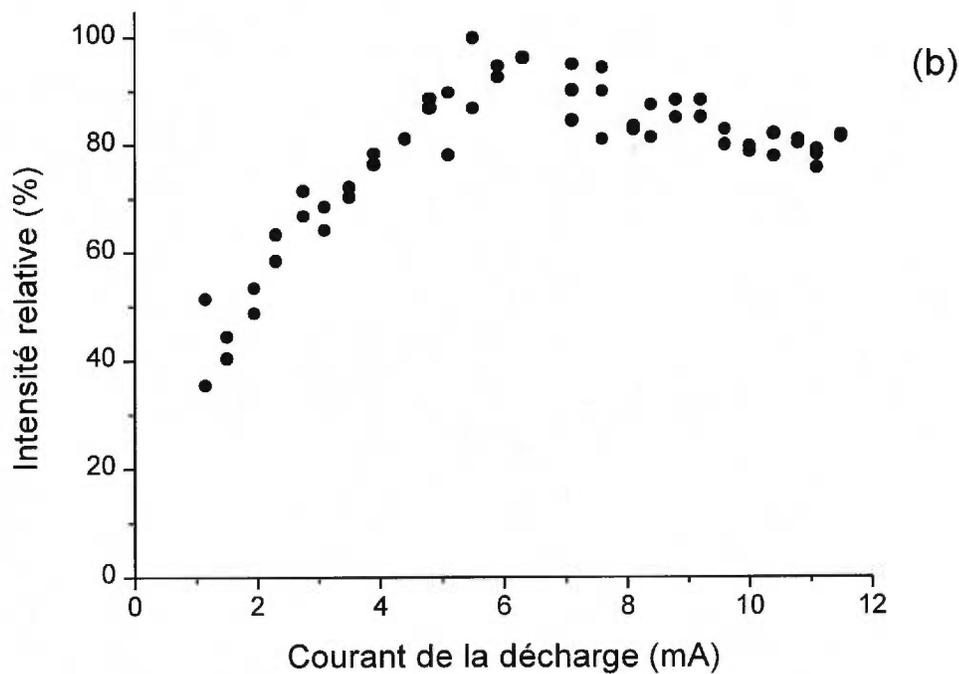
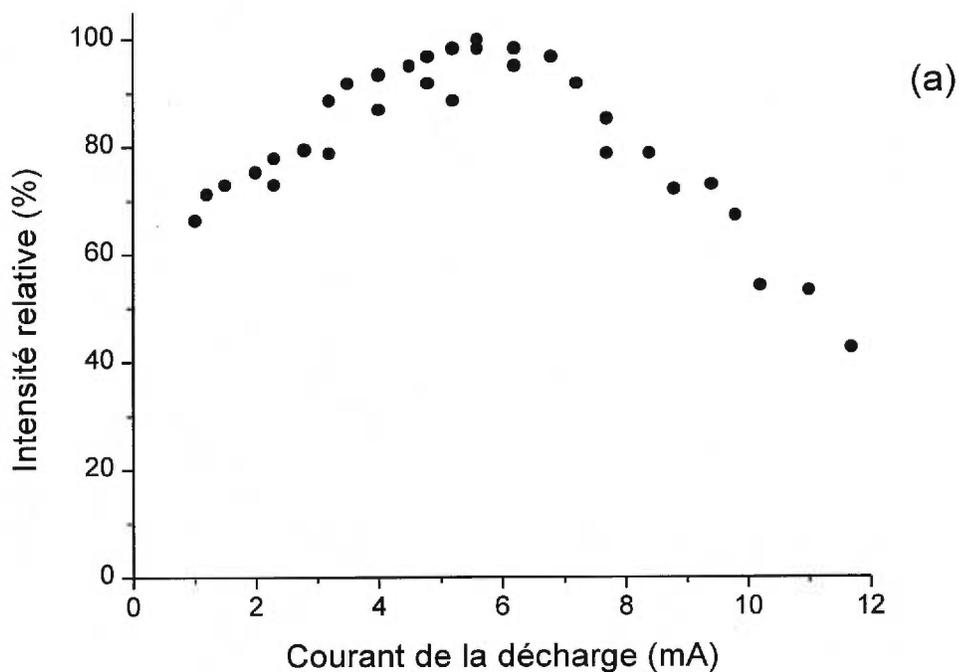


Figure 5. 2I - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version I avec les décharges de xénon (a) et de krypton (b). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

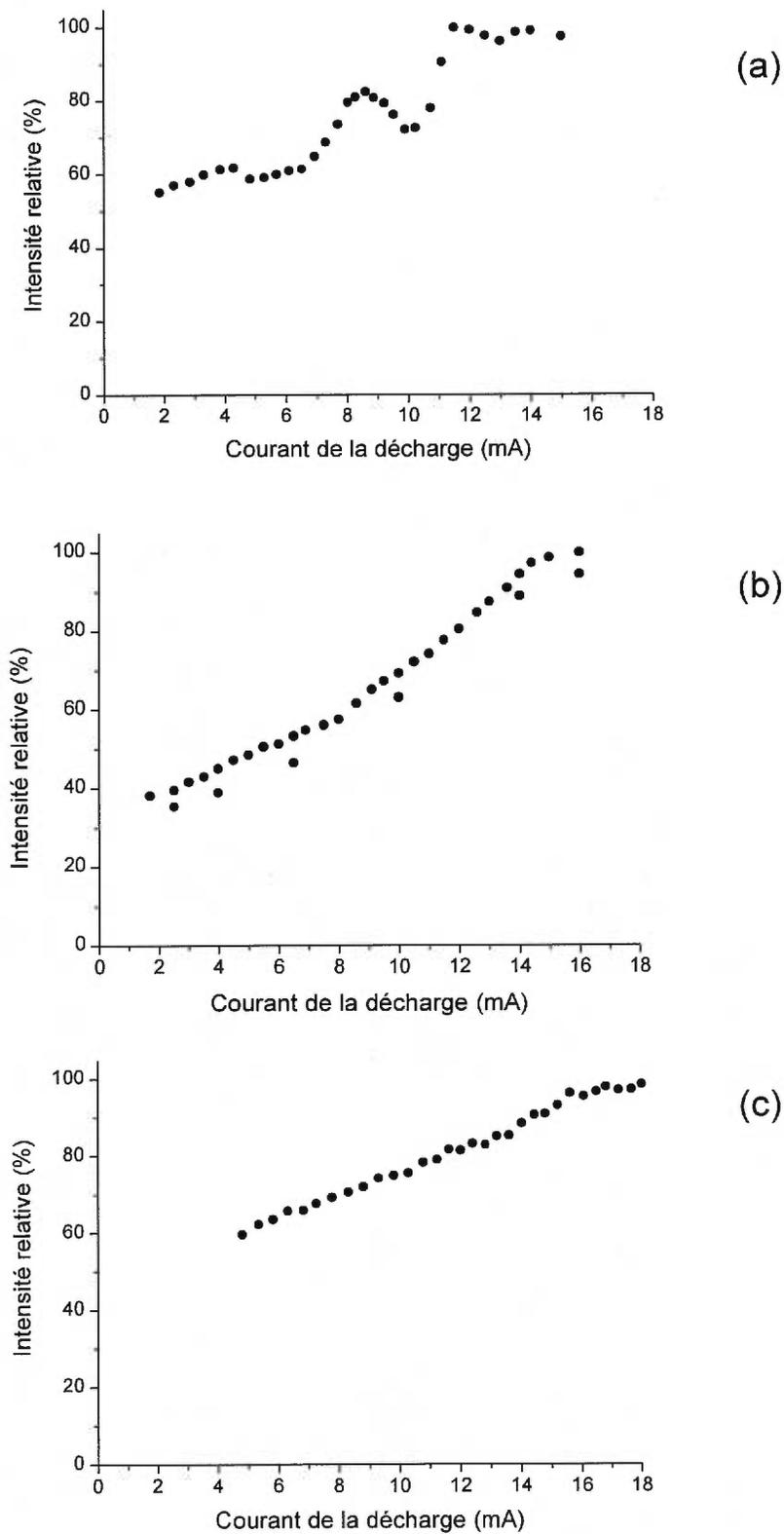


Figure 5. 22 - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version I avec les décharges d'argon (a), de néon (b) et d'hélium (c). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire du benzène ( $m/z$  78).

de 13 mA [120]. Avec les matériaux utilisés pour construire le canon MAB, le courant maximum pouvant être utilisé sans risquer d'endommager les pièces du canon MAB est de 15 mA.

Les résultats de l'optimisation du courant de la source MAB version II avec tous les gaz rares et l'azote moléculaire sont présentés aux Figures 5.23 et 5.24. L'allure des courbes de l'intensité en fonction du courant est similaire à celle observée avec la version I. Avec les décharges de xénon et krypton, il y a présence d'un courant optimal alors qu'avec l'argon, le néon, l'hélium et l'azote, la sensibilité croît avec l'augmentation de courant. Comme mentionné pour la source MAB version I, pour l'argon, le néon, l'hélium et l'azote, le courant est limité par la résistance thermique des matériaux du canon MAB. Le courant maximal de travail avec ces gaz est aussi limité à 15 mA. À titre de référence, les plages de courant optimales sont résumées dans le Tableau 5.7 puisque la version II de la source MAB est dorénavant utilisée dans plusieurs autres laboratoires.

*Tableau 5. 7 - Plages de courant optimales pour la source MAB*

<u>Gaz</u>	<u>Plage de courant (mA)</u>
Xénon	4.5 - 6.0
Krypton	7 - 8
Argon	10 -12
Néon	15
Hélium	15
Azote	15

Des études ont été réalisées, parallèlement à l'optimisation du courant, pour vérifier si l'augmentation de courant influençait la quantité de particules chargées qui arrivaient dans la chambre d'ionisation en provenance du canon MAB. Les résultats démontrent

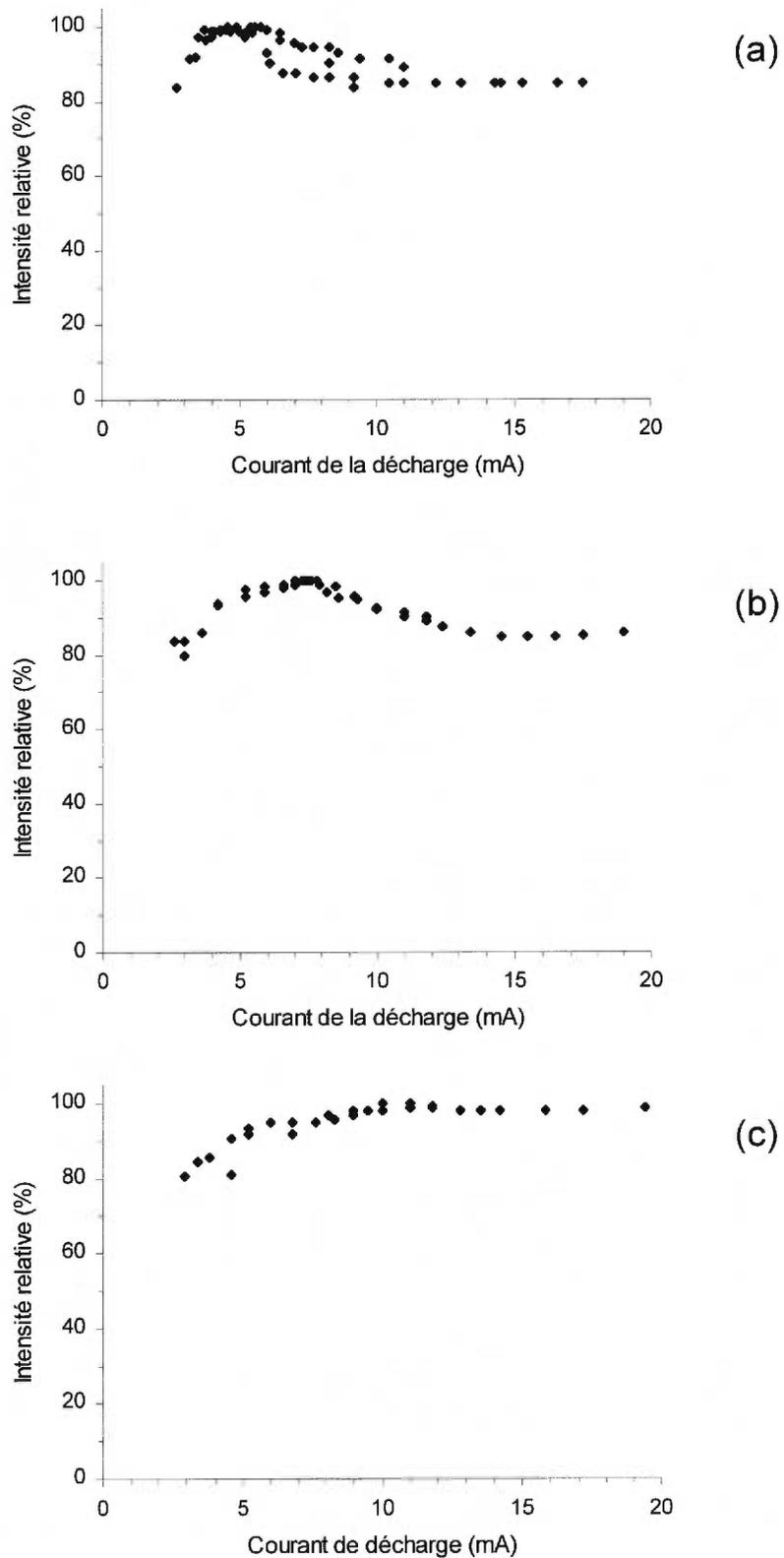


Figure 5. 23 - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version II avec les décharges de xénon (a), de krypton (b) et de l'argon (c). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone ( $m/z$  58).

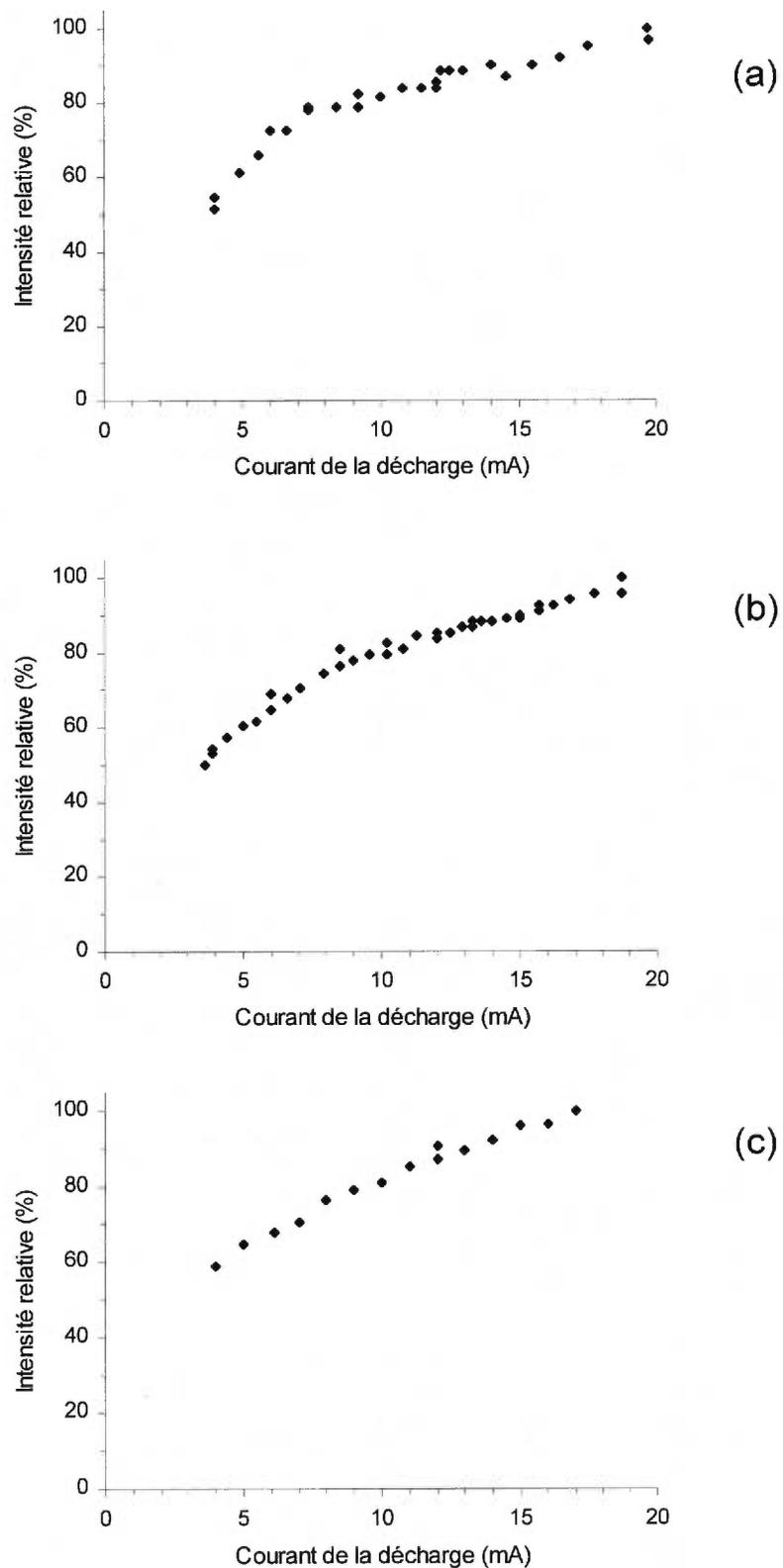


Figure 5. 24 - Optimisation du courant de la décharge pour le canon MAB version II avec les décharges de néon (a), d'hélium (b) et d'azote moléculaire (c). Le signal ionique sélectionné pour l'optimisation correspond à l'ion moléculaire de l'acétone ( $m/z$  58).

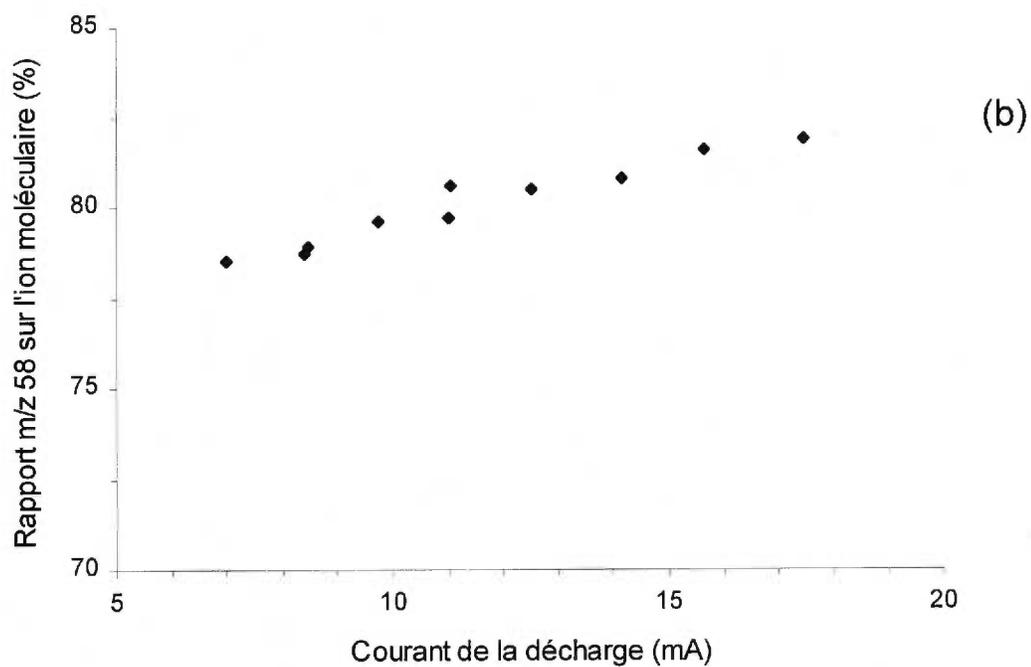
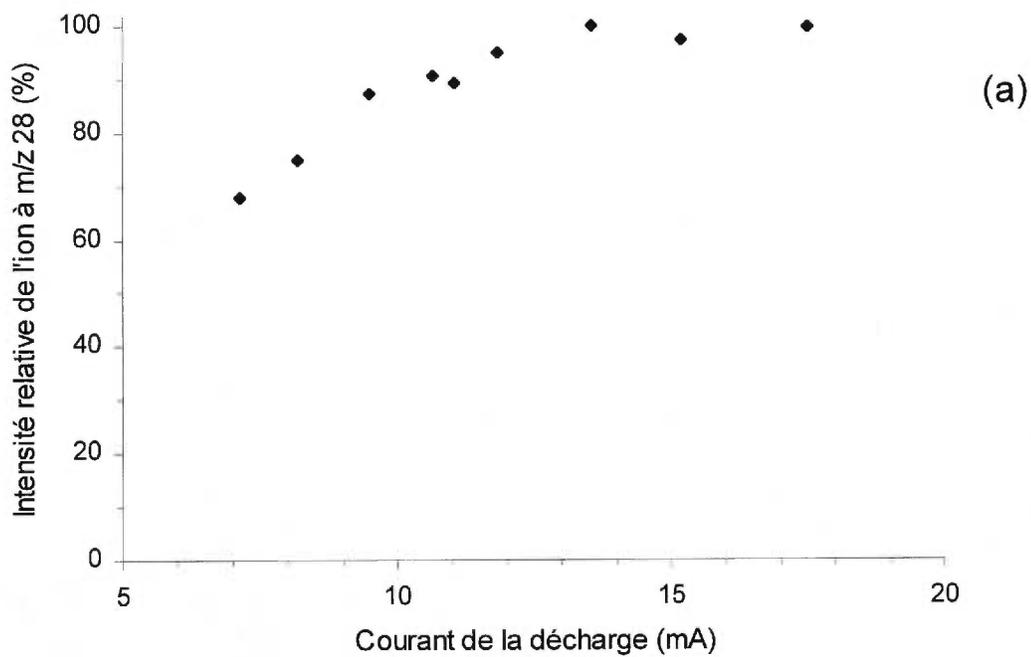


Figure 5. 25 - Influence du courant de la décharge d'azote sur l'intensité de l'ion à m/z 28 (a) et sur le degré de fragmentation de la N-éthylbutylamine (b).

que la quantité d'espèces chargées augmente significativement en fonction du courant seulement avec la décharge d'azote. La Figure 5.25a présente la quantité d'ions caractéristiques de la décharge en fonction du courant. Bien que l'intensité de l'ion au rapport  $m/z$  28 soit relativement élevée, le degré de fragmentation des analytes est peu affecté. La Figure 5.25b présente l'intensité relative du principal ion fragment généré par l'ionisation de la N-éthylbutylamine avec MAB  $N_2^m$ . À l'aide de ce graphique, il est évident que le courant n'affecte pas de façon significative le degré de fragmentation. En effet, l'intensité du fragment à  $m/z$  58 par rapport à l'ion moléculaire augmente seulement de 3% lorsque le courant passe de 7 à 17.5 mA.

#### **5.4. CARACTÉRISTIQUES DU FAISCEAU DE PARTICULES GÉNÉRÉ PAR LA SOURCE MAB**

Les caractéristiques du faisceau de particules généré par le canon MAB version I ont été évaluées par plusieurs équipes de recherche [6,83,120,124,128,136,141-143]. Ces travaux impliquaient l'étude de la composition du faisceau et l'évaluation de la fraction, le flux, la vitesse et la nature des particules métastables présentes dans le faisceau. Dans le cadre du présent projet, seules la composition du faisceau et la nature des particules métastables ont été étudiées puisque ces paramètres sont essentiels à la compréhension des mécanismes d'ionisation qui se produisent dans la source d'ionisation MAB. Ces études ont été effectuées avec les deux versions de la source MAB et aucune différence notable n'a été observée entre les versions. La fraction, le flux et la vitesse des particules métastables n'ont pu être évalués faute d'équipement adéquat. Toutefois, les données relatives de ces paramètres, tels que présentés dans la littérature, seront inclus dans les sections subséquentes à titre informatif.

#### 5.4.1. Composition du faisceau généré par le canon MAB

En théorie, lorsque le faisceau généré par le canon MAB a été débarrassé de ses espèces chargées par le système de déflection, il ne reste que des particules à l'état métastable, des atomes neutres et des particules rapides. Cependant, en pratique, ce type de source de particules métastables produit une petite fraction de particules dans des états Rydberg et inévitablement un faible flux d'ions et d'électrons qui passent au travers les champs conçus pour les éliminer [7]. Les particules rapides sont composées soit de photons [7,120,124,141], soit d'un mélange de photons, de particules neutres et/ou de particules métastables [60,128] ou soit du même mélange additionné de particules chargées (probablement des électrons). L'hypothèse la plus probable est la première, c'est-à-dire des photons, puisque ces particules possèdent une très grande vitesse [120,124,128]. La quantité de ces particules est d'environ de 1 à 12% par rapport à la quantité des particules métastables [120,124,128,141].

Si ces particules rapides correspondent à des photons, leur contribution à l'ionisation dans la chambre d'ionisation est faible puisque la section efficace de photoionisation est très faible [15]. Des pourcentages de moins de 3% ont été observés pour la photoionisation par rapport à l'ionisation Penning avec des montages expérimentaux similaires à celui de la source MAB version I [144,145]. De plus, même si ces photons participent à l'ionisation, leurs énergies ne sont pas supérieures à celles des particules métastables (Tableau 5.8). Les autres particules potentiellement produites par le canon MAB possédant suffisamment d'énergie pour engendrer de l'ionisation ne sont présentes qu'en très faible quantité puisque l'interprétation des spectres de masse obtenus avec la source MAB indique que l'ionisation Penning est le seul processus prédominant.

Tableau 5. 8- Énergies des photons émis dans l'ultraviolet par les atomes de gaz rares excités [102] et l'azote moléculaire excités [56].

Atome	Transition	Énergie (eV)
Hélium	$2^1P \rightarrow 1^1S$	21.21
Néon	$^1P_1 \rightarrow ^1S_0$	16.85
	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	16.67
Argon	$^1P_1 \rightarrow ^1S_0$	11.82
	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	11.62
Krypton	$^1P_1 \rightarrow ^1S_0$	10.64
	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	10.03
Xénon	$^1P_1 \rightarrow ^1S_0$	9.45
	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	8.44
Azote moléculaire	$a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	8.7

#### 5.4.2. Fraction, flux et vitesse des particules métastables générées par le canon MAB

Aucune étude n'a été effectuée au cours des présents travaux pour déterminer la fraction, le flux et la vitesse des particules métastables générées par le canon MAB. Toutefois, les résultats obtenus dans la littérature seront présentés dans cette section.

Le canon MAB version I produit une fraction de l'ordre de  $10^{-4}$  particules métastables dans le faisceau de gaz [7]. Cette fraction est probablement dépendante du gaz de décharge utilisé puisque le flux de particules métastables varie d'un gaz à l'autre. Les résultats publiés dans la littérature quant à l'intensité du faisceau de particules métastables sont présentés dans le Tableau 5.9. L'énergie et la vitesse des particules métastables sont aussi incluses dans ce tableau. Les intensités présentées peuvent facilement varier d'un facteur de 2 à 3 dû aux incertitudes liées aux systèmes de

détection [7]. Les distributions d'énergie cinétique et de la vitesse des particules métastables ont été calculées à l'aide de spectres de temps d'envol [7].

*Tableau 5. 9 - Intensité, énergie cinétique et vitesse des particules métastables générées par le canon MAB version I [7,127].*

Atome	Intensité (particules · s <sup>-1</sup> · sr <sup>-1</sup> )	Énergie cinétique (eV)	Vitesse (m/s)
Xénon	~ 1 x 10 <sup>14</sup>	0.07	320
Krypton	2 x 10 <sup>14</sup>	0.07	400
Argon	0.3 - 3 x 10 <sup>14</sup>	0.05 - 0.20	490 - 980
Néon	0.2 - 4 x 10 <sup>14</sup>	0.05 - 0.10	690 - 980
Hélium	0.4 - 60 x 10 <sup>14</sup>	0.03 - 0.4	1200 - 4400

#### 5.4.3. Nature des états métastables formés par le canon MAB

La connaissance de la distribution des différents états métastables formés par le canon MAB est essentielle puisqu'elle permet de déterminer le domaine d'énergie transférée lors de l'ionisation. Cette information permet de tirer plusieurs conclusions lors de l'analyse des spectres MAB et, potentiellement, de faire de l'ionisation et de la fragmentation sélective (voir chapitres 6 et 7).

Le canon MAB génère un mélange de deux états métastables pour chaque gaz rare et un mélange des six états métastables pour l'azote (voir Tableau 3.1, p. 24). Néanmoins, la mesure de la distribution de ces différents états métastables a toujours été problématique [7]. La détection de particules métastables à l'aide d'une cage de Faraday est la technique la plus fréquemment utilisée car elle est simple et peu coûteuse. Cependant, pour le xénon, le krypton et l'argon, la sensibilité de cette technique de détection est très variable et son efficacité est difficile à mesurer [7,143].

Par conséquent, les données concernant les populations des différents états métastables publiées dans la littérature manquent d'exactitude.

Des études ont donc été effectuées pour déterminer le rapport de l'efficacité d'ionisation entre les différents états métastables du xénon et du krypton. La méthode utilisée consiste à comparer le courant ionique total (TIC) des ions formés dans la chambre d'ionisation suite à l'ionisation Penning de plusieurs composés organiques (quantités molaires équivalentes). Les composés ont été choisis de telle sorte que leurs énergies d'ionisation soient comprises entre les deux états métastables ou légèrement inférieures à l'état de plus basse énergie. De cette façon, il est possible de comparer les courants ioniques générés par les composés ionisés seulement par l'état d'énergie supérieure (premier groupe) avec ceux qui sont ionisés par les deux états (deuxième groupe) et d'évaluer approximativement l'efficacité d'ionisation respective des deux états métastables présents dans la chambre d'ionisation. Les résultats obtenus avec MAB  $\text{Xe}^m$  sont présentés dans le Tableau 5.10. Le faible courant ionique du premier groupe de composés indique que la proportion de l'état métastable d'énergie supérieure ( $^3P_0$ ) est faible. La même tendance est aussi observée pour les résultats obtenus avec MAB  $\text{Kr}^m$  (Tableau 5.11). Puisque la section efficace d'ionisation varie d'un composé à l'autre [102,113,146-148], seuls des rapports d'efficacité d'ionisation approximatifs peuvent être déterminés à l'aide de cette méthode.

Les rapports d'efficacité d'ionisation entre les deux états métastables pour le xénon et le krypton sont présentés dans le Tableau 5.12. Ces rapports ont été estimés à l'aide des résultats présentés dans les Tableaux 5.10 et 5.11. Ces rapports ont été calculés comme suit :

$$\text{TIC}_{(\text{Groupe1})} = \text{IC}(^3P_0) + \text{IC}(^3P_2)$$

$$\text{TIC}_{(\text{Groupe2})} = \text{IC}(^3P_0)$$

$$E(^3P_2 : ^3P_0) \approx \text{IC}(^3P_2) / \text{IC}(^3P_0) \approx (\text{TIC}_{(\text{Groupe1})} - \text{TIC}_{(\text{Groupe2})}) / \text{TIC}_{(\text{Groupe2})}$$

où  $TIC_{(\text{Groupe } X)}$  correspond à la moyenne des courants ioniques totaux pour les composés faisant partie du groupe X,  $IC(Y)$  correspond au courant ionique total généré par l'état métastable Y, et  $E(^3P_2 : ^3P_0)$  correspond à l'efficacité d'ionisation relative de l'état  $^3P_2$  par rapport à l'état  $^3P_0$ .

À titre d'information, les rapports de population des deux états métastables obtenus par Schohl et al. pour tous les gaz rares sont aussi inclus dans le Tableau 5.12 [136,143]. Bien que la comparaison directe des rapports d'efficacité établis à l'aide des présents travaux avec les rapports de population présentés dans la littérature ne soit pas rigoureuse, il n'en demeure pas moins que l'ionisation Penning de molécules organiques est potentiellement une méthode plus exacte que la cage de Faraday pour déterminer les rapports de population des deux états métastables du xénon et du krypton. De plus, la méthode utilisant l'ionisation Penning de molécules est plus appropriée pour déterminer la nature et la proportion des particules qui participent à l'ionisation dans la source d'ionisation MAB. Par conséquent, les rapports d'efficacité d'ionisation démontrent que la quantité relative de l'état  $^3P_0$  par rapport à l'état  $^3P_2$  est inférieure à 3 % pour le xénon et le krypton. La source MAB avec le xénon et le krypton peut donc être considérée comme une source d'ionisation mono-énergétique.

Pour l'argon, la détermination de la proportion des deux états métastables n'est pas essentielle puisque la différence d'énergie entre les états est relativement faible (0.17 eV) et que peu de composés organiques possèdent des énergies d'ionisation qui se situent entre l'énergie de ces états. Pour le néon et l'hélium, les résultats des populations présentées dans la littérature peuvent être utilisés en toute confiance puisque la méthode de la cage de Faraday est fiable pour ces gaz [143]. Règle générale, la majorité des atomes métastables se trouve dans l'état de plus faible énergie pour tous les gaz rares (Tableau 5.12).

Tableau 5. 10 - Courant ionique total détecté avec MAB Xe<sup>m</sup> (8.32, 9.45 eV) pour deux différents groupes de molécules classés selon leurs énergies d'ionisation.

Groupe	Molécule	Energie d'ionisation (eV) [129,149]	TIC (mV)
Groupe 1 (énergies d'ionisation < 8.32 eV)	triéthylamine	7.50	1167
	aniline	7.72	1524
	p-méthylanisole	7.90	1175
	diéthylamine	8.01	451
	pipéridine	8.05	708
Groupe 2 (énergies d'ionisation entre 8.32 et 9.45 eV)	iodobenzène	8.69	26
	tétraethylsilane	8.9	28
	butyrophénone	9.06	15
	cyclohexanone	9.14	33
	fluorobenzène	9.20	27
	benzène	9.24	52
	2-heptanone	9.3	13

Tableau 5. 11 - Courant ionique total détecté avec MAB Kr<sup>m</sup> (9.92, 10.56 eV) pour deux différents groupes de molécules classés selon leurs énergies d'ionisation.

Groupe	Molécule	Energie d'ionisation (eV) [129,149]	TIC (mV)
Groupe 1 (énergies d'ionisation < 9.92 eV)	benzène	9.24	2302
	2-butanone	9.51	1824
	méthylcyclohexane	9.64	588
	acétone	9.71	1627
Groupe 2 (énergies d'ionisation entre 9.92 et 10.56 eV)	acétate d'éthyle	10.01	53
	1-butanol	10.06	73
	hexane	10.13	23
	1-propanol	10.22	52
	pentane	10.35	21
	éthanol	10.48	42

Tableau 5. 12 - Rapports de l'efficacité d'ionisation et de population des deux états métastables pour tous les gaz rares

Atome	Rapport d'efficacité d'ionisation <sup>a</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>0</sub> : <sup>3</sup> P <sub>2</sub> )	Rapport de population <sup>a</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>0</sub> : <sup>3</sup> P <sub>2</sub> ) ou ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> : <sup>3</sup> S <sub>1</sub> )
	présents travaux	littérature
Xénon	( 1 : 35 )	( 1 : 13 ) <sup>b</sup>
Krypton	( 1 : 35 )	1 : 10.4 <sup>c</sup>
Argon	-	1 : 6.3 <sup>c</sup>
Néon	-	1 : 5 <sup>c,d</sup>
Hélium	-	1 : 9 - 1:10 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> les rapports entre parenthèses ont été estimés

<sup>b</sup> [136], <sup>c</sup> [143], <sup>d</sup> [120], <sup>e</sup> [6,142]

Pour ce qui est de l'azote moléculaire, aucune donnée n'existe dans la littérature sur la population des états métastables. La durée de vie des différents états peut cependant nous donner une idée de la proportion de ces états dans le faisceau de particules métastables généré par le canon MAB (voir Tableau 3.1, p. 24). Il existe d'ailleurs une certaine corrélation entre la durée de vie des états métastables des gaz rares et leurs proportions respectives. Une autre méthode a cependant été employée pour déterminer de façon plus précise la proportion de l'état métastable d'énergie supérieure ( $E \ ^3\Sigma_g^+$ ) de l'azote par rapport aux autres états. Les états  $W \ ^3\Delta_u$  et  $A \ ^3\Sigma_u^+$  sont peu intéressants pour l'analyse de composés organiques puisque peu de molécules possèdent des énergies d'ionisation inférieures à l'énergie de ces états. La proportion relative des états  $w \ ^1\Delta_u$ ,  $a \ ^1\Pi_g$  et  $a' \ ^1\Sigma_u^-$  peut difficilement être déterminée puisque la différence d'énergie maximale entre ces états n'est que de 0.5 eV. Seule la proportion de l'état  $E \ ^3\Sigma_g^+$  par rapport aux trois derniers états mentionnés ci-dessus peut donc être facilement établie. La méthode utilisée est basée sur l'analyse du spectre de masse de la pipéridine. Pour cette molécule, les états  $w \ ^1\Delta_u$ ,  $a \ ^1\Pi_g$  et  $a' \ ^1\Sigma_u^-$  ne produisent que des ions moléculaires étant donné leurs faibles énergies. Par conséquent, les fragments présents dans le spectre

sont formés suite à l'ionisation par l'état  $E^{3\Sigma_g^+}$  seulement. De cette façon, il est possible en calculant l'intensité relative des ions formés par l'état  $E^{3\Sigma_g^+}$  d'évaluer sa proportion par rapport aux autres états. Bien que l'état  $E^{3\Sigma_g^+}$  induise de la fragmentation, il produit aussi une certaine quantité d'ions moléculaires qu'il faut évaluer. Comme cet état possède une énergie similaire aux énergies des états métastables de l'argon, le spectre MAB  $Ar^m$  de la pipéridine a été utilisé pour estimer la contribution de l'état  $E^{3\Sigma_g^+}$  de l'azote pour la formation de l'ion moléculaire. Les équations qui ont permis d'évaluer la proportion de l'état  $E^{3\Sigma_g^+}$  par rapport aux autres états sont présentées ci-dessous :

$$TIC = IC(w^1\Delta_u, a^1\Pi_g, a'^1\Sigma_u^-) + IC(E^{3\Sigma_g^+})$$

$$IC(E^{3\Sigma_g^+}) = \sum I(F_x) + I_M(E^{3\Sigma_g^+})$$

$$I_M(E^{3\Sigma_g^+}) = I(F_{84}) \times R$$

$$I_M(w^1\Delta_u, a^1\Pi_g, a'^1\Sigma_u^-) = 100 - I_M(E^{3\Sigma_g^+})$$

$$P(E^{3\Sigma_g^+}) = 100 * IC(E^{3\Sigma_g^+}) / TIC$$

où TIC correspond au courant ionique total du spectre MAB  $N_2^m$  de la pipéridine,  $IC(X)$  correspond au courant ionique total généré par l'état métastable X,  $I(X)$  correspond au courant ionique du fragment X,  $I_M(X)$  correspond au courant ionique de l'ion moléculaire généré par l'état X, R correspond au rapport d'intensité entre l'ion moléculaire et le fragment à  $m/z$  84 dans le spectre MAB  $Ar^m$  de la pipéridine, et  $P(E^{3\Sigma_g^+})$  correspond à la proportion de l'état  $E^{3\Sigma_g^+}$  par rapport aux états  $w^1\Delta_u$ ,  $a^1\Pi_g$  et  $a'^1\Sigma_u^-$ . La proportion de l'état  $E^{3\Sigma_g^+}$  a été évaluée à 14% à l'aide de ces équations.

En somme, la source d'ionisation MAB est quasi-monoénergétique pour les gaz rares et couvre un domaine de 8.5 à 11.9 eV avec MAB  $N_2^m$ . Les avantages associés à chacun de ces gaz pour l'analyse de composés organiques seront abordés au chapitre 6.

## **5.5. PERFORMANCES ANALYTIQUES DE LA SOURCE MAB**

Les performances analytiques d'un instrument sont caractérisées par les grandeurs suivantes; la sensibilité, les limites de détection qui peuvent être atteintes, le domaine de linéarité, la stabilité dans le temps et la reproductibilité des résultats que cet instrument génère. L'évaluation des performances analytiques dépend de plusieurs paramètres qui varient beaucoup dans le temps. Parmi ceux-ci, il y a l'état physique des pièces de l'instrument, l'opérateur, la mise au point des différents paramètres de l'instrument, la pureté et la préparation des échantillons, la présence d'impuretés dans les médias d'introduction des analytes et la variation du bruit chimique et électronique. Par conséquent, les performances analytiques d'un instrument peuvent varier dans le temps. Toutefois, les résultats de cette évaluation devraient demeurer dans les mêmes ordres de grandeur si les conditions d'opération sont similaires. Il est donc essentiel d'évaluer périodiquement les grandeurs qui caractérisent les performances analytiques d'un instrument de façon à s'assurer de l'exactitude et de la précision des résultats obtenus pour les analyses quantitatives.

Les performances analytiques d'un spectromètre de masse sont directement reliées à la technique d'ionisation utilisée, au système d'analyse des ions et au système de détection. Les grandeurs, qui caractérisent les performances analytiques, ont été déterminées pour la source MAB version II sur le spectromètre à secteur magnétique Autospec-0a-TOF et comparées à celles obtenues avec la source conventionnelle la plus populaire, l'ionisation par électrons. L'évaluation des performances de la source MAB demeure toutefois valable que sur cet instrument.

### **5.5.1. Sensibilité obtenue avec la source MAB**

La détermination de la sensibilité absolue d'une source d'ionisation pour un composé donné peut s'effectuer de manière très précise, mais lorsque la source est installée dans

un spectromètre de masse, plusieurs facteurs influencent la sensibilité observée. La mise au point des différents paramètres de l'instrument, le type du mode d'introduction utilisé, l'état physique des différentes composantes du spectromètre de masse, la stabilité de la source d'ionisation et de l'appareil en général, et surtout la section efficace d'ionisation des différentes molécules sont tous des paramètres qui influencent la sensibilité. De plus, d'autres facteurs affectent la sensibilité de la source MAB d'une série d'expériences à l'autre: le diamètre de l'orifice de l'opercule (qui peut difficilement être mesuré avec une grande précision), l'état de surface des électrodes, l'usure de la pointe constituant la cathode, la pureté du gaz utilisé, etc.

Il était donc préférable d'évaluer la sensibilité de la source MAB avec tous les gaz dans une période de temps rapprochée. De cette façon, les variations apportées par l'état de la source d'ionisation et du spectromètre étaient diminuées. La sensibilité de la source MAB a été évaluée avec la détection de l'ion moléculaire du naphthalène en mode d'ions présélectionnés. Pour effectuer cette évaluation, une quantité de d'environ 100 picogrammes a été injectée via le chromatographe en phase gazeuse (GC/MS). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.13. À titre de comparaison, la sensibilité de la source EI pour ce même composé a été évaluée et est aussi présentée dans ce Tableau. Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions pour toutes les sources d'ionisation. Chaque source a été opérée dans des conditions optimales pour obtenir le maximum de sensibilité. La résolution a été fixée entre 800 et 1000 ( $M/\Delta M$ ) et le gain sur le détecteur était de 32250. Le courant de la trappe à électrons utilisé avec la source EI était de 500  $\mu\text{A}$ , ce qui représente une condition optimale pour obtenir le maximum de sensibilité. Il est toujours possible d'augmenter légèrement ce courant mais cela réduirait considérablement le temps de vie du filament qui émet les électrons.

Les résultats présentés au Tableau 5.13 nous permettent de constater que la source MAB n'est que de 5 à 55 fois moins sensible que la source EI pour la détection de l'ion moléculaire du naphthalène. Ces résultats montrent donc que la source MAB est relativement très sensible puisque la source EI est généralement la plus sensible parmi

toutes les sources d'ionisation conventionnelles pour la détection de composés organiques volatiles. Par conséquent, la source MAB est parfaitement adéquate en terme de sensibilité pour effectuer des analyses quantitatives par MS, MS/MS ou GC/MS.

Il faut toutefois souligner que la comparaison de la sensibilité obtenue pour le naphthalène n'est pas représentative de la sensibilité de la source MAB par rapport à la source EI pour toutes les molécules organiques puisque les hydrocarbures polyaromatiques sont les seuls composés qui ne fragmentent pas avec la source EI. En général, le courant ionique obtenu avec cette source est distribué parmi une panoplie importante d'ions différents pour une même molécule ionisée alors que le courant ionique est concentré dans l'ion moléculaire pour le naphthalène. En contrepartie, nous verrons au chapitre 6 que la source MAB permet de réduire la fragmentation de façon à obtenir des ions moléculaires prédominants, et ce pour la majorité des molécules organiques. Certaines données de comparaison qui montre l'avantage de MAB en terme de sensibilité pour la détection d'ions moléculaires de substances instables seront d'ailleurs présentées ultérieurement (section 6.3.2).

Finalement, il faut souligner que la sensibilité obtenue pour la source MAB He<sup>m</sup> est légèrement sous-estimée par rapport aux autres sources puisque c'est la seule qui induit de la fragmentation lors de l'ionisation du naphthalène. Si un composé qui ne fragmente pas avec aucune des sources avait été choisi, la sensibilité de la source MAB He<sup>m</sup> aurait été d'environ 20% supérieure.

Tableau 5. 13 - Sensibilité de la source MAB et de la source EI pour la détection de l'ion moléculaire du naphthalène en mode d'ions présélectionnés (SIM).

Sensibilité absolue (C/g)					
MAB					EI
He <sup>m</sup>	Ar <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>	Xe <sup>m</sup>	N <sub>2</sub> <sup>m</sup>	70 eV
0.28	0.24	0.15	0.10	1.01	5.54

### 5.5.2. Limites de détection obtenues avec la source MAB

Le naphthalène a aussi été utilisé pour évaluer les limites de détection de la source MAB. Le mode d'introduction et le type de balayage utilisés sont restés identiques à ceux utilisés pour l'évaluation de la sensibilité. Les limites de détection ont été calculées à partir de signaux qui possédaient des rapports signal sur bruit supérieurs à 3. Les résultats, déterminés pour la source MAB avec tous les gaz et pour la source EI, sont présentés au Tableau 5.14. Ces résultats démontrent que MAB permet d'atteindre des limites de détection aussi basses que celles atteintes avec EI. De plus, comme mentionné dans la section précédente, le choix du naphthalène comme composé modèle avantage EI puisque le courant ionique n'est pas distribué parmi un large éventail de fragments comme c'est normalement le cas pour les autres molécules organiques. La source MAB a donc le potentiel d'atteindre des limites de détection plus basses que celles qui peuvent être obtenues avec EI pour la majorité des molécules organiques.

Pour supporter cette hypothèse, le 2,4-dichlorobiphényle a aussi été analysé avec la source MAB et la source EI. Cette molécule ne présente aucun fragment en MAB Ar<sup>m</sup> alors que deux fragments d'intensité relative significative sont présents sur le spectre EI. Bien que cette molécule soit quand même considérée comme rigide, puisqu'il y a peu de fragmentation en EI, la limite de détection obtenue en MAB (5 fg) est de quatre fois inférieure à celle obtenue en EI (20 fg). La Figure 5.26 montre les traces de ces limites de détection monitorées en mode de balayage SIM.

Tableau 5. 14 - Limites de détection de la source MAB et de la source EI pour la détection de l'ion moléculaire du naphthalène en mode d'ions présélectionnés (SIM).

Source d'ionisation	Limites de détection		Signal / bruit
	femtogramme	attomole	
EI 70 eV	11	84	5.0
MAB N <sub>2</sub> <sup>m</sup>	11	84	5.9
MAB He <sup>m</sup>	43	333	5.7
MAB Ar <sup>m</sup>	27	214	5.5
MAB Kr <sup>m</sup>	27	209	7.3
MAB Xe <sup>m</sup>	27	209	5.9

La comparaison des résultats présentés dans les Tableaux 5.13, 5.14 et à la Figure 5.26 permet de constater qu'il y a une disparité entre les valeurs de sensibilité et de limites de détection. En effet, les limites de détection obtenues avec la source MAB sont aussi basses (naphthalène) et même inférieure (2,4-dichlorobiphényle) à celles obtenues avec la source EI alors que la sensibilité de cette dernière est supérieure à celle de la source MAB. Cette observation peut être expliquée par le fait que le courant ionique est normalement concentré dans l'ion moléculaire en MAB et aussi par le fait que le bruit chimique généré par la source MAB est faible. On peut d'ailleurs observer sur la Figure 5.26 que le bruit chimique mesuré en MAB est 15 fois inférieur à celui mesuré en EI.

### 5.5.3. Domaine de linéarité obtenu avec la source MAB

Le domaine de linéarité offert par la source MAB a été évalué avec le krypton comme gaz de décharge et avec le naphthalène comme composé modèle. Cette évaluation a été effectuée en mode de balayage d'ions présélectionnés sur l'ion moléculaire du

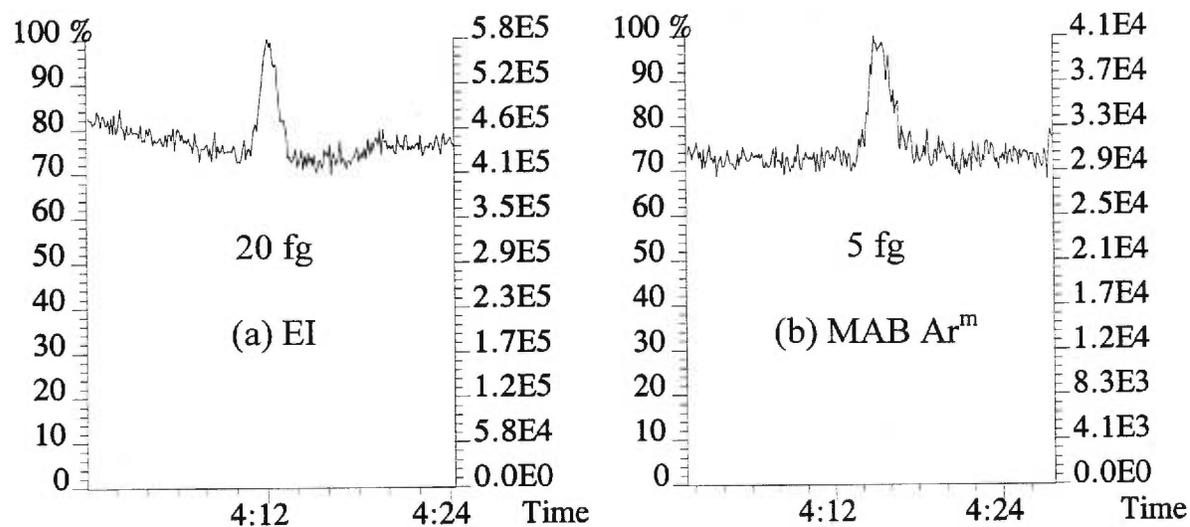


Figure 5. 26 - Traces de limite de détection du 2,4-dichlorobiphényle obtenues en EI (a) et en MAB Ar<sup>m</sup> (b).

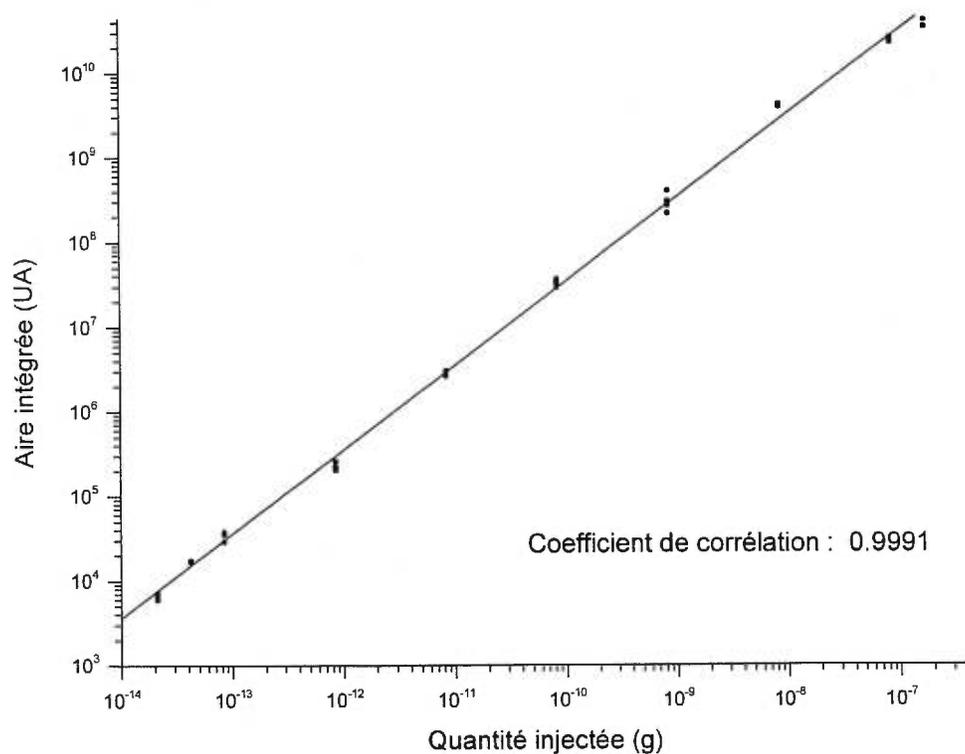


Figure 5. 27 - Domaine de linéarité de la source MAB Kr<sup>m</sup> pour l'analyse de l'ion moléculaire du naphthalène en mode SIM.

naphtalène. La courbe d'étalonnage est présentée à la Figure 5.27. La régression linéaire nous indique que la source MAB procure une linéarité sur plus de 6 ordres de grandeur, ce qui est supérieur à la plupart des détecteurs utilisés dans le domaine de la chimie analytique. Le coefficient de corrélation calculé pour cette courbe est de 0.9991.

### **5.5.3. Stabilité de la source MAB**

La stabilité à long terme de la source MAB version I a été évaluée sur une période couvrant plusieurs mois. Chaque jour, une quantité de 1.8 $\mu$ l de benzène était injectée dans la chambre d'ionisation via le réservoir pour vérifier la sensibilité. L'écart-type relatif sur l'intensité du pic à m/z 78 obtenu avec MAB Kr<sup>m</sup> sur une période de 14 mois n'est que de 4%. Ce résultat prouve, sans contredit, que la stabilité de la source MAB est excellente.

La stabilité à long terme de la source MAB version II a été évaluée par un de nos collaborateurs qui s'est procuré la source MAB version II pour étudier son potentiel dans le domaine des biosciences marines [150]. La sensibilité est demeurée stable sur une période d'utilisation de 3 semaines intensives sans requérir aucune mise au point. La sensibilité a commencé à décroître après cette période à cause de dépôts sur les céramiques de la source d'ionisation et sur les parois de la chambre d'ionisation. Un nettoyage complet de la source a dû être effectué pour retrouver les performances initiales. Cette fréquence d'entretien est normale et correspond à celle de la source d'ionisation par électrons (EI).

La stabilité de la source MAB au cours d'une analyse a aussi été évaluée et comparée à la source EI en mode haute et basse énergie. Pour ce faire, la variation maximale du courant ionique total (TIC) a été mesurée et l'écart-type relatif du rapport des ions moléculaires des nonènes et décènes a été calculé pour l'analyse d'un mélange complexe d'alcènes. Le mélange a été injecté dans le réservoir et l'analyse a été

conduite sur une période de 17 minutes. Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, une quantité supérieure du mélange a dû être injectée avec la source EI en mode basse énergie (10 eV) puisque sa sensibilité est de beaucoup inférieure aux sources MAB et EI en mode haute énergie (voir section 6.3.1). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.15. Selon ces résultats, la source MAB est supérieure en terme de stabilité par rapport à la source EI en mode basse énergie et comparable à la source EI en mode haute énergie (70 eV).

*Tableau 5. 15 - Comparaison de la stabilité entre les sources MAB et EI pour l'analyse d'un mélange d'alcènes*

	MAB Kr	EI (70 eV)	EI (10 eV)
Variation du TIC (%) *	9.1	8.5	20.4
nonènes/décènes x100	4.52	5.48	5.42
Écart-type sur le rapport nonènes/décènes	0.16	0.11	0.38

\* variation entre la troisième et dix-septième minute après l'injection

Il faut mentionner que la qualité de la droite d'étalonnage présentée à la Figure 5.26 démontre aussi que la stabilité de la source MAB est excellente au cours d'analyses effectuées sur plusieurs heures.

#### **5.5.4. Reproductibilité de la source MAB**

La reproductibilité de la source MAB a été évaluée pour l'analyse quantitative d'un mélange de pesticides par GC/MS (balayage SIM) et comparée à celle obtenue avec la source EI en mode haute et basse énergies. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.16. La reproductibilité a été calculée avec l'écart-type relatif sur l'aire des pics GC/MS de 5 injections successives. Selon ces résultats, la source MAB possède une

reproductibilité supérieure à celle obtenue en EI (10 eV) et comparable à celle obtenue en EI (70 eV). Cependant, contrairement à la source EI où les ions moléculaires possèdent de faibles intensités relatives pour la majorité des pesticides, la source MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup> a l'avantage de générer des spectres de masse dans lesquels les ions moléculaires sont prédominants. Cet avantage de la source MAB sera démontré dans le chapitre 6.

En somme, les résultats présentés dans le Tableau 5.16 démontrent qu'il est possible d'effectuer des analyses quantitatives fiables avec la source d'ionisation MAB.

*Tableau 5. 16 - Comparaison de la reproductibilité obtenue avec les sources EI ( 70 eV ), EI ( 10 eV ) et MAB N<sub>2</sub>\* pour l'analyse quantitative d'un mélange de pesticides par GC/MS (balayage SIM)*

	Ecart-type relatif (%) *		
	MAB N <sub>2</sub> *	EI ( 70 eV )	EI ( 10 eV )
Perthane	12	14	29
p,p-DDD	10	11	28
p,p-DDT	10	12	31
Méthoxychlore	11	12	38
Dicofol	12	12	37

\* L'écart-type relatif a été calculé sur les aires des pics GC/MS de cinq injections

## 5.4 CONCLUSION

Les travaux présentés dans ce chapitre avaient comme objectifs de concevoir un design de source MAB fiable, d'optimiser les différents paramètres inhérents à cette source, d'évaluer la composition du faisceau généré par le canon et d'évaluer ses performances analytiques.

Le développement de la source MAB et l'optimisation de ses paramètres mécaniques et physiques, tels le système de déflexion des espèces chargées, la forme et la nature des électrodes, la distance qui les sépare, la pression et le courant, ont permis d'en arriver à une version fonctionnelle et performante. La sensibilité obtenue, selon le gaz, est seulement de 5 à 55 fois inférieure à la source EI, qui est la source conventionnelle la plus sensible. D'autre part, les limites de détection qui peuvent être atteintes avec la source MAB sont aussi basses, et même inférieures, à celles atteintes avec la source EI. Cette dernière remarque est rationalisée par le fait que le courant ionique peut être concentré dans les ions moléculaires en MAB et que le bruit chimique est plus faible avec les sources MAB  $Xe^m$ ,  $Kr^m$ ,  $Ar^m$  et  $N_2^m$  qu'avec la source EI. Le domaine de linéarité offert par la source MAB est plus large que ceux offerts par la majorité des autres sources d'ionisation, et même que ceux offerts par la majorité des systèmes d'analyse et de détection dans le domaine de la chimie analytique. En terme de stabilité et reproductibilité, les résultats présentés aux sections 5.5.3 et 5.5.4 démontrent que la source MAB est équivalente à la source EI, qui a elle-même toujours été considérée excellente.

Ces travaux permettent donc de voir que, dans l'état actuel de ce projet, la source MAB est, au moins, aussi performante que la source EI. Mais encore, plusieurs paramètres de la source MAB peuvent toujours être améliorés. Par exemple, pour ce qui a trait à la géométrie de la chambre d'ionisation, il y a sûrement des améliorations possibles puisque contrairement à la source EI, où les ions sont formés devant la fente de sortie,

avec la source MAB, les ions sont formés sur tout le long de l'axe de sortie des ions. Il doit donc être possible de diriger tous les ions formés dans la chambre d'ionisation vers la fente de sortie en utilisant une géométrie de chambre différente de celle présentement utilisée. Une autre alternative pour remédier au problème d'extraction des ions serait d'orienter le faisceau de particules métastables dans l'axe de la fente de sortie des ions, comme c'est le cas pour le faisceau d'électrons pour la source EI. La source d'ionisation MAB dans sa version présente laisse donc place à l'amélioration, ce qui présuppose encore qu'elle a le potentiel de surpasser la source EI en terme de sensibilité et de limites de détection.

Ce chapitre a aussi permis de voir que la source MAB produisait, sauf pour l'azote, un faisceau de particules quasi-monoénergétique qui couvre, selon le gaz utilisé, un domaine de 8 à 20 eV. Cette caractéristique de la source MAB permet d'envisager la possibilité d'effectuer de l'ionisation et de la fragmentation sélective. Cette possibilité fera d'ailleurs le sujet du prochain chapitre.

## **CHAPITRE 6 POTENTIEL DE LA SOURCE MAB DANS LE DOMAINE DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE ANALYTIQUE**

Au cours des cinq dernières décennies, la spectrométrie de masse analytique n'a jamais cessé de prendre de l'ampleur. Couplée à une technique de séparation, elle est, de nos jours, la technique la plus puissante pour analyser un échantillon, quelque soit sa complexité. Cependant, selon la nature de l'échantillon, le chimiste doit sélectionner la meilleure technique d'ionisation pour extraire le maximum d'information. Pour les molécules de haut poids moléculaire, telles que les biomolécules, on optera pour une technique de désorption tels le bombardement par des atomes ou ions rapides (FAB/LSIMS) ou une technique de vaporisation et d'ionisation d'un liquide en écoulement tel que l'électrospray [18]. Pour les composés volatils de masse inférieure à 1000, les techniques d'ionisation par électrons (EI) et d'ionisation chimique (CI) sont les plus populaires et les plus faciles à opérer. Malgré cette popularité, ces sources possèdent des limitations qui rendent l'analyse de certaines classes de molécules difficile ou qui empêche la réalisation de certains modes d'analyse offerts par les spectromètres de masse (voir chapitre 2).

Les travaux qui seront présentés dans le présent chapitre démontreront que la source MAB a le potentiel de remplacer les sources d'ionisation par électrons et ionisation chimique pour la majorité des applications dans le domaine de la spectrométrie de masse conventionnelle. La source MAB peut également être utilisée dans les applications impliquant les couplages chromatographie-spectrométrie de masse (GC/MS), la détermination de masses exactes et les expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS).

Dans l'objectif d'illustrer le potentiel de la source MAB pour plusieurs types d'applications, les sections subséquentes présenteront des exemples dans lesquels la

source opère à basse et haute énergie de fragmentation. Ces exemples démontreront que la source MAB peut premièrement être utilisée comme source à fragmentation variable pouvant générer plusieurs empreintes différentes et spécifiques à un échantillon. Deuxièmement, la source MAB peut générer des ions moléculaires pour des substances fragiles qui fragmentent excessivement en ionisation par électrons (EI) et ne donnent pas ou presque pas d'ions moléculaires. Troisièmement, la source MAB permet d'effectuer de l'ionisation sélective pour les analyses de mélanges. Et finalement, la source MAB peut être utilisée pour produire exclusivement des ions moléculaires pour la MS/MS ou encore comme source pour les couplages de techniques chromatographiques-spectrométrie de masse.

### **6.1. APPLICATION POUR LA FRAGMENTATION VARIABLE**

Un des domaines d'application de la source MAB concerne sa capacité de contrôler facilement et précisément la fragmentation des molécules organiques. Le degré de fragmentation d'une molécule dépend de la quantité d'énergie interne qui lui est transférée lors de l'ionisation Penning. Selon l'équation 3.4, cette énergie interne dépend de trois paramètres: l'énergie de la particule à l'état métastable, l'énergie d'ionisation de la molécule analysée et l'énergie cinétique de l'électron éjecté suite à l'ionisation Penning (voir équation 3.4, p. 46). Chaque gaz, utilisé avec la source MAB, possède ses propres états métastables avec des énergies spécifiques. Par conséquent, plusieurs spectres contenant de l'information différente peuvent être générés puisque l'énergie transférée à la molécule d'intérêt varie selon le gaz utilisé.

Pour démontrer ce potentiel de la source MAB, une molécule modèle, la pipéridine, a été analysée avec tous les gaz. Les Figures 6.1, 6.2 et 6.3 montrent respectivement les spectres de la pipéridine obtenus avec  $\text{He}^m$  et  $\text{Ne}^m$ ,  $\text{Ar}^m$  et  $\text{Kr}^m$ ,  $\text{Xe}^m$  et  $\text{N}_2^m$ . Ces spectres ont été obtenus avec l'instrument quadripolaire (MM12000, VG). Pour ces spectres et pour les autres spectres présentés dans cette thèse, seules les intensités relatives sont

utilisées puisque les conditions dans lesquelles ils ont été acquis varient d'un spectre à l'autre. Aucune comparaison des intensités absolues n'est donc possible. La structure de la pipéridine est présentée à la Figure 6.1a. Cette molécule a été choisie du fait qu'elle possède un atome d'azote qui favorise la fragmentation par formation d'un ion ammonium quaternaire la rendant ainsi très fragile. On peut constater qu'il est possible de réduire la fragmentation dans le spectre de façon contrôlée en passant graduellement de  $\text{He}^m$  à  $\text{Xe}^m$ , et de complètement éliminer celle-ci avec  $\text{Xe}^m$  (Figure 6.1 à 6.3).

Avec l'utilisation de  $\text{He}^m$  et  $\text{Ne}^m$  (Figure 6.1), on constate un degré de fragmentation élevé, similaire à celui obtenu avec une source EI opérée à 70 eV. Ce résultat est expliqué par l'énergie élevée que possède  $\text{He}^m$  (19.82 eV) et  $\text{Ne}^m$  (16.62 eV). Comme l'énergie d'ionisation de la pipéridine est de 8.05 eV, l'énergie interne maximale qui peut être transférée par  $\text{He}^m$  et  $\text{Ne}^m$  est de 11.77 et 8.57 eV, respectivement (voir équation 3.4). Ces énergies sont suffisantes pour engendrer presque tous les mécanismes de fragmentation possibles pour la pipéridine.

Avec l'utilisation de MAB  $\text{Ar}^m$  (Figure 6.2a), il y a une nette diminution du nombre de fragments et de leurs intensités relatives. La formation des fragments à de faibles rapports  $m/z$  nécessite généralement beaucoup d'énergie et la différence d'énergie entre  $\text{Ar}^m$  (11.55 eV) et l'énergie d'ionisation de la pipéridine n'est que de 3.50 eV. La Figure 6.2b présente le spectre de la pipéridine obtenu avec MAB  $\text{Kr}^m$ . Par rapport à  $\text{He}^m$ ,  $\text{Ne}^m$  et  $\text{Ar}^m$ , on constate une nette réduction de la fragmentation avec  $\text{Kr}^m$ . Le seul fragment intense dans le spectre correspond à la perte d'un hydrogène, mécanisme qui requiert très peu d'énergie pour des composés qui contiennent des amines primaires ou secondaires [149]. L'énergie interne maximale transférée à l'ion de la pipéridine n'est que de 1.87 eV avec  $\text{Kr}^m$ .

Aucun fragment n'est présent dans le spectre MAB lorsqu'on utilise  $\text{Xe}^m$  (Figure 6.3a). Dans ce cas, l'énergie interne transférée à la molécule est tellement faible que même la perte d'un hydrogène n'est pas observée à  $m/z$  84. L'énergie interne maximale

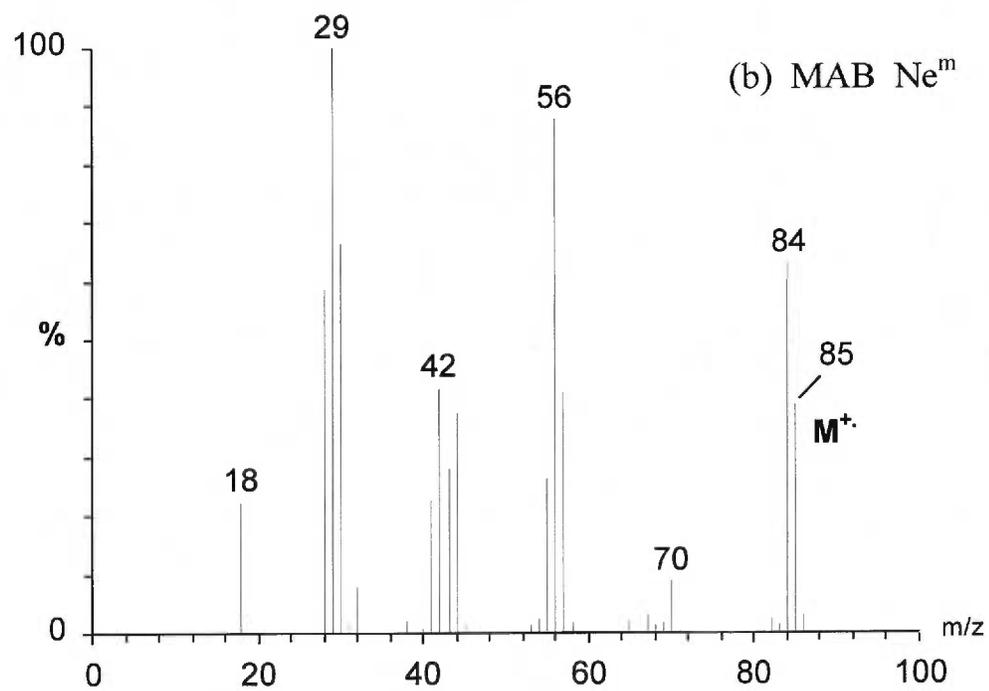
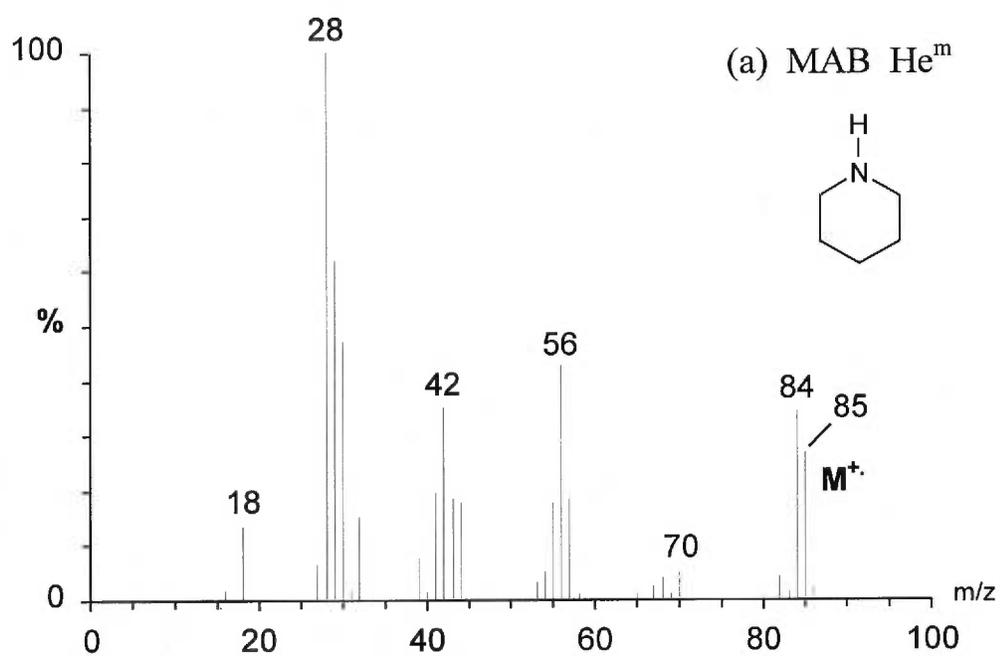


Figure 6. 1 - Spectres MAB de la pipéridine obtenus à l'aide de He<sup>m</sup> (a) et Ne<sup>m</sup> (b).

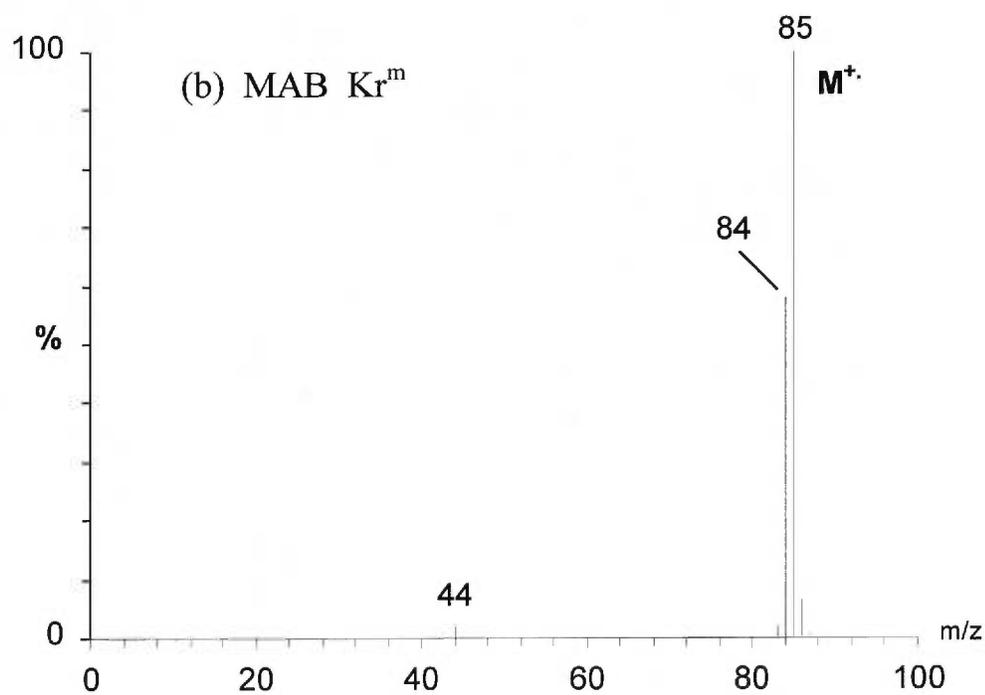
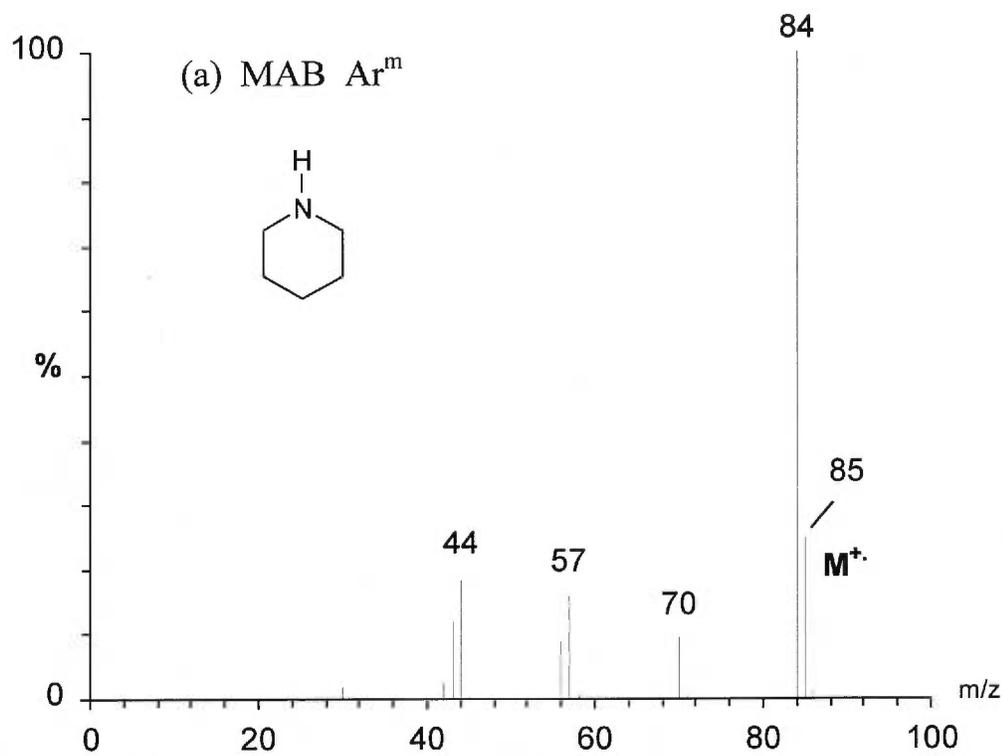


Figure 6.2 - Spectres MAB de la pipéridine obtenus à l'aide de  $Ar^m$  (a) et  $Kr^m$  (b).

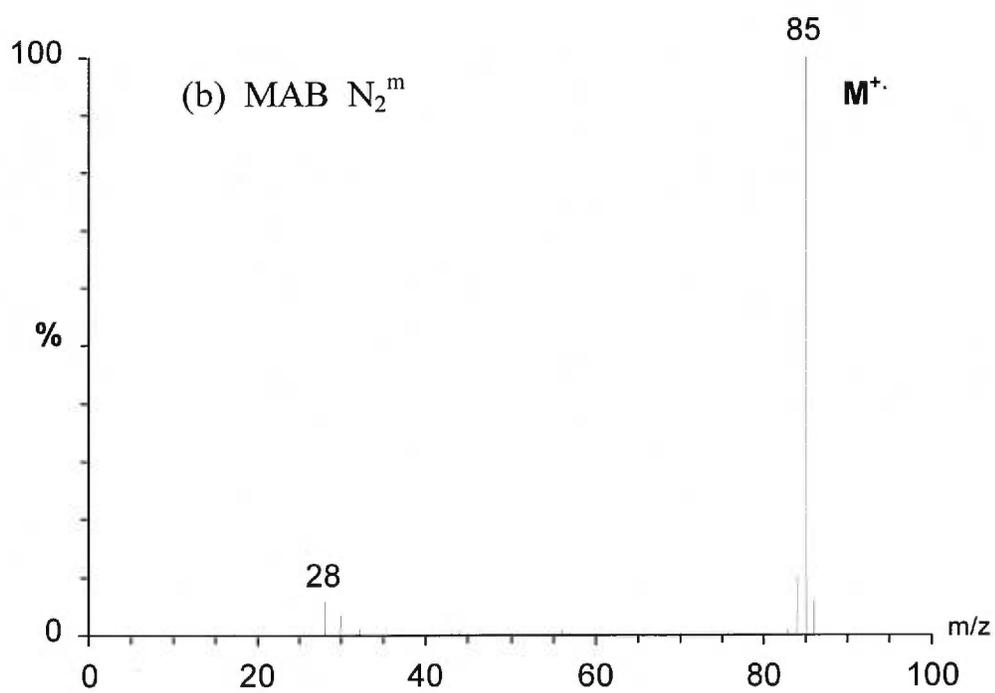
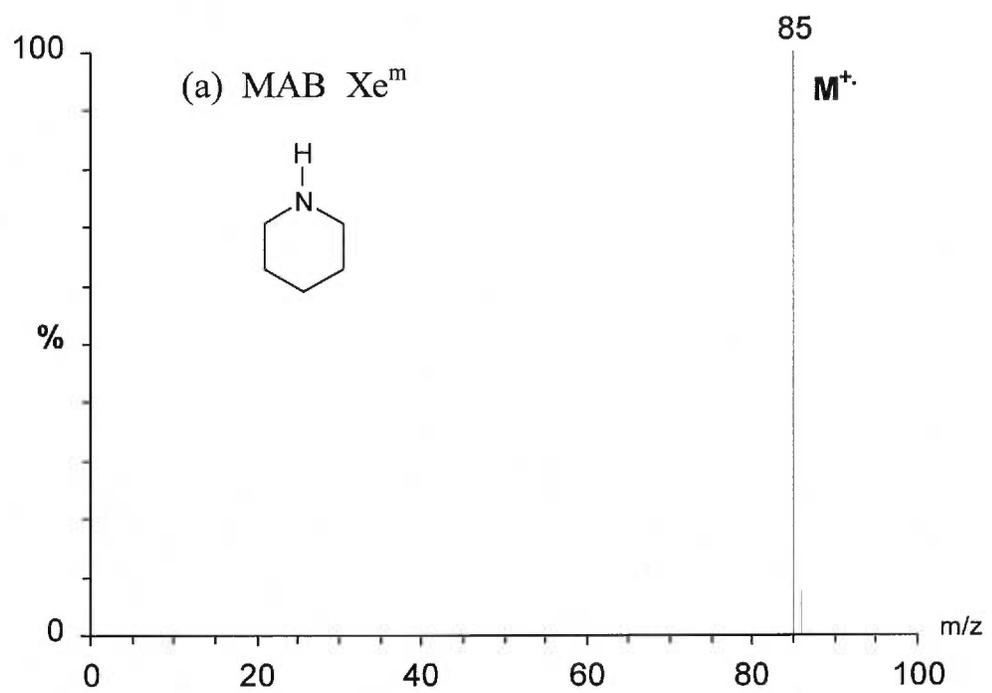


Figure 6.3 - Spectres MAB de la pipéridine obtenus à l'aide de  $Xe^m$  (a) et  $N_2^m$  (b).

transférée par  $\text{Xe}^m$  est de 0.27 eV, ce qui explique l'absence de toute fragmentation. La Figure 6.3b présente le spectre de la pipéridine obtenu avec MAB  $\text{N}_2^m$ . Ce spectre est très similaire à ceux obtenus avec  $\text{Xe}^m$  et  $\text{Kr}^m$  (Figure 6.3a et 6.2b, respectivement). Cela est dû au domaine d'énergie couvert par quatre états métastables de l'azote, de 8.50 à 11.88 eV (voir Tableau 3.1, p.24). Les faibles énergies des trois premiers états (8.52, 8.67 et 9.02 eV) favorisent la formation des ions moléculaires, alors que l'état métastable dont l'énergie est de 11.88 eV favorise la formation des fragments aux rapports  $m/z$  44, 57, 70 et 84. La faible intensité relative du fragment au rapport  $m/z$  84 obtenue avec  $\text{N}_2^m$  par rapport à celle obtenue avec  $\text{Kr}^m$  (Figure 6.2b) démontre la faible proportion des métastables de l'azote qui possèdent une énergie de 11.88 eV (voir section 4.3.3).

Selon les spectres de pipéridine présentés, il est possible d'obtenir, en MAB, un spectre dont le degré de fragmentation est modulable en fonction des besoins. Cette aptitude de la source MAB permet d'évaluer les énergies d'ionisation et d'apparition des molécules analysées. En effet, selon les résultats obtenus avec  $\text{Xe}^m$  et  $\text{Kr}^m$  (Figure 6.2b et 6.3a), on peut déduire que les énergies d'apparition des fragments correspondant à la perte d'un hydrogène ( $m/z$  84) et celui présent au rapport  $m/z$  44 se situent entre 8.32 eV et 9.92 eV puisque ces derniers sont présents dans le spectre MAB  $\text{Xe}^m$  et absents dans le spectre MAB  $\text{Kr}^m$ . Cependant, la faible intensité du pic à 44 peut provenir de l'état métastable de  $\text{Kr}^m$  à 10.56 eV (voir section 4.3.3). Si tel est le cas, l'énergie d'apparition de cet ion se situe entre 9.92 et 10.56 eV. Ces données thermodynamiques ne sont pas disponibles dans la littérature pour la pipéridine et pour beaucoup d'autres molécules.

Une étude approfondie sur l'information spectrale générée avec la source MAB, pour tous les gaz utilisés, a été réalisée pour plusieurs classes de composés. Le Tableau 6.1 résume l'information spectrale pouvant être générée avec chaque gaz en donnant la plage d'énergie transférée pour chaque classe de composé. Plus cette plage est large, plus l'information spectrale est diversifiée. À l'inverse, plus elle est réduite, plus l'information est sélective.

Étant donné que le domaine d'énergie interne transféré est grand avec le néon et l'hélium (5-12 eV), ces gaz sont utiles pour obtenir des fragments qui nécessitent beaucoup d'énergie pour être formés. Les molécules aromatiques en sont un bon exemple. En général, lorsqu'on utilise les particules  $\text{He}^m$  et  $\text{Ne}^m$ , la quantité et l'intensité relative des fragments sont toujours aussi importantes que pour la pipéridine (Figure 6.1). Seule la famille des polycycles aromatiques fait exception à cette règle. Peu de fragments de faibles intensités relatives sont formés avec cette famille de composés. Le même phénomène est observé avec l'ionisation par électrons [151].

La plupart des composés chimiques ne présentent que quelques fragments possédant de faibles énergies d'apparition lorsqu'ils sont ionisés par  $\text{Ar}^m$ , puisque le domaine d'énergie interne transféré est faible (0-4 eV)(Tableau 6.1). Les petites molécules aromatiques très rigides et les polycycles aromatiques sont les seules qui ne fragmentent pas avec  $\text{Ar}^m$ . En général, la fragmentation des composés aliphatiques est plus importante que celle des composés aromatiques. Ces observations nous indiquent que les énergies d'apparition des fragments de molécules aliphatiques sont généralement plus basses que celle des molécules aromatiques. De plus, les fragments présents dans les spectres MAB  $\text{Ar}^m$  correspondent surtout à des réarrangements moléculaires puisque ces derniers nécessitent, en général, moins d'énergie que les ruptures simples [152]. Quelques exemples des types de fragments observés avec  $\text{Ar}^m$  seront présentés à la section 6.2.1.

Habituellement, peu de composés fragmentent avec l'utilisation de  $\text{Kr}^m$ . Seules les familles de composés contenant de longues chaînes aliphatiques saturées ou les composés très labiles présentent des fragments d'intensité significative dans les spectres  $\text{Kr}^m$ . Cependant, les ions moléculaires sont pratiquement toujours prédominants pour tous les types de molécules.

L'utilisation du  $\text{Xe}^m$  se limite aux composés qui possèdent des énergies d'ionisation inférieures à 8.32 eV. Selon le Tableau 6.1, on voit que peu de familles de composés

peuvent être ionisées par  $Xe^m$  (les X dans le Tableau indique qu'il est impossible d'ioniser ces familles). Toutefois, cette limitation implique un avantage très intéressant qui sera traité à la section 6.4 ; l'ionisation sélective.

Le Tableau 6.1 ne présente pas de domaine d'énergie interne transférée avec  $N_2^m$  étant donné que ce gaz possède quatre états métastables couvrant un domaine d'énergie assez large. Les résultats compilés avec ce gaz indiquent des résultats similaires au Krypton. Les ions moléculaires sont prédominants et quelques fragments sont présents puisque l'état métastable possédant une énergie de 11.88 eV peut induire de la fragmentation (voir Tableau 3.1, p. 24).

Le pouvoir de contrôler la fragmentation avec la source MAB peut servir dans plusieurs autres circonstances lors d'expériences de spectrométrie de masse. Par exemple, cette caractéristique peut être très utile pour des études physico-chimiques fondamentales traitant la thermodynamique de la fragmentation et la mesure des énergies d'ionisation et d'apparition. L'aptitude de la source MAB de pouvoir concentrer le courant ionique dans l'ion moléculaire peut être très utile pour la mesure de la masse exacte d'une molécule inconnue puisque seul cet ion est utilisé. De cette façon, on augmente la sensibilité de l'instrument pour ce type d'expérience ainsi que la fiabilité des résultats obtenus. La possibilité de concentrer l'intensité ionique dans l'ion moléculaire et d'éliminer les fragments peut être extrêmement utile dans d'autres circonstances comme pour les analyses par GC/MS en mode de balayage d'ions présélectionnés (SIM) et pour les expériences MS/MS. Ces aptitudes de la source MAB vont être exploitées dans les sections ultérieures du présent chapitre et dans le chapitre 7. La prochaine section présentera une autre application où la capacité de la source MAB à contrôler le degré de fragmentation peut être exploitée à très bon escient.

Tableau 6. 1 - Domaines d'énergie interne transférés à quelques familles de composés suite à l'ionisation par MAB  $Xe^m$ ,  $Kr^m$ ,  $Ar^m$ ,  $Ne^m$  et  $He^m$ .

Famille †	Nombre de carbones	Energie d'ionisation (eV) *	Domaine d'énergie interne transférée (eV)				
			$Xe^m$	$Kr^m$	$Ar^m$	$Ne^m$	$He^m$
Alcanes	5 - 12	9.3 - 10.4	X	0 - 0.6	0 - 2.2	0 - 7.3	0 - 10.5
Alcènes	6 - 10	8.8 - 9.4	X	0 - 1.2	0 - 2.8	0 - 7.8	0 - 11.1
Alcyne	5 - 8	9.9 - 10.1	X	X	0 - 1.6	0 - 6.7	0 - 9.9
Diènes	8 - 10	8.4 - 9.5	X	0 - 1.5	0 - 3.2	0 - 8.2	0 - 11.4
Aromatiques	6 - 14	8.4 - 9.2	X	0 - 1.5	0 - 3.2	0 - 8.2	0 - 11.4
Polycycles aromatiques	10, 14	7.4 - 8.1	0 - 0.87	0 - 2.5	0 - 4.1	0 - 9.2	0 - 12.4
Fluorés	5-9	9.9 - 11.6	X	X	0 - 1.6	0 - 6.7	0 - 9.9
Chlorés	3 - 8	10.5 - 10.8	X	X	0 - 1.0	0 - 6.1	0 - 9.3
Bromés	2 - 8	10.0 - 10.3	X	X	0 - 1.6	0 - 6.6	0 - 9.8
Iodés	1 - 8	9.1 - 9.5	X	0 - 0.9	0 - 2.6	0 - 7.6	0 - 10.8
Amines primaires	1 - 9	8.6 - 9.0	X	0 - 1.3	0 - 2.9	0 - 8.0	0 - 11.2
Amines secondaires	3 - 9	7.7 - 8.2	0 - 0.6	0 - 2.2	0 - 3.9	0 - 8.9	0 - 12.1
Amines tertiaires	3 - 12	7.3 - 8.4	0 - 1.0	0 - 2.6	0 - 4.3	0 - 9.3	0 - 12.5
Nitriles	2 - 6	11.2 - 12.2	X	X	0 - 0.4	0 - 5.4	0 - 8.6
Nitros	6	9.9 - 11.6	X	X	0 - 1.6	0 - 6.7	0 - 9.9
Alcools	1 - 8	9.8 - 10.8	X	0 - 0.2	0 - 1.8	0 - 6.9	0 - 10.1
Cétones	3 - 10	9.1 - 9.7	X	0 - 0.8	0 - 2.4	0 - 7.5	0 - 10.7
Aldéhydes	3 - 8	9.7 - 10.0	X	0 - 0.3	0 - 1.9	0 - 7.0	0 - 10.2
Ethers	4 - 6	9.3 - 9.5	X	0 - 0.7	0 - 2.3	0 - 7.4	0 - 10.6
Esters	4, 6	9.9 - 10.0	X	X	0 - 1.6	0 - 6.7	0 - 9.9
Acides carboxyliques	2 - 7	10.1 - 10.7	X	X	0 - 1.4	0 - 6.5	0 - 9.7
Thiols	3 - 6	9.1 - 9.2	X	0 - 0.8	0 - 2.4	0 - 7.5	0 - 10.7
Aromatiques monosubstitués	6 - 10	7.7 - 9.9	0 - 0.6	0 - 2.2	0 - 3.8	0 - 8.9	0 - 12.1
Aromatiques disubstitués	6 - 8	7.3 - 10.3	0 - 1.0	0 - 2.6	0 - 4.2	0 - 9.3	0 - 12.5

† les différentes familles correspondent à des hydrocarbures saturés possédant le groupement fonctionnel mentionné

\* [129,149]

X indique qu'il est impossible d'ioniser ces familles

### **6.1.2 Application pour l'identification d'un composé inconnu à l'aide d'une banque de spectres**

L'identification d'une molécule inconnue par spectrométrie de masse peut être longue et difficile selon le type de spectromètre qui est disponible. Par exemple, avec les instruments qui ne possèdent pas un grand pouvoir de résolution tels les quadripôles, il est impossible de déterminer la masse exacte d'une molécule inconnue pour en calculer sa formule empirique. L'élucidation doit alors se faire avec la masse nominale de l'ion de plus haute masse et des fragments présents dans le spectre. Pour ce faire, le chimiste doit posséder beaucoup d'expérience dans l'interprétation des spectres de masse pour déterminer la structure d'une molécule inconnue. Autrement, l'analyse peut être longue et ardue. De plus, même un chimiste expérimenté peut éprouver de la difficulté à élucider la structure des composés qui ne génèrent pas ou presque pas d'ions moléculaires. Pour ces raisons et pour accélérer l'analyse, une autre méthode est fréquemment utilisée pour l'analyse d'échantillons inconnus par spectrométrie de masse. Elle consiste à utiliser une banque de spectres pour déterminer à quelle empreinte spectrale correspond le spectre de la molécule inconnue. Pour ce faire, il faut construire une banque de spectres de masse avec une technique d'ionisation qui génère des spectres très reproductibles. Cette banque doit contenir, autant que possible, tous les spectres des composés commercialement connus. Ensuite, un logiciel doit comparer le spectre de masse de la molécule inconnue avec la banque dans le but de trouver une empreinte spectrale similaire à celle-ci. Une liste de spectres avec leurs molécules correspondantes est finalement présentée par ordre de similarité décroissante. Cette méthode d'identification est très utilisée pour l'analyse d'échantillons complexes par GC/MS.

Présentement, la seule technique d'ionisation utilisée à cette fin est l'ionisation par électrons. La raison en est simple : l'ionisation par électrons est l'une des seules

techniques conventionnelles qui permet d'obtenir des spectres relativement reproductibles dans le temps et sur différents instruments. Les banques de spectres EI correspondent à des conditions d'acquisition fixes : une énergie d'ionisation de 70 eV et une température de source de 200°C. Par conséquent, chaque molécule possède une seule empreinte et comme cette technique produit une fragmentation extensive, la distinction entre deux composés de même masse et de structure similaire peut être difficile. Il en est de même pour les composés qui ne génèrent pas ou presque pas d'ions moléculaires; leurs masses moléculaires peuvent être confondues avec leurs fragments correspondants à la plus haute masse dans les spectres.

La capacité de la source MAB pour la fragmentation modulable pourrait être exploitée pour cette application très populaire. La source MAB permet de prendre six empreintes différentes pour chaque composé tel que présenté pour la pipéridine aux Figures 6.1 à 6.3. Cet avantage de la source MAB permettrait d'identifier une molécule inconnue à l'aide d'une banque de spectres MAB avec une très grande fiabilité. La possibilité de confondre deux molécules dont les spectres EI sont très similaires serait pratiquement nulle avec la source MAB. De plus, la source MAB avec  $Xe^m$ ,  $Kr^m$  et  $N_2^m$  permet d'obtenir des ions moléculaires intenses et ce, même pour les composés qui ne génèrent pratiquement pas d'ions moléculaires en EI. Par conséquent, aucune confusion n'est donc possible pour la détermination de la masse moléculaire d'une molécule inconnue. L'avantage de la source MAB pour produire des ions moléculaires prédominants sera davantage exploité à la section 6.3.

Il est aussi possible de varier l'énergie des électrons en EI pour obtenir plusieurs empreintes différentes pour une même molécule mais les spectres obtenus sont difficilement reproductibles à basse énergie. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer le manque de reproductibilité des spectres à des énergies inférieures à 20 eV et seront traités à la section 6.3.4. Par conséquent, il faut travailler à des énergies supérieures à 20 eV pour obtenir une reproductibilité de fragmentation acceptable. Malheureusement, le degré de fragmentation varie très peu entre 20 eV et 70 eV en ionisation par

électrons. De plus, l'énergie des électrons est difficile à calibrer pour permettre une bonne reproductibilité de fragmentation.

La grande force de la source MAB pour cette application est l'excellente reproductibilité des spectres qu'elle génère. Cela est expliqué par le fait que l'énergie d'ionisation correspond à un état quantique. Par conséquent, contrairement à la source EI en mode basse énergie, aucun calibrage d'énergie des particules qui produisent l'ionisation n'est nécessaire. Le seul paramètre qu'il faille contrôler est la température de la source. Des variations importantes de la température de la source peuvent induire des variations du degré de fragmentation [22,40,153-156].

## **6.2. APPLICATIONS POUR L'IONISATION EN MODE HAUTE ÉNERGIE**

### **6.2.1. Application pour l'analyse structurale**

Bien que les énergies des états métastables de l'hélium et du néon soient de 19.9 et 16.7 eV respectivement, presque tous les mécanismes de fragmentation se produisent pour la plupart des familles de composés organiques. En effet, les énergies d'apparition de leurs fragments sont généralement inférieures à 20 eV [149]. La seule exception, valable aussi pour la source EI, est la famille des polycycles aromatiques [151]. Ces composés requièrent une très grande énergie pour fragmenter.

Avec MAB Ar<sup>m</sup> et Kr<sup>m</sup>, les patrons de fragmentation dépendent de la nature de l'analyte. En général, la famille des polycycles aromatiques et les petites molécules aromatiques ne génèrent aucun fragment. Par contre, ces particules métastables peuvent générer quelques fragments très utiles pour l'analyse structurale d'un analyte dans le cas des composés aliphatiques.

Pour démontrer que la source MAB génère des ions caractéristiques des molécules analysées, trois exemples d'interprétation de spectres de masse seront présentés. Trois types de molécules ont été sélectionnés : aliphatique, aliphatique cyclique et aromatique. Les intensités relatives et les structures possibles des différents ions sont présentées dans les Tableaux 6.2, 6.3 et 6.4.

Le Tableau 6.2 présente les principaux ions formés suite à l'ionisation du 2-heptanone avec MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup>, Ar<sup>m</sup> et Kr<sup>m</sup>. À titre de comparaison, les ions formés sous ionisation électronique ont aussi été inclus. Seuls les ions dont les intensités étaient supérieures à 0.1% ont été inclus dans ce tableau. Plusieurs observations peuvent être faites à partir des résultats de ce tableau, :

- 1) les spectres MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup> et EI possèdent des patrons de fragmentation très similaires;
- 2) MAB He<sup>m</sup> et Ne<sup>m</sup> génèrent des ions à basse masse qui peuvent aider à l'élucidation de la structure d'une molécule inconnue. Par exemple, les ions aux rapports m/z 15 et 31 nous indiquent, respectivement, la présence d'un groupement CH<sub>3</sub> et la présence d'un atome d'oxygène (CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>);
- 3) avec ces trois mêmes modes d'ionisation, tous les fragments caractéristiques d'une cétone aliphatique sont présents (m/z 29, 43, 57, 71, 85 et 99). Ces ions correspondent aux ruptures simples du 2-heptanone. De plus, l'ion à m/z 58 confirme cette hypothèse puisque cet ion correspond au réarrangement McLafferty qui est propre aux cétones méthyliques et aux dialkylcétones [152];
- 4) un inconvénient est toutefois imputé à ces trois modes; plusieurs ions, qui proviennent de fragmentations successives, ne sont pas riches en information [19]. Ces ions peuvent fausser l'interprétation des spectres et une certaine expertise est nécessaire pour extraire l'information utile. Pour le 2-heptanone, il s'agit des ions suivants; m/z 28, 39, 41, 42, 44, 55, 56, 59, 72 et 86;

- 5) avec MAB Ar<sup>m</sup> et Kr<sup>m</sup>, le nombre d'ions à interpréter est moins élevé par rapport aux autres modes d'ionisation et le courant ionique est concentré dans les ions à haute masse plus riches en information;
- 6) MAB Ar<sup>m</sup> produit toute l'information utile à l'élucidation, la série caractéristique des cétones (m/z 43, 57, 71, 85 et 99) et un intense fragment à m/z 58 correspondant au réarrangement McLafferty;
- 7) MAB Kr<sup>m</sup> génère peu d'ions, mais l'ion moléculaire est prédominant, ce qui facilite son assignation;
- 8) Des observations plus globales nous indiquent que; le courant ionique correspondant à des réarrangements est, en général, plus intense lorsqu'on diminue l'énergie des particules qui ionisent (de He<sup>m</sup> à Kr<sup>m</sup>), ce qui suit la théorie de la décomposition unimoléculaire des ions [152], et le courant ionique des ions fragments contenant un hétéroatome est plus élevé que les ions fragments alkyles, ce qui suit la règle de Stevenson [152].

Le Tableau 6.3 présente les principaux ions formés par l'ionisation de la pipéridine avec MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup> et Ar<sup>m</sup>. Seuls les ions dont les intensités étaient supérieures à 5% ont été inclus dans ce tableau. MAB Kr<sup>m</sup> génère un ion moléculaire prédominant et seulement deux ions fragments qui ne peuvent être très utiles pour l'élucidation structurale (voir Figure 6.2b). En plus des observations 1, 7 et 8 déjà mentionnées ci-dessus pour le 2-heptanone, le Tableau 6.3 indique que presque tous les ions d'intensité relative significative (sauf m/z 39) sont caractéristiques de la pipéridine avec la source MAB, et ce, malgré la complexité des spectres des molécules aliphatiques cycliques contenant des hétéroatomes [151].

Les spectres du butylbenzène obtenus avec MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup>, Ar<sup>m</sup> et Kr<sup>m</sup> sont présentés dans le Tableau 6.4. La faible intensité des fragments à basse masse, observée avec tous les modes d'ionisation, est expliquée par la présence du noyau aromatique qui stabilise la charge positive [151]. Toutefois, MAB He<sup>m</sup> transfère suffisamment d'énergie pour générer les fragments à basse masse qui nécessitent beaucoup d'énergie [149].

Tous les fragments caractéristiques d'un noyau aromatique sont d'ailleurs formés ( $m/z$  39, 51, 52, 65, 77, 78 et 79). L'intensité relative des fragments diminue rapidement à partir de  $\text{He}^m$  jusqu'à  $\text{Kr}^m$ , ce qui reflète l'importante énergie nécessaire pour fragmenter le butylbenzène.

En somme, les spectres de masse obtenus avec la source MAB sont similaires à EI en terme de types de fragments générés. Par conséquent, les spectres MAB sont aussi faciles à interpréter que les spectres EI, et même plus faciles avec MAB  $\text{Ar}^m$  et  $\text{Kr}^m$  puisque les ions fragments proviennent de ruptures ou de réarrangements simples. En effet, avec les sources EI, MAB  $\text{He}^m$  et  $\text{Ne}^m$ , l'énergie interne transférée aux ions moléculaires peut être très élevée ( $> 10$  eV), ce qui résulte en un spectre de masse complexe contenant des ions fragments provenant de fragmentation séquentielle [19]. Cette complexité rend souvent l'élucidation structurale plus difficile puisque la fraction des ions qui contiennent de l'information structurale significative doit être extraite de la grande quantité d'ions présents dans les spectres.

Les trois espèces métastables  $\text{He}^m$ ,  $\text{Ne}^m$  et  $\text{Ar}^m$  peuvent donc être utilisées à bon escient pour l'interprétation structurale d'un analyte inconnu. De plus, comme MAB  $\text{He}^m$  et  $\text{Ne}^m$  génèrent beaucoup de fragments, il est possible de distinguer des isomères de position. Cette application sera présentée à la section suivante.

Une autre application de la source MAB peut aussi être notée dans les Tableaux 6.2 à 6.4; à savoir, la détermination approximative des énergies d'apparition des ions fragments. Par exemple, le Tableau 6.3 nous indique que l'énergie d'apparition du fragment à  $m/z$  39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ) se situe entre 16.62 et 19.82 eV pour la pipéridine puisque ce fragment n'est pas observé dans le spectre MAB  $\text{Ne}^m$  (16.62 eV) alors qu'il est présent dans le spectre  $\text{He}^m$  (19.82 eV).

Tableau 6. 2 - Interprétation des spectres du 2-heptanone obtenus avec MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup>, Ar<sup>m</sup>, Kr<sup>m</sup> et EI (70 eV)

Ion (m/z)	Structure possible	Perte possible	Intensité relative				
			He <sup>m</sup>	Ne <sup>m</sup>	Ar <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>	EI
15.0235	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sup>·</sup>	2.0	0.5	-	-	0.2
27.0235	CH <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sup>·</sup>	6.0	1.0	-	-	9.4
27.9949	CO <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.7	-	-	-	0.9
28.0313	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sup>·</sup>	0.4	-	-	-	1.9
29.0027	CHO <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0.9	-	-	-	0.4
29.0391	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>·</sup>	15.7	9.7	-	-	8.2
31.0184	CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.4	0.3	-	-	1.2
39.0235	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O	1.5	0.2	-	-	8.1
41.0391	CH <sub>3</sub> CHCH <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>·</sup>	16.0	9.6	0.2	-	12.8
42.0106	CH <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1.3	0.9	-	-	3.5
42.0470	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.8	1.3	-	-	2.7
43.0184	CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>·</sup>	100	100	5.4	0.1	100
43.0558	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>·</sup>	20.1	33.5	-	-	30.6
44.0262	CH <sub>3</sub> CHO <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>·</sup>	1.9	2.3	0.3	-	2.3
44.0626	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COCHCH <sub>2</sub> <sup>·</sup>	0.8	1.2	-	-	1.0
55.0548	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>·</sup>	7.1	6.0	-	-	5.6
56.0626	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1.1	0.8	0.9	0.5	1.2
57.0340	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>·</sup>	1.6	2.3	0.3	-	1.8
58.0419	CH <sub>3</sub> COHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>·</sup>	33.3	44.4	100	17.1	83.7
59.0497	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sup>·</sup>	4.9	6.2	19.9	33.8	13.1
71.0497	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>·</sup>	6.4	10.7	13.5	1.3	15.1
72.0575	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>·</sup>	1.1	1.4	3.2	14.9	3.8
85.0653	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>·</sup>	0.9	1.1	4.1	11.3	3.5
86.0732	CH <sub>3</sub> COH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1	0.2	0.7	2.7	0.6
99.0810	(M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>·</sup>	1.1	1.3	9.7	3.9	4.7
114.014	M <sup>+</sup>	-	2.7	3.3	16.2	100	8.1

- fragment absent

Tableau 6. 3 - Interprétation des spectres de la pipéridine obtenus avec MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup>, Ar<sup>m</sup> et EI (70 eV)

Ion (m/z)	Structure possible	Perte possible	Intensité relative			
			He <sup>m</sup>	Ne <sup>m</sup>	Ar <sup>m</sup>	EI
28	CHNH <sup>+</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>·</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	100	58.6	-	100
29	CH <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>·</sup> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>·</sup>	61.8	100	-	33.3
30	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>·</sup>	47.1	66.2	1.9	29.7
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sup>·</sup>	7.6	-	-	13.9
41	CH <sub>2</sub> NCH <sup>+</sup> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>·</sup> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sup>·</sup>	19.7	22.3	-	17.0
42	CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>·</sup>	35.0	41.4	2.5	28.6
43	CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>·</sup>	18.5	28.0	12.1	24.3
44	CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>·</sup>	17.8	37.6	18.5	34.0
55	CHCHNHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>·</sup> CH <sub>4</sub> N <sup>·</sup>	17.8	26.1	-	11.7
56	CH <sub>2</sub> CHNHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>·</sup>	42.7	87.9	8.9	47.6
57	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>·</sup>	18.5	40.8	15.9	46.0
70	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>·</sup>	5.1	8.9	9.6	13.5
84	(M-H) <sup>+</sup>	H <sup>·</sup>	34.4	63.1	100	89.9
85	M <sup>+</sup>	-	26.8	38.9	24.8	54.5

- fragment absent

Tableau 6. 4 - Interprétation des spectres du butylbenzène obtenus avec MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup>, Ar<sup>m</sup>, Kr<sup>m</sup> et EI (70 eV)

Ion (m/z)	Structure possible	Perte possible	Intensité relative				
			He <sup>m</sup>	Ne <sup>m</sup>	Ar <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>	EI
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	5.1	2.5	-	-	3.0
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	2.5	1.9	-	-	1.1
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>	2.2	-	-	-	4.8
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub>	5.7	3.8	-	-	3.0
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.6	-	-	-	0.2
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	2.5	3.8	1.3	-	1.6
51	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3.2	-	-	-	4.2
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	2.5	-	-	-	1.2
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	1.0	-	-	-	0.7
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	1.6	-	-	-	0.5
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.0	1.3	1.9	-	0.4
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	17.8	1.3	-	-	10.6
66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1.9	-	-	-	0.7
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	9.6	3.2	-	-	6.1
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	8.3	5.1	5.7	-	6.0
79	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	5.1	4.5	1.3	-	3.0
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	100	100	47.1	0.3	100
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	29.3	33.8	100	3.8	48.7
103	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	2.5	2.5	-	-	2.9
104	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.5	1.9	-	-	2.0
105	(M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.7	7.0	8.9	-	9.2
106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.3	1.9	2.5	-	1.1
119	(M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub>	0.6	1.3	3.2	-	1.0
132	(M-H <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	2.5	0.6	-	-	1.9
134	M <sup>+</sup>	-	12.7	10.2	27.4	100	30.0

- fragment absent

### 6.2.2. Application pour la distinction d'isomères

Les isomères sont des composés dont la formule empirique est identique mais dont les formules développées (structure) sont différentes. L'isomérisie de position se rencontre lorsque les molécules isomères renferment un même groupe fonctionnel qui peut être placé à des positions différentes sur un même squelette carboné.

La distinction de ce type d'isomères par spectrométrie de masse est possible, mais elle dépend essentiellement de la technique d'ionisation utilisée. La source EI, opérée à haute énergie (70 eV), ne permet pas ce type d'analyse puisque les spectres des différents isomères montrent qu'une légère différence [18,157]. Par contre, Brophy et al. ont démontré que l'ionisation électronique à basse énergie et basse température pouvait être employée à cette fin [157]. Cette technique a cependant quelques inconvénients. Premièrement, la chambre d'ionisation doit être refroidie pour effectuer les expériences à basse température, ce qui complique le montage expérimental. Deuxièmement, la sensibilité de ce mode d'ionisation est faible et la reproductibilité de la fragmentation dépend beaucoup du contrôle de l'énergie des électrons. Ces limitations sont traitées en dans les sections 2.2 et 6.3.1.

Une autre approche utilisée pour la distinction d'isomères est l'ionisation chimique par échange de charge [19]. Bien que les résultats soient impressionnants, leur comparaison avec la source EI (70 eV) démontrent que les isomères étudiés dans ces travaux sont faciles à distinguer. D'autre part, la reproductibilité des patrons de fragmentation obtenue avec la source CI est sensible aux conditions de pression du gaz réactif. Un autre inconvénient de cette méthode est relié à la toxicité des gaz réactifs utilisés.

L'ionisation Penning permet aussi de faire de la distinction d'isomères. D'ailleurs, Jones et Harrison [5] ont déjà démontré qu'il est possible de différencier les isomères du butène à l'aide des particules métastables de l'argon, de l'azote et du néon.

Des travaux ont été réalisés dans le cadre de ce projet pour confirmer cette aptitude de l'ionisation Penning. Les trois isomères du xylène ont été choisis comme exemple puisqu'ils sont normalement difficiles à différencier avec d'autres techniques d'ionisation. Les atomes métastables de l'hélium ou du néon ont été les seuls utilisés car aucun fragment ne peut être généré avec les autres particules métastables. Le tableau 6.5 présente les intensités relatives des différents fragments des trois isomères du xylène qui sont générés suite à l'ionisation avec  $\text{He}^m$ . Selon les résultats, les fragments aux masses 77, 104 et 105 peuvent être utilisés pour différencier les isomères avec certitude. Les écarts entre les intensités ne sont pas très grands mais ces résultats sont reproductibles sur plusieurs jours dans les mêmes conditions de température. Cette précision provient du fait que l'énergie des états métastables est quantique, elle ne peut donc pas varier en fonction des paramètres expérimentaux. Cette variation en fonction des paramètres expérimentaux peut être observé avec d'autres techniques d'ionisation tels l'ionisation électronique, chimique et le bombardement par atomes ou ions rapides. Avec l'utilisation de  $\text{Ne}^m$ , les trois isomères peuvent aussi être différenciés à l'aide des fragments 78, 79 et 105 (Tableau 6.6). Pour les isomères aliphatiques, les particules métastables  $\text{Ar}^m$ ,  $\text{Kr}^m$  et  $\text{N}_2^m$  peuvent aussi être utilisées avec succès, comme l'ont démontré Jones et Harrison [5].

L'avantage de la source MAB pour ce type d'application consiste en l'excellente reproductibilité des patrons de fragmentation. Ce phénomène est dû à la nature quantique des espèces utilisées pour générer l'ionisation. De plus, contrairement à la source CI par échange de charge, les gaz utilisés avec la source MAB sont totalement inoffensifs pour la santé.

Tableau 6. 5 - Intensité relative des fragments obtenus suite à l'ionisation des trois isomères de xylène avec MAB He<sup>m</sup> et balayage MS

m/z	Intensité relative des fragments *		
	m-xylène	o-xylène	p-xylène
65	25.9 ± 0.8	25.9 ± 0.4	24.4 ± 0.1
77	<b>42.5 ± 0.5</b>	<b>40.1 ± 1.0</b>	<b>43.4 ± 0.3</b>
78	10.3 ± 0.2	10.3 ± 0.0	9.8 ± 0.3
79	21.3 ± 0.1	20.4 ± 0.4	21.3 ± 0.3
91	100	100	100
103	13.7 ± 0.4	13.7 ± 0.4	13.5 ± 0.1
104	<b>13.7 ± 0.2</b>	<b>13.9 ± 0.1</b>	<b>15.1 ± 0.1</b>
105	<b>39.5 ± 0.5</b>	<b>33.6 ± 0.3</b>	<b>40.9 ± 0.6</b>

\* les intensités en gras permettent de distinguer les différents isomères

Tableau 6. 6 - Intensité relative des fragments obtenus suite à l'ionisation des trois isomères de xylène avec MAB Ne<sup>m</sup> et balayage MS

m/z	Intensité relative des fragments *		
	m-xylène	o-xylène	p-xylène
77	1.9 ± 0.1	1.81 ± 0.03	1.7 ± 0.1
78	<b>2.8 ± 0.1</b>	<b>2.6 ± 0.1</b>	<b>2.3 ± 0.1</b>
79	<b>9.8 ± 0.1</b>	<b>9.8 ± 0.2</b>	<b>9.2 ± 0.1</b>
91	100	100	100
103	4.3 ± 0.1	4.4 ± 0.1	4.2 ± 0.2
105	<b>37.9 ± 0.7</b>	<b>31.8 ± 0.6</b>	<b>40.8 ± 0.1</b>

\* les intensités en gras permettent de distinguer les différents isomères

### 6.3. APPLICATIONS POUR L'IONISATION EN MODE BASSE ÉNERGIE

De nos jours, les analyses qui doivent être réalisées dans le domaine de la spectrométrie de masse sont de plus en plus complexes et touchent toutes les sphères d'applications de l'analyse de produits chimiques. En général, les échantillons à analyser comportent des quantités impressionnantes de composés chimiques qui peuvent être difficilement isolés avant l'analyse. Il importe donc d'utiliser une technique d'ionisation qui génère un seul ion caractéristique par composé de façon à simplifier l'interprétation des résultats. Par la suite, les différents ions peuvent être isolés pour procéder à la détermination des masses exactes en haute résolution et à des expériences de MS/MS. De tous les ions qui peuvent être formés suite à l'ionisation d'une molécule, seul l'ion moléculaire offre la possibilité de déterminer sa formule empirique. La technique d'ionisation utilisée doit donc transférer un minimum d'énergie pour éviter toute fragmentation; on parle alors d'ionisation en mode basse énergie. Pour atteindre ce résultat, les techniques qui sont les plus couramment utilisées sont l'ionisation par des électrons en mode bas voltage (EI-LV), l'ionisation chimique (CI) et le bombardement par atomes ou ions rapides (FAB/LSIMS). Cependant, chacune de ces techniques souffrent de certaines limitations (voir sections 2.2, 2.3 et 2.6).

Avec l'utilisation du xénon, du krypton et de l'azote en MAB, il est possible de générer seulement l'ion moléculaire pour chaque composé présent dans un échantillon. Seules quelques familles de composés font exception à cette règle, tels que les alcools aliphatiques qui perdent très facilement la molécule H<sub>2</sub>O lorsqu'ils sont ionisés et quelques autres molécules excessivement labiles.

Le potentiel analytique de la source MAB comme source d'ionisation pouvant générer presque exclusivement des ions moléculaires sera démontré dans les sections suivantes. Tous les exemples présentés dans ces sections ont été obtenus par l'ionisation MAB de composés purs ou de mélanges de composés purs préparés en laboratoire.

Le potentiel analytique de la source MAB pour générer des ions moléculaires prédominants peut être appliqué dans plusieurs domaines très en vogue de la spectrométrie de masse. Parmi ces domaines, il y a entre autres, l'analyse de routine de molécules synthétisées en laboratoire, la détermination de masse exacte dans le but de calculer la formule empirique, l'analyse de composés labiles et l'analyse de mélanges complexes. Pour mettre pleinement en évidence le potentiel de la source MAB pour ces applications, tous les résultats obtenus avec la source MAB ont été comparés à la source la plus populaire, c'est-à-dire EI dans les modes de haute et basse énergies. Pour les substances labiles qui ne génèrent pratiquement aucun ion moléculaire en EI, les spectres ont été comparés à ceux obtenus avec la source CI qui demeure la première solution lorsqu'il est impossible de détecter un ion moléculaire en EI.

### **6.3.1. Comparaison de la source MAB avec la source EI pour l'ionisation en mode basse énergie**

La méthode utilisée pour effectuer de l'ionisation en mode basse énergie avec la source EI consiste à réduire le voltage des électrons de façon à éliminer les fragments et réduire la complexité des spectres de mélanges. En effet, en réduisant l'énergie des électrons près du seuil d'ionisation, l'énergie interne transférée à l'ion devient de plus en plus faible et tombe sous le seuil de l'énergie d'activation requise pour la fragmentation. Cette approche, appelée bas voltage, fonctionne mais souffre de quelques problèmes [36,38,39]. Ceux-ci sont liés à la dispersion énergétique dans le faisceau d'électrons et à la perte de sensibilité. L'effet de la réduction de l'énergie des électrons sur la fragmentation et la sensibilité a été évalué à l'aide de l'acétone comme composé modèle. La Figure 6.4a montre le rapport de l'ion moléculaire de l'acétone ( $m/z$  58) sur son principal fragment ( $m/z$  43) en fonction de l'énergie nominale des électrons. D'après ce graphique, on voit que le rapport de l'ion moléculaire sur le fragment à  $m/z$  43 augmente lorsque l'énergie des électrons est réduite, ce qui indique que la fragmentation

diminue et que les spectres sont plus simples à basse énergie. Néanmoins, cette réduction de la fragmentation est obtenue au détriment d'une perte significative de sensibilité comme l'indique la courbe de la Figure 6.4b qui représente le courant ionique total (TIC) en fonction de l'énergie nominale des électrons. La sensibilité décroît rapidement lorsque l'énergie des électrons est réduite au dessous de 20 eV. Du fait que la section efficace d'ionisation dépend beaucoup de l'énergie des électrons à bas voltage, une perte importante de reproductibilité est observée car une faible variation de l'énergie des électrons cause des variations importantes de la sensibilité et du degré de fragmentation [29,32,39]. Des résultats démontrant la perte de reproductibilité ont déjà été présentés à la section 5.5.3.

Bien que l'énergie des électrons soit réduite, du fait que ceux-ci sont formés par évaporation d'un filament avant d'être accélérés, il en résulte une dispersion d'énergie dans le faisceau d'électrons qui fait que, même si l'énergie moyenne est réduite, une partie des électrons possèdent des énergies supérieures qui induisent de la fragmentation [36]. De surcroît, les voltages présents dans la source affectent l'énergie des électrons et les résultats sont sensibles aux conditions d'optimisation. Il en résulte que l'énergie nominale des électrons ne correspond pas à l'énergie absolue du sommet de la distribution de l'énergie de tous les électrons présents dans la source. Une technique fréquemment utilisée pour effectuer des analyses à bas voltage consiste à fixer le rapport de l'ion moléculaire ( $m/z$  106) sur le fragment principal ( $m/z$  91) du m-xylène à 100 [39]. Lorsque cette mise au point est effectuée, une perte d'un facteur d'environ 500 est imputée au mode bas voltage par rapport au mode haute énergie (70 eV). Cette perte de sensibilité est très néfaste surtout pour les analyses de trace et les analyses à haute résolution où les fentes sont presque fermées.

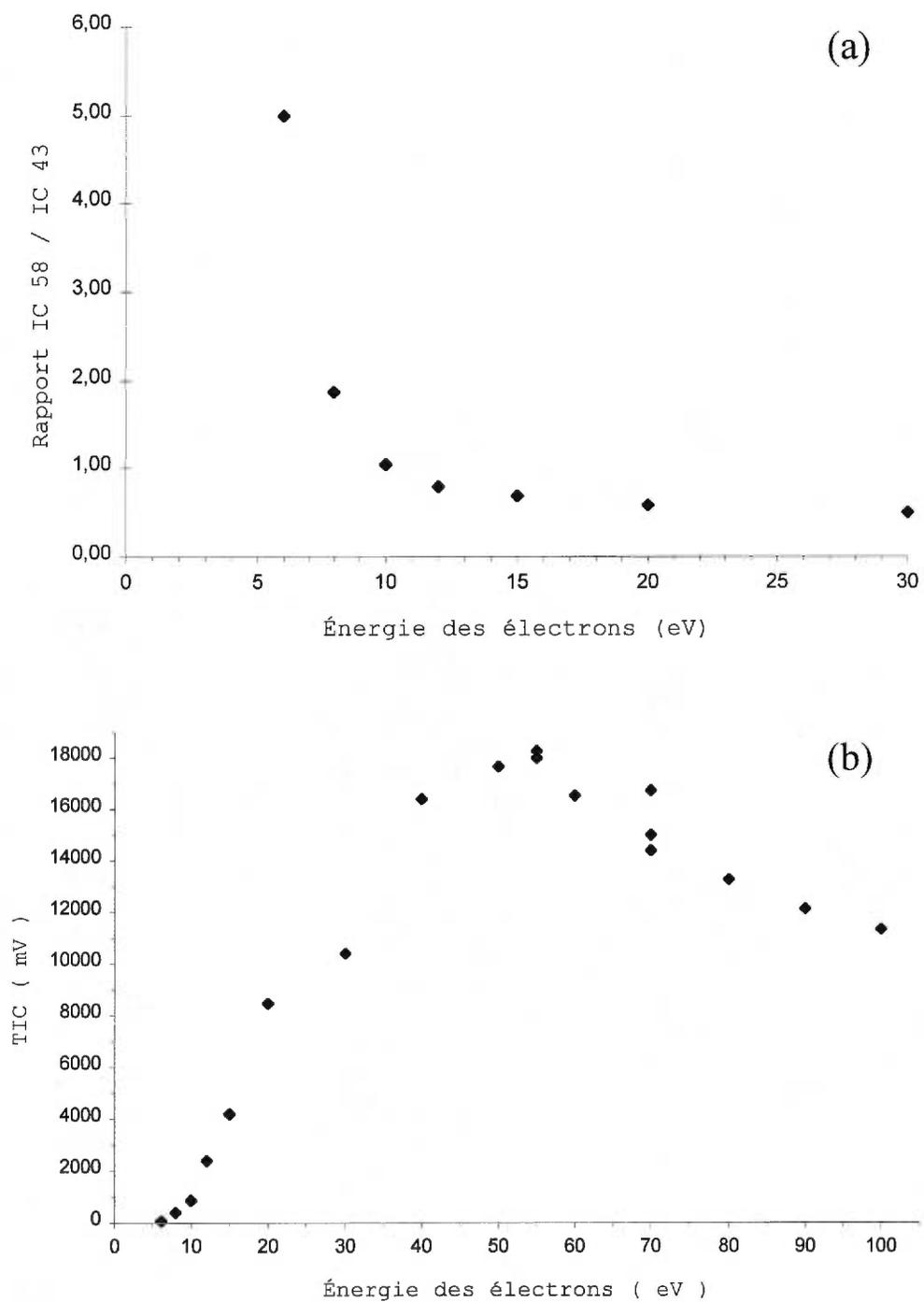


Figure 6. 4 - Effet de l'énergie des électrons de la source EI sur la fragmentation (a) et sur la sensibilité (b) (l'acétone a été utilisée comme composé modèle).

La sensibilité et le degré de fragmentation en mode bas voltage de la source EI sont aussi affectés par les différents champs électriques présents dans la chambre d'ionisation tels ceux générés par le repoussoir d'ions et le voltage d'extraction des ions [36,38]. Sur le spectromètre à secteur magnétique (AutospecQ), le voltage d'extraction est généré par les quatre lentilles disposées devant la fente de sortie des ions. Parmi ces quatre lentilles, il y a la première lentille d'extraction (Focus 1) et trois lentilles mises à la terre. Seule la lentille Focus 1 peut varier et affecter le voltage d'extraction des ions présents dans la chambre d'ionisation. Comme les champs générés par le repoussoir d'ions et le Focus 1 sont optimisés chaque jour, lors de la mise au point de l'instrument, ils peuvent influencer grandement les conditions opératoires du mode bas voltage. L'effet de ces deux voltages sur le degré de fragmentation (énergie des électrons) et sur la sensibilité est illustré aux Figures 6.5a et 6.5b . Lorsque le voltage du repoussoir d'ions est augmenté de 3 à 15 Volts, la sensibilité (TIC) augmente par un facteur de 30 et le rapport ion moléculaire sur fragment varie par un facteur de 20 (Figures 6.5a et 6.5b, respectivement). En conséquence, toute instabilité sur le voltage du repoussoir d'ions affecte notablement l'énergie des électrons qui affecte à son tour le degré de fragmentation et la sensibilité. Johnson et Aczel ont d'ailleurs évalué que l'énergie effective des électrons ( $E_e$ ) dépend du voltage d'accélération des électrons ( $V_f$ ) et du voltage du repoussoir d'ions ( $V_r$ ) selon l'équation 6.1 [31];

$$E_e \approx V_f + 1/3 V_r \quad [6.1]$$

Selon la Figure 6.6a , le voltage appliqué sur Focus 1 affecte moins la sensibilité et l'énergie des électrons mais confère quand même une certaine variabilité à ces deux paramètres. Ces résultats nous indiquent que les expériences avec la source EI en mode bas voltage nécessite un opérateur expérimenté pour obtenir des résultats fiables car la moindre instabilité instrumentale ou une mise au point différente, d'une journée à l'autre, entraînent une variation significative du degré de fragmentation et de la sensibilité. Ces résultats expliquent le manque de sensibilité et de reproductibilité de la source EI en mode bas voltage [39].

Dans les analyses effectuées à basse énergie d'ionisation, la source MAB possède plusieurs avantages puisque cette technique permet de contrôler facilement le degré de fragmentation et que la perte de sensibilité observée en EI lors de la baisse du voltage d'ionisation peut être évitée. En effet, comme mentionné à la section 6.1, en MAB, il est possible contrôler la fragmentation en réduisant la différence ( $E^*$ -P.I.) par le choix du gaz de décharge, donc de la valeur de  $E^*$  (voir équation 3.4, p. 46). Comme l'énergie d'excitation de l'état excité  $E^*$  est une valeur quantique, il n'y a pas de dispersion d'énergie comme pour les électrons. De plus, les conditions de voltage dans la source n'affectent pas les atomes métastables qui sont neutres. En ce qui a trait à la perte de sensibilité observée en EI lors de la réduction du voltage d'ionisation, cette perte n'existe pas en MAB car la variation de l'énergie de  $E^*$  s'effectue en changeant le gaz de décharge. Le seul facteur qui peut jouer sur la sensibilité est le nombre d'atomes métastables qui varie dans le faisceau lorsqu'on change le gaz de décharge. Il y a une légère variation dans le nombre d'atomes métastables qui n'excède pas un facteur cinq entre MAB He<sup>m</sup> et MAB Xe<sup>m</sup> comparée à quelques centaines entre l'ionisation à haut et bas voltages avec EI (voir Tableau 6.7).

De façon à évaluer MAB par rapport à EI pour les analyses utilisant la technique d'ionisation en mode basse énergie, des comparaisons ont été effectuées. La Figure 6.7 montre les spectres d'ionisation par électrons de l'acétone obtenus respectivement à 70 et 10 eV sur le spectromètre de masse à secteur magnétique. On peut constater qu'en abaissant le voltage d'ionisation à 10 eV, la fragmentation est réduite et plusieurs des ions fragments disparaissent. Par contre, l'ion à  $m/z$  43 persiste car l'énergie d'activation pour sa formation est faible et la dispersion d'énergie dans le faisceau d'électrons est

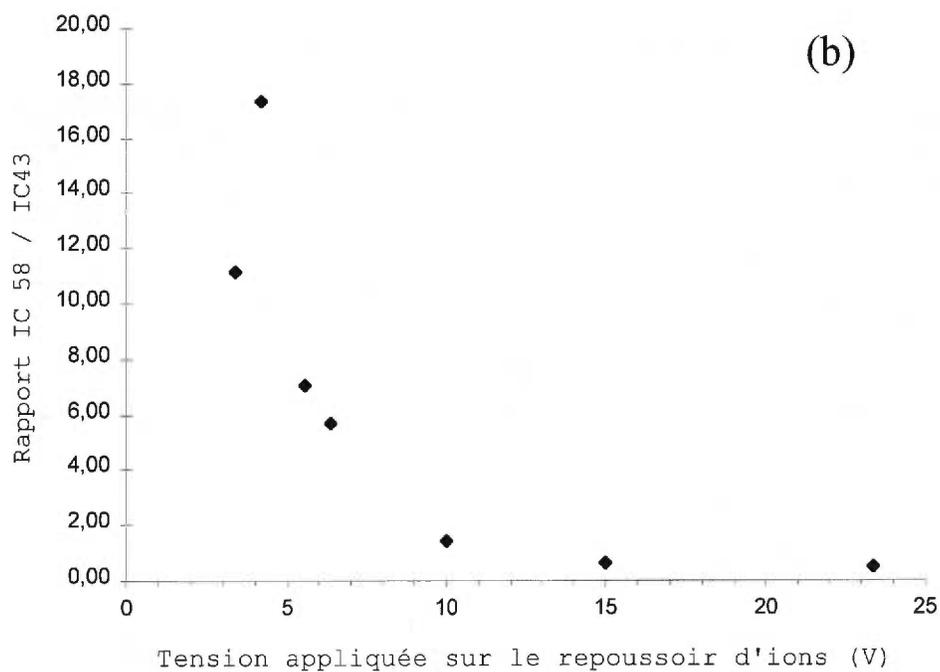
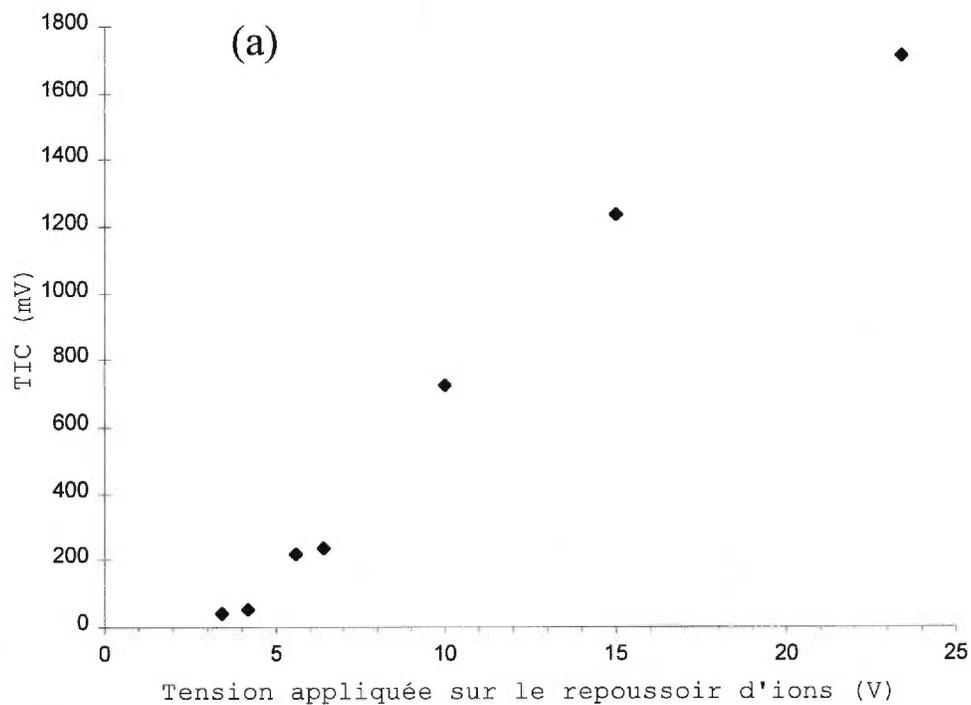


Figure 6. 5 - Effet de la tension du repoussoir d'ions sur la sensibilité (a) sur la fragmentation de l'acétone (b) avec la source EI 10 eV.

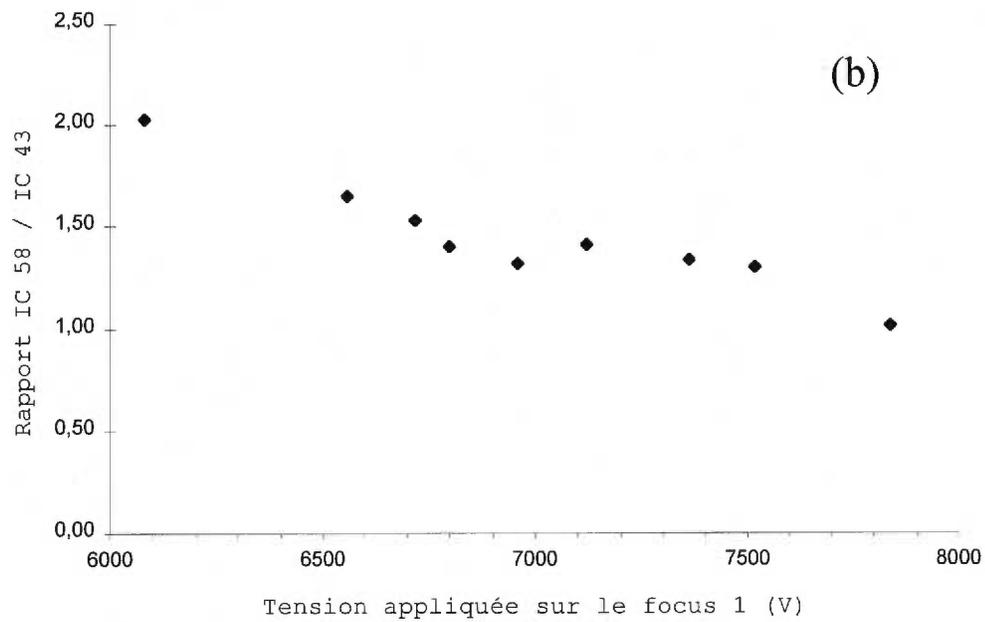
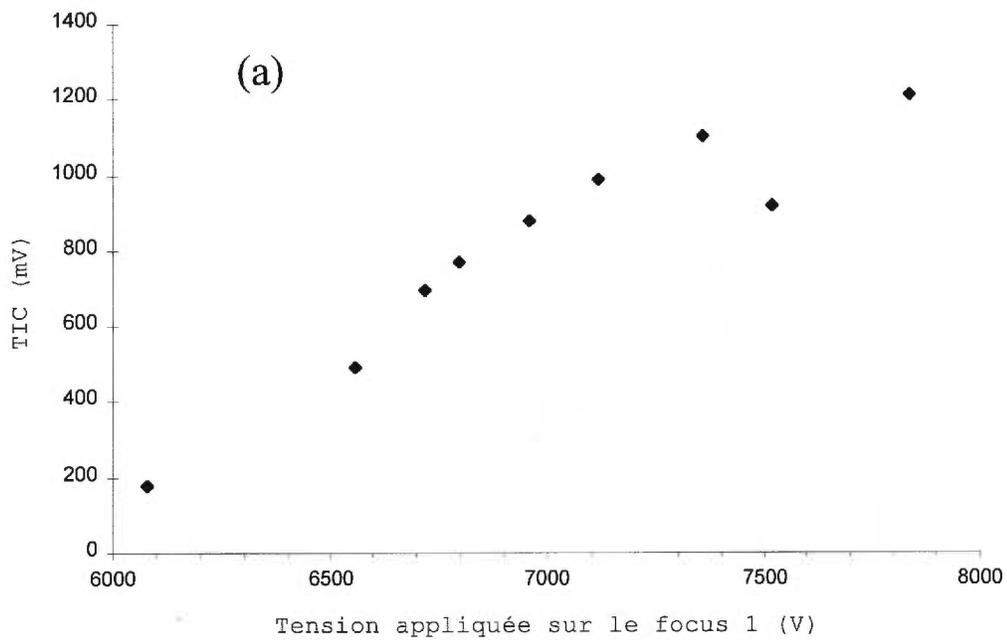


Figure 6. 6 - Effet de la tension de la lentille d'extraction (focus 1) sur la sensibilité (a) sur la fragmentation de l'acétone (b) avec la source EI 10 eV.

telle qu'il est difficile d'éliminer complètement la fragmentation sans atteindre des valeurs d'énergie d'ionisation tellement basses que la sensibilité ne serait pas acceptable. Les résultats obtenus lorsque le même composé est analysé avec MAB Kr<sup>m</sup> démontrent qu'il est possible d'éliminer totalement la fragmentation pour ce composé (Figure 6.8). De plus, la source MAB ne nécessite aucun calibrant d'énergie tel le m-xylène en EI bas voltage et peut être utilisée par tout opérateur de spectromètre de masse avec un minimum de formation.

La sensibilité relative de la source MAB par rapport à la source d'ionisation par électrons (EI) a été déterminée à l'aide d'acétone injectée via le réservoir. Le Tableau 6.7 présente les sensibilités relatives de la source MAB en utilisant tous les gaz rares, excepté le xénon, par rapport à la source EI. Les sensibilités ont été calculées par rapport aux courants ioniques totaux (TIC). Le courant de la trappe à électrons utilisé avec la source EI était de 200  $\mu\text{A}$ , ce qui représente une condition normale d'utilisation. Il est toujours possible de travailler à des courants plus élevés mais cela réduit considérablement le temps de vie du filament.

Les données du Tableau 6.7 démontrent que pour l'acétone, MAB He<sup>m</sup> est huit fois moins sensible en terme de courant ionique total que la source d'ionisation électronique lorsqu'elle est opérée à haute énergie (70 eV). Cette comparaison doit être interprétée avec la compréhension que le nombre d'ions contenus dans les spectres MAB est généralement plus faible que dans les spectres EI et que l'intensité d'ions spécifiques est favorisée en MAB. De plus, le Tableau 6.7 permet de constater que la sensibilité varie très peu en passant d'un gaz à l'autre (ou d'une énergie à l'autre). Elle ne varie que d'un facteur de 2.25 en passant de l'hélium au krypton alors qu'elle varie d'un facteur de 525 lorsqu'on passe de 70 eV à 10 eV en EI.

Tableau 6. 7 - Sensibilité relative du courant ionique total de la source MAB par rapport à la source EI (l'acétone fut utilisé comme composé modèle)

EI (70 eV) / EI (10 eV)	EI (70 eV) / MAB Kr <sup>m</sup>	EI (70 eV) / MAB Ar <sup>m</sup>	EI (70 eV) / MAB Ne <sup>m</sup>	EI (70 eV) / MAB He <sup>m</sup>
1 / 525	1 / 18	1 / 17	1 / 12	1 / 8

Les données du Tableau 6.7 permettent également de comparer la sensibilité de la source MAB à la source d'ionisation par électrons pour les analyses effectuées à basse énergie (10 eV). Les conditions équivalentes d'analyses à basse énergie en MAB se retrouvent quand on effectue l'analyse avec du krypton, du xénon ou de l'azote. Les chiffres du Tableau 6.7 indiquent que la sensibilité de MAB Kr<sup>m</sup> est de 33 fois supérieures à celle obtenue en EI 10 eV. Cette comparaison démontre bien l'avantage d'utiliser MAB pour les analyses à basse énergie où l'élimination de la fragmentation devient un facteur important.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le nombre d'ions différents présents dans les spectres MAB est généralement plus petit qu'en ionisation par électrons en mode haute énergie (70 eV). De ce fait, la comparaison des courants ioniques totaux n'est pas toujours représentative au niveau de l'intensité d'ions importants tel que l'ion moléculaire. Certaines données de comparaison seront présentées ultérieurement indiquant l'avantage de MAB pour générer des ions moléculaires à partir de substances instables (voir section 6.3.4).

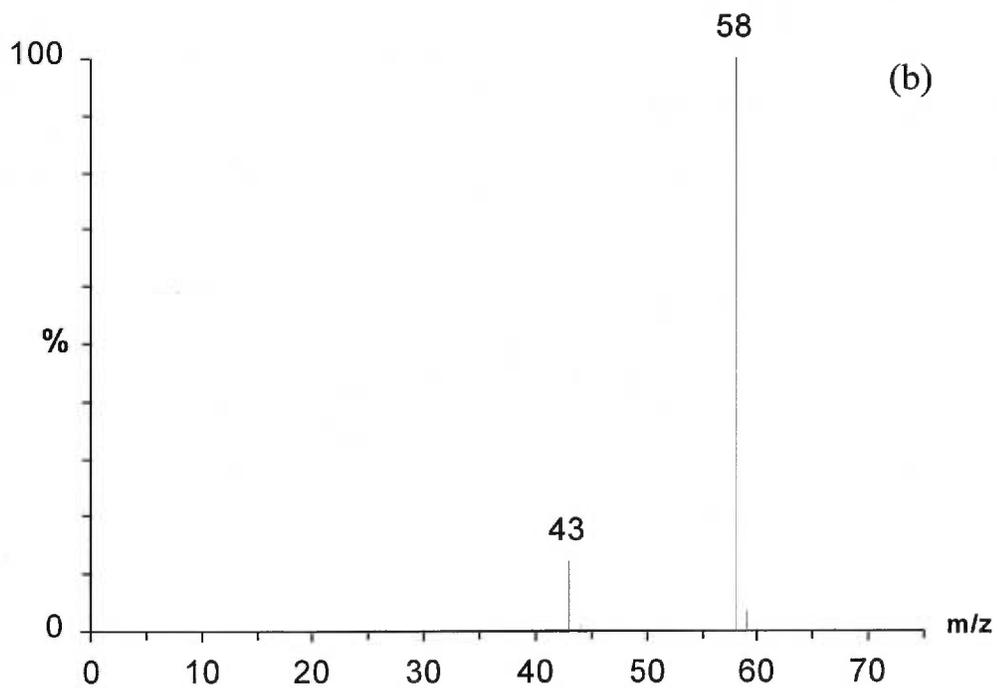
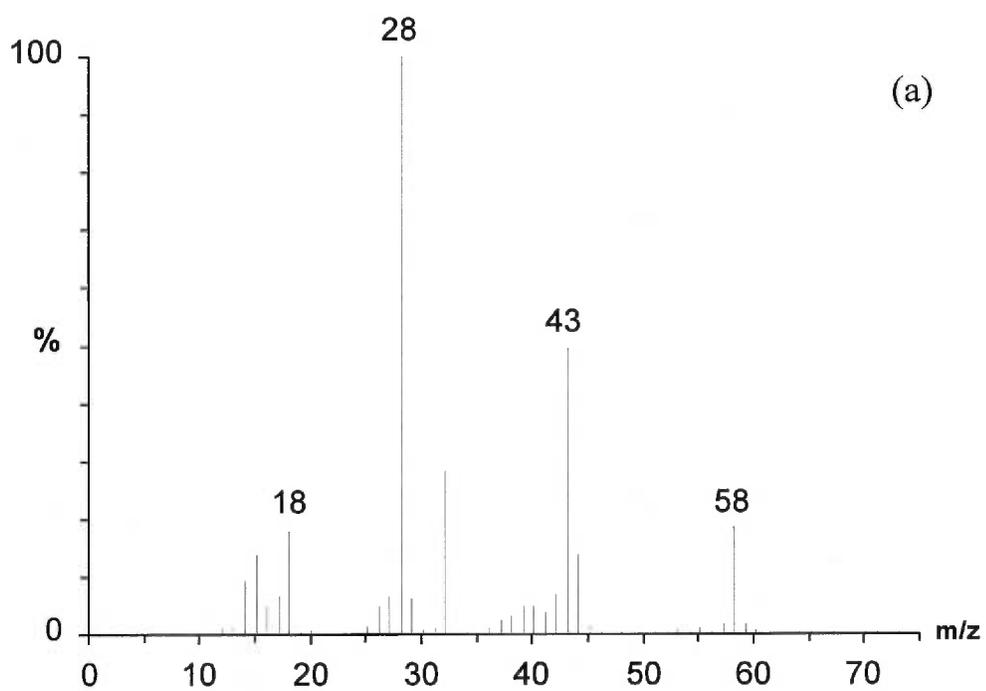


Figure 6. 7 - Spectres de masse de l'acétone obtenus avec la source EI à 70 ev (a) et 10 eV (b)

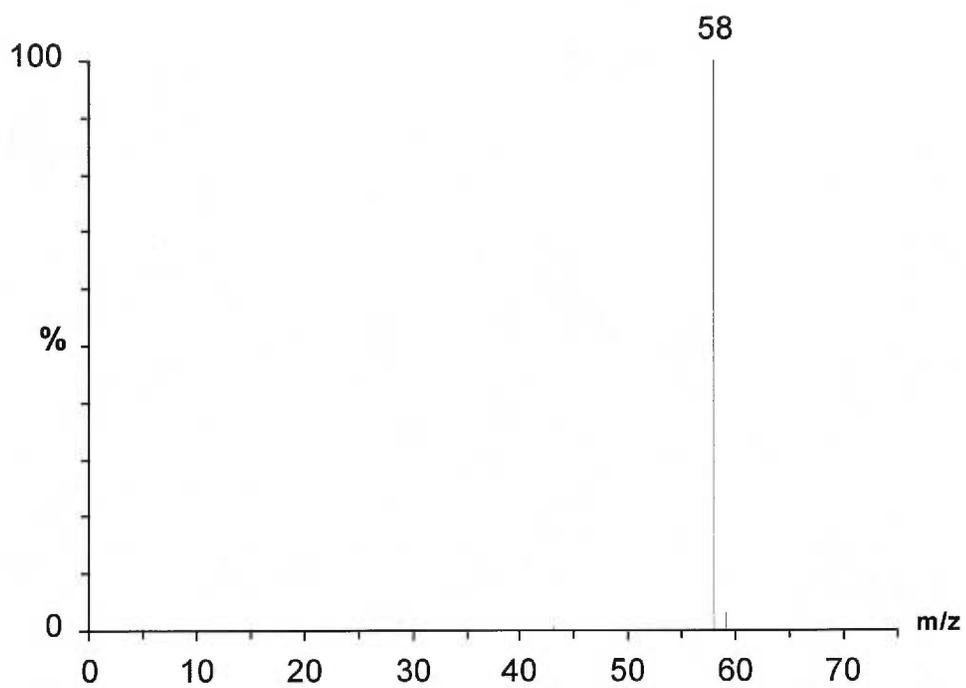


Figure 6. 8 - Spectres de masse de l'acétone obtenus avec la source MAB Kr<sup>m</sup>

### 6.3.2. Application du mode basse énergie pour l'analyse de routine par spectrométrie de masse

L'analyse de composés synthétisés en laboratoire est depuis plusieurs décennies un domaine en pleine croissance. L'intérêt pour les produits de synthèse provient des nombreuses applications qu'ils peuvent avoir dans plusieurs domaines telle la chimie médicinale. L'analyse par spectrométrie de masse est l'une des méthodes les plus rapides et puissantes pour confirmer la structure du composé d'intérêt.

Dans le domaine de la chimie de synthèse, la première étape à franchir pour le chimiste consiste à analyser sa nouvelle molécule par spectrométrie de masse en basse résolution et en obtenir un ion au rapport  $m/z$  correspondant à la masse de sa molécule. Par conséquent, seul l'ion moléculaire contient de l'information utile pour ce chimiste, d'autant plus qu'il a généralement peu de compétence pour interpréter les fragments qui pourraient se retrouver dans le spectre. Il importe donc d'utiliser une technique qui génère des ions moléculaires prédominants dans les spectres. De plus, même pour les composés synthétisés en laboratoire, qui ne sont pas nécessairement purs, la fragmentation n'apporte que peu d'information et peut même porter à confusion sur l'identification d'un composé ou la pureté d'un composé. La source MAB n'apporte aucune confusion puisque l'ion moléculaire est toujours prédominant, ou le seul présent, dans le spectre lorsque  $Xe^m$ ,  $Kr^m$  et  $N_2^m$  sont utilisées.

Dans le but de démontrer la confusion que peut apporter une fragmentation importante, un exemple d'analyse en EI et MAB d'un composé de nature inconnue a été effectué. Les spectres de masse sont présentés aux Figures 6.9 et 6.10. Au premier coup d'oeil, on peut estimer que le pic au rapport  $m/z$  114 correspond à un ion moléculaire car c'est le pic de plus haut rapport  $m/z$  dans les spectres EI et MAB  $He^m$  (Figures 6.9a et 6.9b). De plus, tous les pics à des rapports  $m/z$  inférieurs à 114 peuvent provenir de la fragmentation d'un ion moléculaire de  $m/z$  114 car ils correspondent à des pertes de

masse probable. Le spectre de masse de cet échantillon obtenu avec MAB Kr<sup>m</sup> est présenté à la Figure 6.10a. Des changements importants des intensités relatives de plusieurs pics sont observés. Un phénomène anormal est remarqué lorsqu'on compare les spectres MAB He<sup>m</sup> (Figure 6.9b) et Kr<sup>m</sup> (Figure 6.10a) ; l'intensité du pic 85 augmente par rapport au pic 84 lorsque MAB Kr<sup>m</sup> est utilisé. Si le pic 84 provenait d'un réarrangement d'un ion moléculaire à m/z 114, son intensité par rapport au pic 85 aurait été plus intense avec MAB Kr<sup>m</sup> car un réarrangement nécessite moins d'énergie qu'une rupture simple [152]. En effet, lorsqu'on diminue l'énergie interne transférée à un ion moléculaire sous un certain seuil, la constante de vitesse de décomposition est plus grande pour les réarrangements que pour les ruptures simples [152]. Cette observation peut nous indiquer la présence d'au moins deux composés dans l'échantillon inconnu.

Le spectre obtenu avec le Xe<sup>m</sup> nous confirme que le pic 85 correspond à un ion moléculaire puisque c'est le seul ion présent dans le spectre (Figure 6.10b). L'échantillon inconnu est donc composé d'un mélange de deux produits ayant des masses moléculaires de 85 et 114. Des expériences MS/MS et la détermination des masses exactes des pics 85 et 114 nous auraient facilement permis d'élucider leur nature moléculaire. Cet échantillon est en fait un mélange équimolaire composé de pipéridine (m/z 85) et du 2-heptanone (m/z 114). La source MAB a donc permis, sans étape de séparation, d'analyser un échantillon simple mais dont l'interprétation du spectre EI nous aurait induit en erreur sur sa nature. La source EI en mode basse énergie n'aurait pas permis d'identifier aussi clairement la nature de cet échantillon dû à la relativement grande dispersion d'énergie des électrons et à l'importante perte de sensibilité.

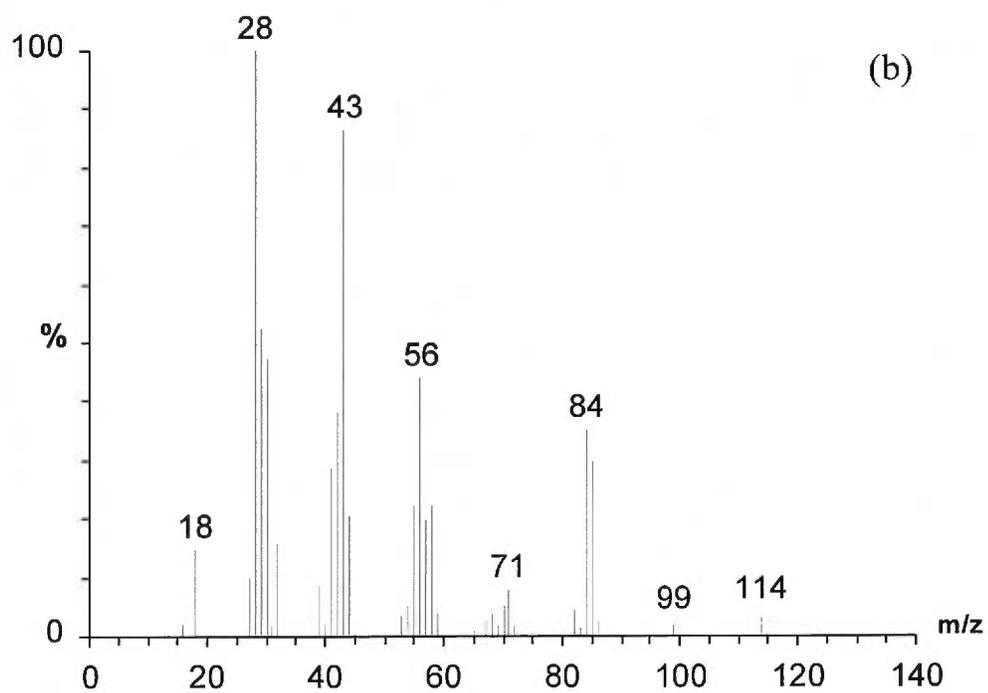
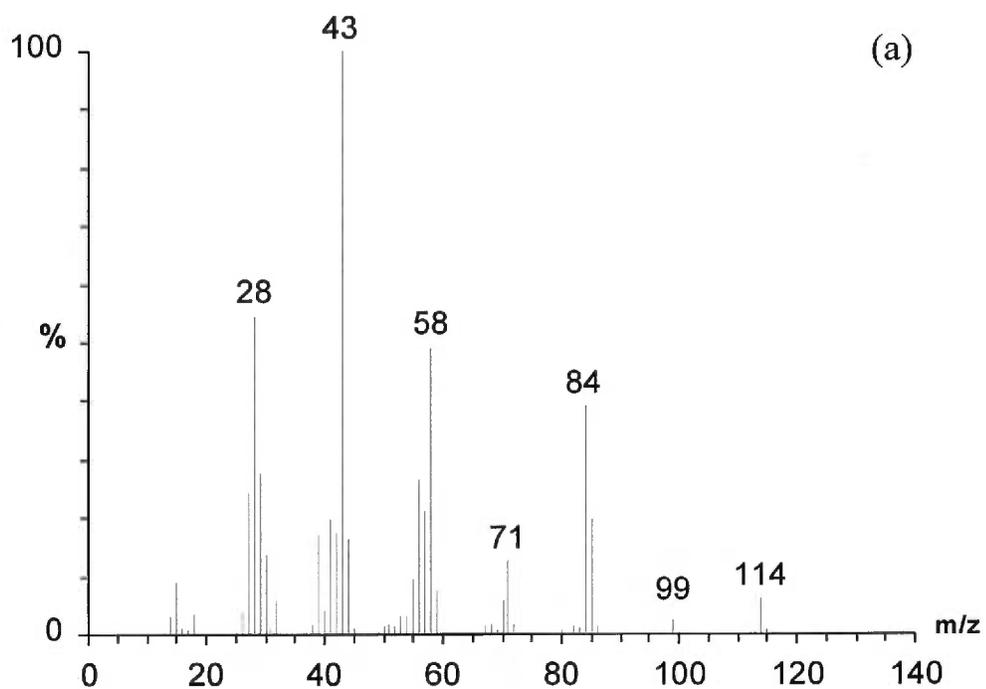


Figure 6. 9 - Spectres d'un échantillon inconnu obtenus en EI 70 eV (a) et MAB He<sup>m</sup> (b)

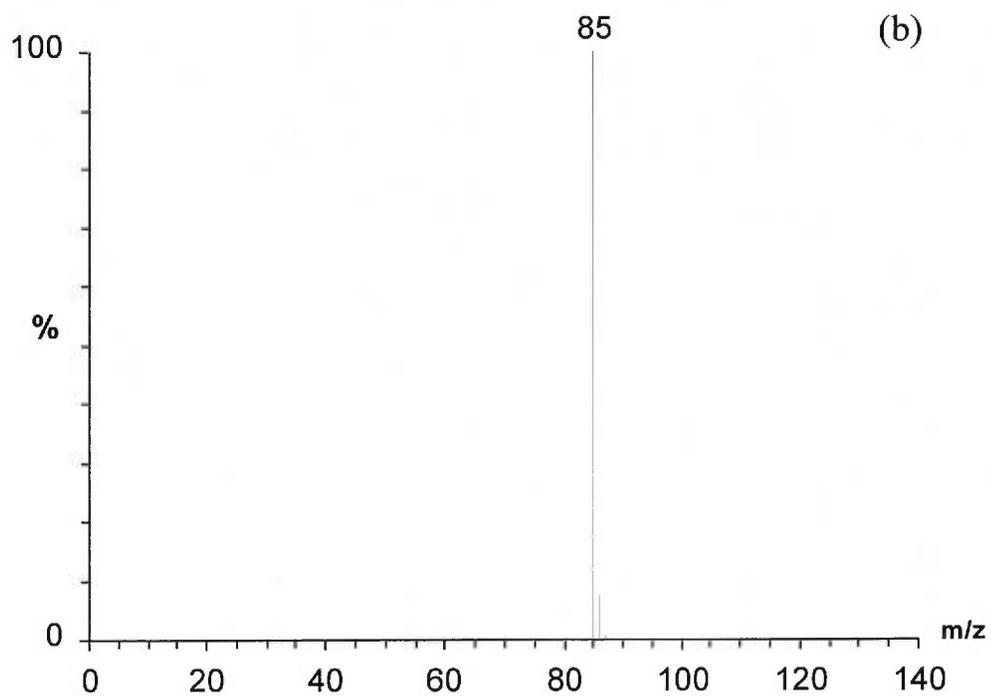
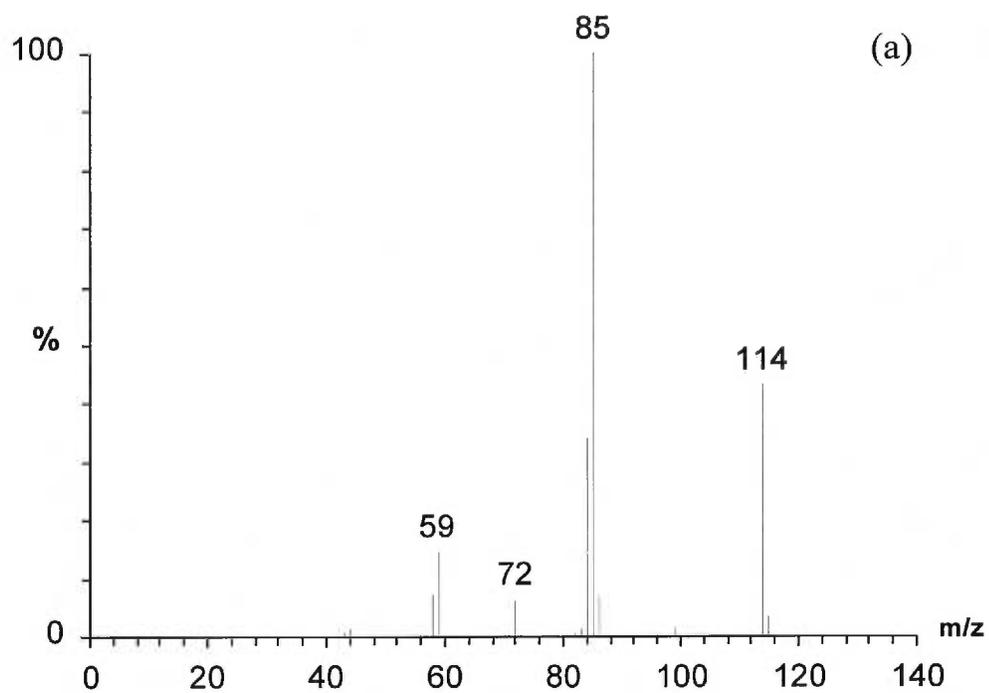


Figure 6. 10 - Spectres d'un échantillon inconnu obtenus en MAB  $Kr^m$  (a) et  $Xe^m$  (b)

### 6.3.3. Application du mode basse énergie pour la mesure de masses exactes

La mesure de la masse exacte d'un ion, à l'aide d'un spectromètre de masse capable d'opérer à haute résolution, permet de calculer sa formule empirique. Cette information est très utile pour élucider la structure d'une molécule dont la nature est inconnue. Deux éléments sont essentiels pour réaliser cette mesure : un instrument possédant un grand pouvoir de résolution et un mélange de composés de calibration. Les ions générés par ce mélange permettent de corriger les instabilités de l'analyseur de masse. Une résolution de l'ordre de 5000 à 10000 est normalement utilisée pour effectuer les mesures de masse exacte (voir section 4.3).

Plusieurs composés de calibration peuvent être employés selon la source d'ionisation utilisée. Ces composés doivent cependant avoir certaines caractéristiques selon chaque technique d'ionisation [18,158]. Pour les sources où les échantillons sont ionisés en phase vapeur, les composés de calibration doivent posséder les caractéristiques suivantes :

- avoir des tensions de vapeur significatives sous vide et à des températures entre 200 et 250°C,
- générer des ions d'intensité relative significative à des intervalles de masse rapprochés (~ 30 daltons) sur tout le domaine de masse balayé,
- posséder des atomes déficients en masse tel le fluor pour éviter les interférences avec les ions analytes d'intérêt,
- être chimiquement inertes et ne pas affecter les performances du spectromètre (condensation ou décomposition sur les parois causant des effets mémoires, des pertes de résolution ou des instabilités causées par des étincelles électriques).

Sous des conditions d'ionisation par des électrons de haute énergie ( $> 15$  eV), il n'y a aucune difficulté à trouver des composés de référence qui répondent à toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus. Les composés les plus utilisés avec la source EI sont les perfluorokérosènes (PFK) pour les instruments à secteur magnétique et les perfluorotributylamines (PFTBA) pour les quadripôles. Ces composés répondent à toutes les caractéristiques recherchées et permettent de couvrir un domaine de masse de 30 à 800 et de 40 à 600 unités de masse, respectivement.

La difficulté à trouver des composés de calibration avec la source MAB dépend du gaz utilisé pour produire les particules métastables. L'utilisation de l'hélium et du néon ne cause aucun problème. Les composés de calibration disponibles pour la source EI sont parfaitement compatibles. Un exemple de spectre du PFK obtenu avec MAB  $\text{He}^m$  est présenté à la Figure 6.11. Le balayage de l'aimant est effectué du rapport  $m/z$  40 à 800. Ce spectre possède toutes les caractéristiques nécessaires pour être utilisé comme fichier de calibration ou pour effectuer des expériences en haute résolution (détermination de masse exacte).

Cependant, l'utilisation du xénon, du krypton, de l'argon et de l'azote avec la source MAB pose quelques complications pour le choix des composés de calibration. Cette problématique est engendrée par la nature des composés de calibration. Ils sont normalement perfluorés et leur squelette est habituellement constitué d'une chaîne carbonée qui ne contient aucun site d'insaturation. Par conséquent, l'énergie d'ionisation de ces molécules est supérieure à 12 eV. Par exemple, le dodécafluorocyclohexane possède une énergie d'ionisation de 13.2 eV [129]. Comme les énergies des particules  $\text{Xe}^m$ ,  $\text{Kr}^m$ ,  $\text{Ar}^m$  et  $\text{N}_2^m$  sont inférieures à 12 eV, ces composés de calibration ne sont pas ionisés. Le même problème est rencontré lorsque des expériences en haute résolution doivent être réalisées avec la source EI à basse énergie. Pour solutionner ce problème, Schmidt et al. ont préparé un mélange de

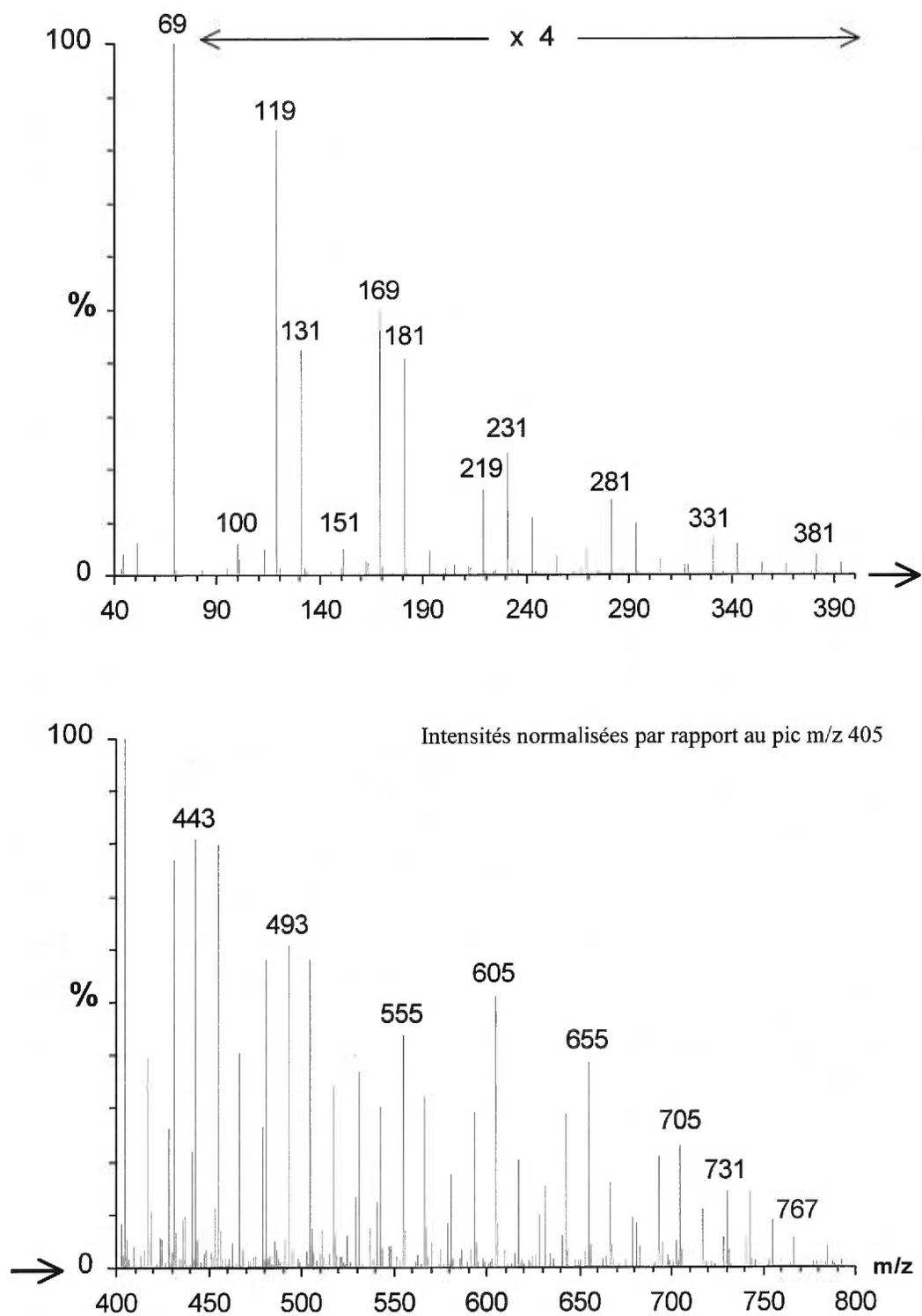


Figure 6. 11 - Spectre de masse MAB He<sup>m</sup> du perfluorokérosène (PFK)

composés aromatiques fluorés possédant des énergies d'ionisation inférieures à 10 eV [32].

Un mélange similaire a été conçu pour la source MAB avec l'emploi de  $\text{Kr}^m$ ,  $\text{Ar}^m$  et  $\text{N}_2^m$ . La liste des composés est présentée au Tableau 6.8 et le spectre MAB  $\text{Kr}^m$  correspondant à ce mélange est présenté à la Figure 6.12. Ce mélange fonctionne bien pour calibrer les masses du spectromètre ou pour déterminer des masses exactes avec la source MAB. Des exemples de mesures de masses exactes seront présentés aux sections 6.3.4 et 7.1.1 et 7.2. Bien que ce mélange fonctionne bien avec MAB  $\text{Kr}^m$  et  $\text{N}_2^m$ , son domaine de masse est limité ( $m/z$  30 à 442). Cette limitation pourrait être résolu en ajoutant des composés de plus haute masse moléculaire. Néanmoins, peu de composés de haut poids moléculaire sont volatiles à des températures inférieures à 250°C. Il est d'ailleurs très difficile, sinon impossible, d'en trouver commercialement. Une autre limitation de ce mélange de calibrants est qu'il ne fonctionne pas avec MAB  $\text{Xe}^m$  puisque les molécules qui le composent possèdent des énergies d'ionisation supérieures 8.32 eV. Par conséquent, l'élaboration d'un nouveau mélange de calibrants est inévitable pour résoudre les limitations rencontrées avec le mélange mentionné ci-dessus.

Plusieurs familles de composés peuvent rencontrer toutes les caractéristiques requises pour la calibration de la source MAB. L'approche à utiliser pour préparer le mélange de calibrants consisterait à employer des composés organiques contenant plusieurs atomes de fluor et d'iode. Les atomes de fluor sont indispensables pour les molécules de haut poids moléculaire puisqu'ils augmentent leurs volatilités. Pour leurs parts, les atomes d'iode permettent d'augmenter rapidement la masse d'un composé en lui substituant un atome d'hydrogène par un atome d'iode puisque que la masse chimique de ce dernier est de 126,9. Les atomes de fluor et d'iode procurent aussi d'autres avantages : ils

Tableau 6. 8 - Liste des produits composant le mélange utilisé pour calibrer le spectromètre de masse avec la source MAB

<u>Composé</u>	<u>Masse monoisotopique *</u>
monoxyde d'azote	29.99799
acétone	58.04186
benzène	78.04695
fluorobenzène	96.03753
chlorobenzène	112.00797
1-chloro-3-fluorobenzène	129.99856
1-fluoronaphthalène	146.05318
bromobenzène	155.95746
1-chloronaphthalène	162.02363
trichlorobenzène	179.93003
iodobenzène	203.94360
m-iodotoluène	217.95925
iodonaphthalène	253.95925
octafluoronaphthalène	271.98722
bromo-4-iodobenzène	281.85411
1,4-dibromotétrafluorobenzène	307.82825
décafluorobiphényle	333.98403
décafluorobenzophénone	361.97895
1,2,4,5-tétrabromobenzène	393.68491
bis(pentafluorophényl)phénylphosphine	441.99692

\* masse de l'isotope le plus abondant

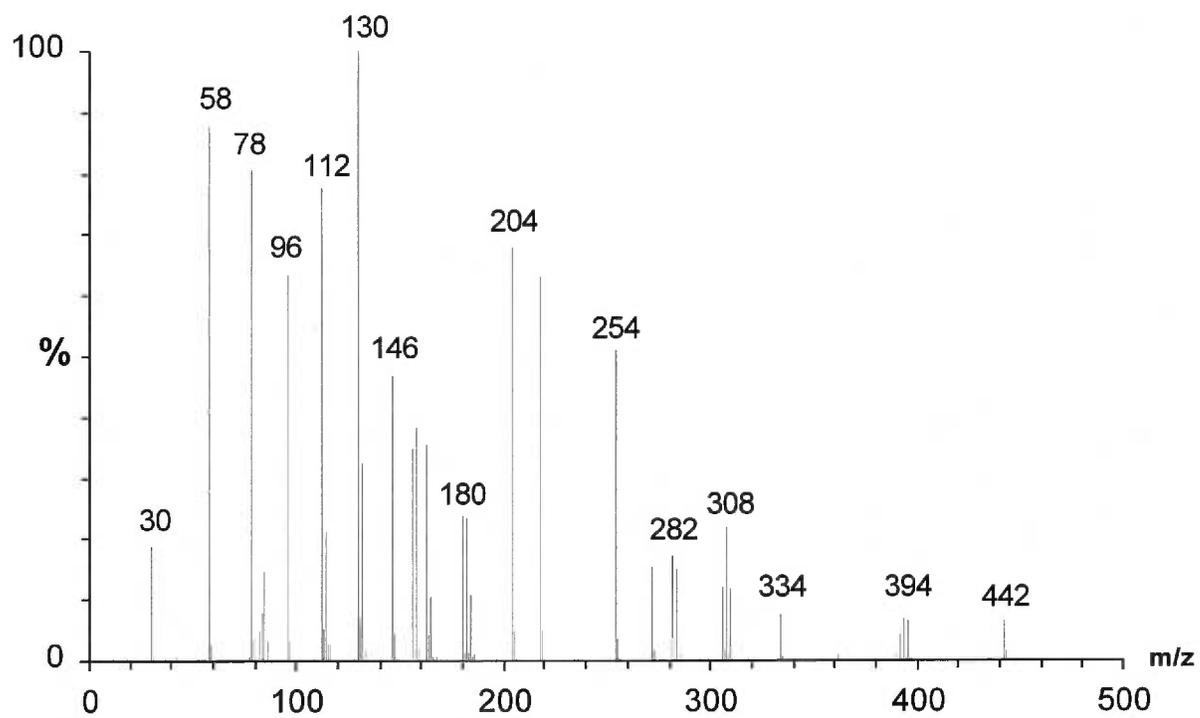


Figure 6. 12 - Spectre de masse du mélange utilisé pour calibrer l'aimant du spectromètre de masse avec la source MAB Kr<sup>m</sup>

possèdent une bonne inertie chimique, une déficience de masse et n'ont qu'un seul isotope, ce qui évite les possibilités d'interférence avec les ions analytes.

Un des mélanges de calibrants possibles serait composé de plusieurs molécules dont le squelette serait identique mais qui posséderaient un nombre différent d'atomes de fluor et d'iode pour couvrir le plus grand domaine de masse possible. Toutefois, le squelette doit posséder une énergie d'ionisation très faible. Un mélange de molécules ayant comme squelette le diphénylamine (Figure 6.13), dont les positions X correspondraient à des atomes de fluor, d'iode, d'hydrogène ou d'un groupement pentafluorophényl, pourrait couvrir un domaine de masse allant jusqu'à des masses d'environ 900. La structure de ce squelette devrait posséder au moins deux avantages : l'amine secondaire en conjugaison avec deux cycles aromatiques maintiendrait l'énergie d'ionisation des molécules du mélange en-dessous de 8.3 eV de façon à être ionisé par les particules  $Xe^m$ , et l'encombrement stérique de l'amine rendrait probablement la molécule plus inerte chimiquement.

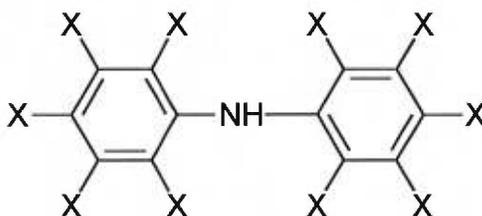


Figure 6. 13 - Squelette du diphénylamine

Le mélange hypothétique idéal de calibrants pour la source MAB est présenté au Tableau 6.9. Ce mélange rencontrerait probablement toutes les caractéristiques pour effectuer des expériences en haute résolution à condition qu'il soit stable dans le temps et que tous ses composés soient volatils à une température de 250°C.

L'atome d'azote pourrait être remplacé par un atome de soufre ou d'oxygène qui sont tous deux plus inertes chimiquement. Cela diminuerait les probabilités de réactions

entre les molécules composant le mélange de calibrants. Cependant, les énergies d'ionisation du diphénylthioéther et du diphényléther sont probablement plus hautes que celle du diphénylamine car le groupement amine est un meilleur électro-donneur que le thioéther qui est à son tour meilleur que l'éther. Ceci pourrait rendre ces mélanges de calibrants inutilisables avec MAB  $Xe^m$ . De plus, les atomes de fluor ont tendance à augmenter l'énergie d'ionisation lorsqu'ils sont substitués à des atomes d'hydrogène sur une molécule quelconque. Par exemple, la molécule biphenyle possède une énergie d'ionisation de 7.95 eV alors qu'elle est de 9.40 eV pour le décafluorobiphenyle [129]. Par conséquent, les molécules contenant plusieurs atomes de fluor, présentes dans des mélanges de calibrants composés par des squelettes de diphénylthioéther et diphényléther, pourraient ne pas être ionisées par les particules  $Xe^m$ .

Une autre possibilité pour le mélange de calibrants serait d'utiliser des hydrocarbures polyaromatiques fluorés. Cette famille de composés possède des énergies d'ionisation très basses. Elle aurait aussi l'avantage d'être très stable dans le temps car la nature des cycles polyaromatiques doublée d'une fluoration favoriserait une grande inertie chimique.

#### **6.3.4. Applications du mode basse énergie pour l'analyse de molécules labiles sous des conditions d'ionisation par électrons**

La caractéristique de MAB de pouvoir générer des ions dont l'énergie interne est très faible peut être exploitée dans plusieurs domaines. L'environnement en est un très intéressant. En effet, il existe une foule de pesticides et d'herbicides qui sont difficiles à analyser par spectrométrie de masse en mode d'ionisation par électrons car ces substances sont excessivement labiles et leurs ions moléculaires sont essentiellement absents. L'utilisation de MAB pour l'analyse de ces substances peut être très intéressante car si on peut former des ions avec très peu d'énergie interne, il devrait être possible d'augmenter l'intensité des ions moléculaires pour ces substances en réduisant

Tableau 6. 9 - Liste des produits qui composeraient le mélange idéal pour calibrer le spectromètre de masse avec la source MAB

Composé	Masse	Composé	Masse
triméthylamine	59.07350	tétrafluoroiodoDPA	366.94811
diéthylamine	73.08915	pentafluoroiodoDPA	384.93869
pipéridine	85.08915	hexafluoroiodoDPA	402.92927
triéthylamine	101.12045	heptafluoroiodoDPA	420.91985
éthylidipropylamine	129.15175	octafluoroiodoDPA	438.91043
butyldipropylamine	157.18305	nonafluoroiodoDPA	456.90101
DPA *	169.08915	tétradécafluoroBPPA	496.98854
fluoroDPA	187.07973	hexafluorodiiodoDPA	528.82592
difluoroDPA	205.07031	octafluorodiiodoDPA	564.80708
trifluoroDPA	223.06088	tridécafluoroiodoBPPA	604.89461
tetrafluoroDPA	241.05146	pentafluorotriiodoDPA	636.73200
pentafluoroDPA	259.04204	heptafluorotriiodoDPA	672.71315
hexafluoroDPA	277.03262	dodécafluorodiiodoBPPA	712.80069
heptafluoroDPA	295.02320	octafluorotriiodoBPPA	766.73503
octafluoroDPA	313.01377	undécafluorotriiodoBPPA	820.70677
nonafluoroDPA	331.00435	décafluorotetraiodoBPPA	928.61284
décafluoroDPA	348.99493		

\* DPA = diphénylamine

+ BPPA = biphénylphénylamine

la fragmentation. Des substances, très labiles en EI, ont été analysées en MAB de façon à démontrer qu'il est possible d'augmenter substantiellement l'abondance relative des ions moléculaires pour ces substances. Les résultats obtenus sont présentés aux Figures 6.14 à 6.17 et dans le Tableau 6.10.

Dans le cas du méthoxychlore (Figures 6.14 à 6.16), comme pour les autres pesticides analysés (Figure 6.17 et Tableau 6.10), on peut observer qu'en MAB, l'ion moléculaire est prédominant. Pour ces molécules, le gain en intensité relative pour l'ion moléculaire est de un à deux ordres de grandeur. De plus, le Tableau 6.10 montre aussi que le courant ionique obtenu avec MAB est concentré dans l'ion moléculaire (% de  $M^+$  du TIC), ce qui facilite une analyse subséquente par MS/MS.

En EI, il est possible de diminuer l'énergie des électrons pour tenter d'augmenter l'intensité relative des ions moléculaires. Cependant, la Figure 6.14b nous montre que le degré de fragmentation est beaucoup plus élevé en EI avec des électrons d'énergie nominale de 8 eV qu'avec la source MAB avec l'emploi de  $Xe^m$  dont l'énergie est de 8.32 eV (Figure 6.15a). Ces spectres démontrent que l'énergie des électrons est difficile à contrôler avec la source EI et que la distribution d'énergie des électrons est relativement grande. De plus, une perte radicale de sensibilité est imputée à la source EI lorsqu'on réduit l'énergie des électrons en-dessous de 20 eV (voir section 6.3.1).

Présentement, la technique d'ionisation chimique (CI) est très utilisée lorsque l'ion moléculaire d'un composé labile affiche une intensité relative très faible en EI 70 eV. Pour la majorité des composés, la source CI génère des ions moléculaires protonés prédominants. Cependant, pour certaines classes de composés telles les pesticides et les stéroïdes, les ions moléculaires protonés sont de très faibles intensités relatives et le degré de fragmentation est important [13,17,25,44]. La Figure 6.16 démontre cette limitation de la source CI avec le méthoxychlore. L'isobutane et l'ammoniaque, qui sont reconnus pour transférer peu d'énergie aux molécules d'intérêts, ont été utilisés comme

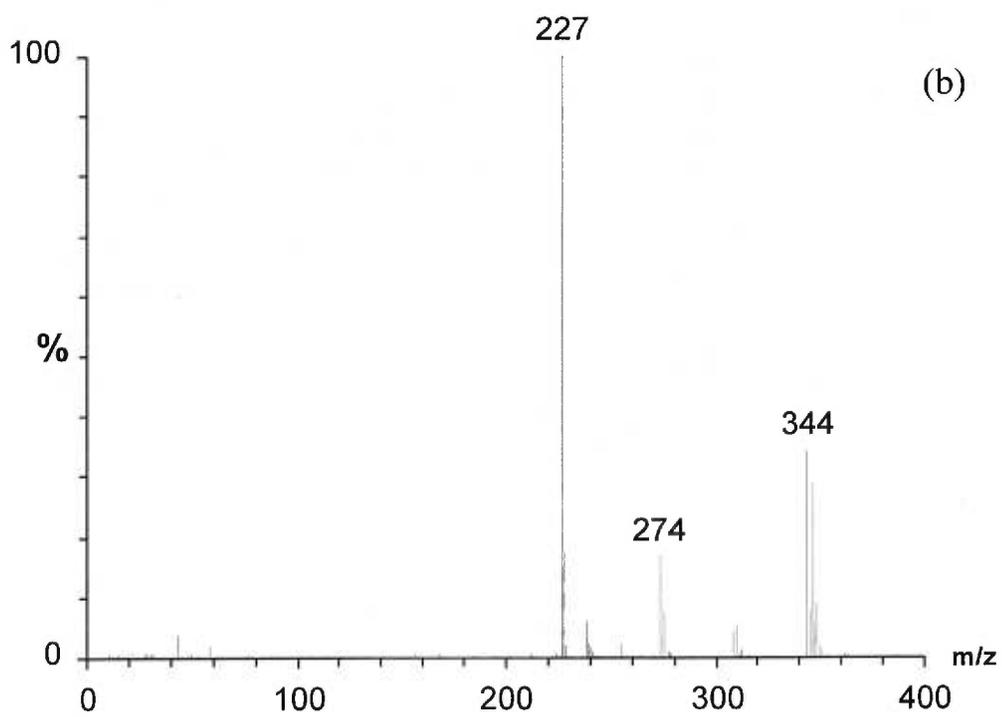
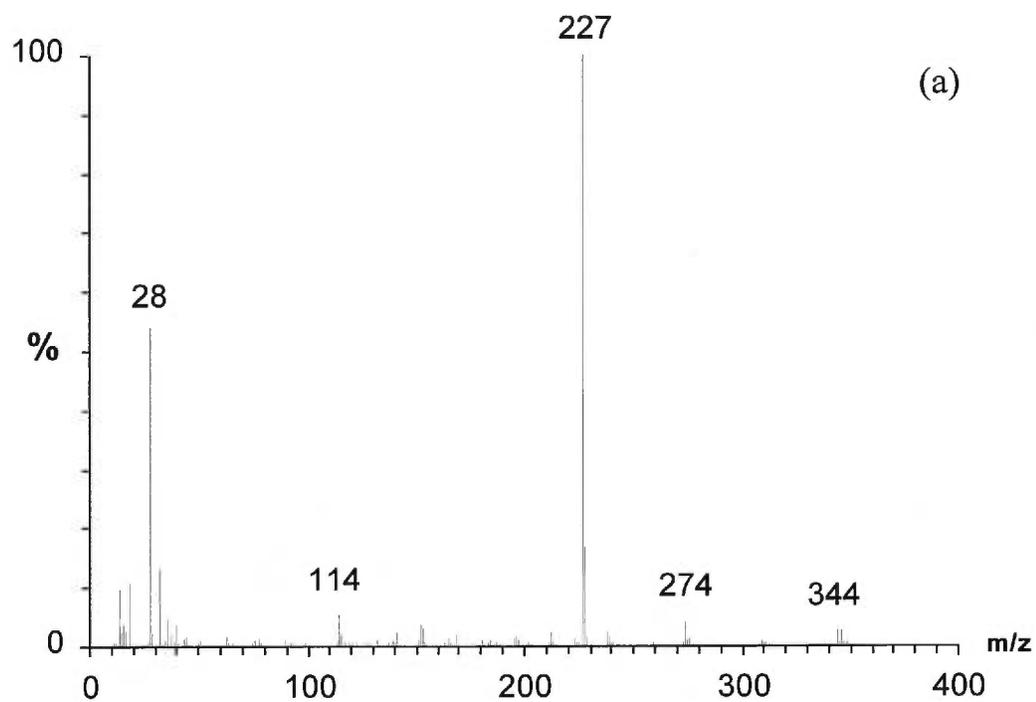


Figure 6. 14 - Spectres de masse du méthoxychloré obtenus avec la source EI à 70 eV (a) et 8 eV (b).

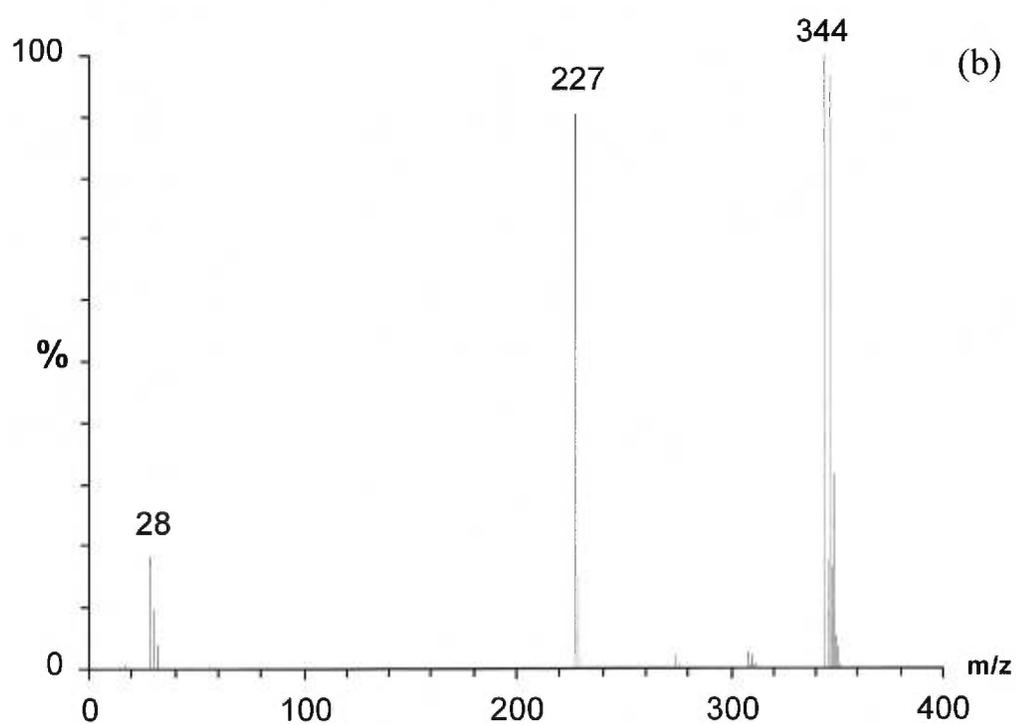
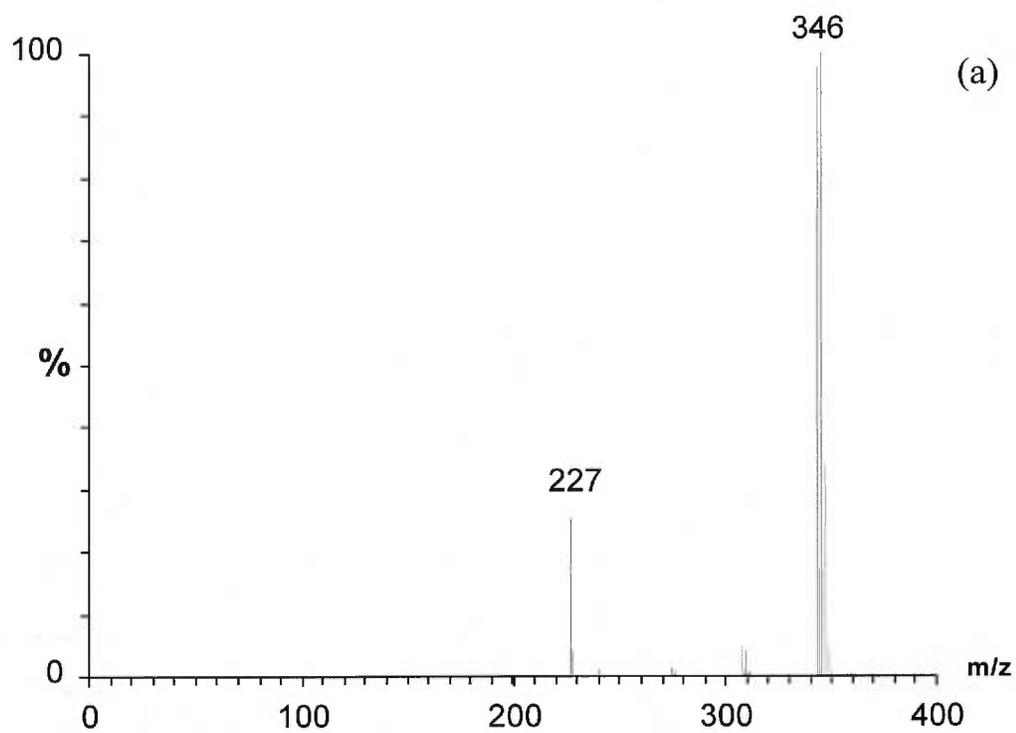


Figure 6. 15 - Spectres de masse du méthoxychloré obtenus avec la source MAB  $Xe^m$  (a) et  $N_2^m$  (b).

gaz réactif. Les spectres CI présentent un degré de fragmentation plus grand que celui obtenu avec la source MAB (Figure 6.15a). De plus, la source MAB a l'avantage de générer peu de bruit chimique par rapport à la méthode CI. Ce bruit provient des espèces réactives qui engendrent l'ionisation chimique et des agglomérats que ces dernières peuvent former avec tous les ions présents dans la chambre d'ionisation. Ce bruit est donc non constant d'un analyte à l'autre et peut ainsi compliquer l'identification d'un analyte inconnu. De plus, la détermination des masses exactes est difficile à réaliser avec la source CI (voir section 2.3).

La Figure 6.17 présente les spectres du p,p'-DDT obtenus avec la source EI 70 eV et la source MAB avec l'azote comme gaz de décharge. On observe que l'ion moléculaire ( $m/z$  354) sur le spectre EI a une intensité relative très faible alors qu'il est prédominant sur le spectre obtenu avec la source MAB. En plus de constituer un autre exemple de l'aptitude de la source MAB à générer des ions moléculaires prédominants, cet exemple démontre l'avantage d'utiliser l'azote comme gaz de décharge plutôt que le xénon ou le krypton pour l'analyse de certains composés labiles. En effet, aucun ion n'est formé avec l'emploi du xénon car l'énergie d'ionisation du p,p'-DDT est supérieure au principal état métastable peuplé du xénon (8.32 eV). En contrepartie, avec l'utilisation du krypton, l'intensité relative de l'ion moléculaire est beaucoup plus faible qu'avec l'azote. L'azote constitue donc une excellente alternative au xénon ou au krypton étant donné que les énergies des états métastables de l'azote se retrouvent entre ceux des principaux états du xénon et du krypton. Un autre avantage de l'azote est que son coût d'utilisation est beaucoup plus faible que celui du xénon et du krypton qui demeurent des gaz très dispendieux. L'utilisation de l'azote comme gaz de décharge avec la source MAB constitue donc un excellent choix pour l'analyse de routine par spectrométrie de masse.

Le Tableau 6.10 présente les intensités relatives des ions moléculaires et leurs contributions aux TIC pour plusieurs pesticides obtenus avec la source EI 70 eV, 10 eV et MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup>. Comme précédemment, l'intensité relative des ions moléculaires obtenus avec MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup> est de loin supérieure à EI, et ce pour tous les composés étudiés. Un

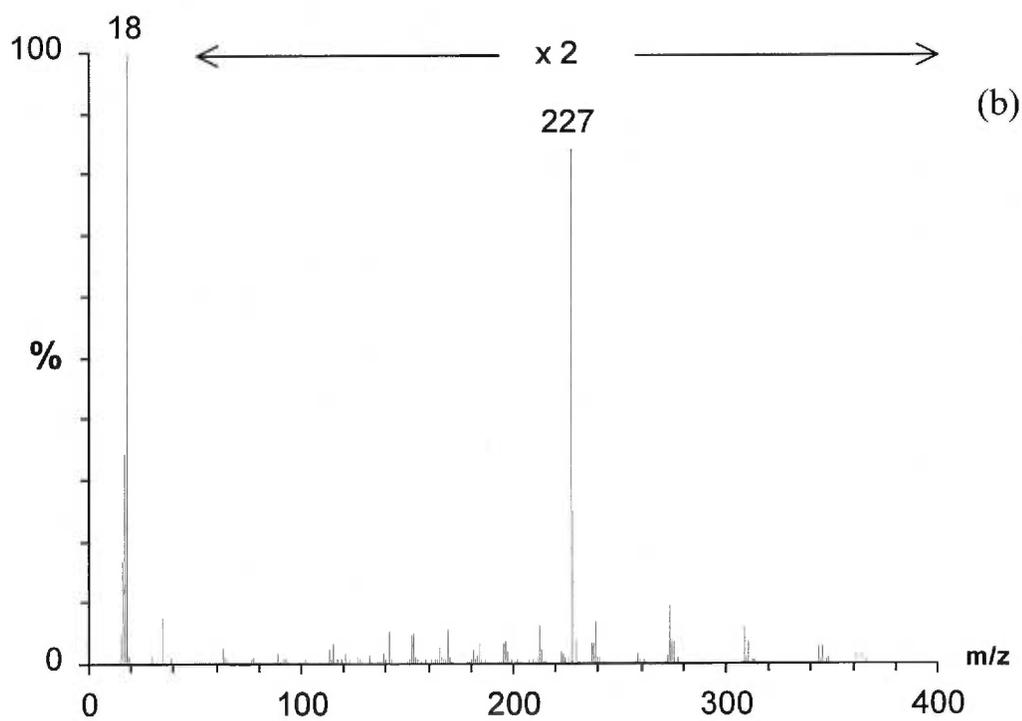
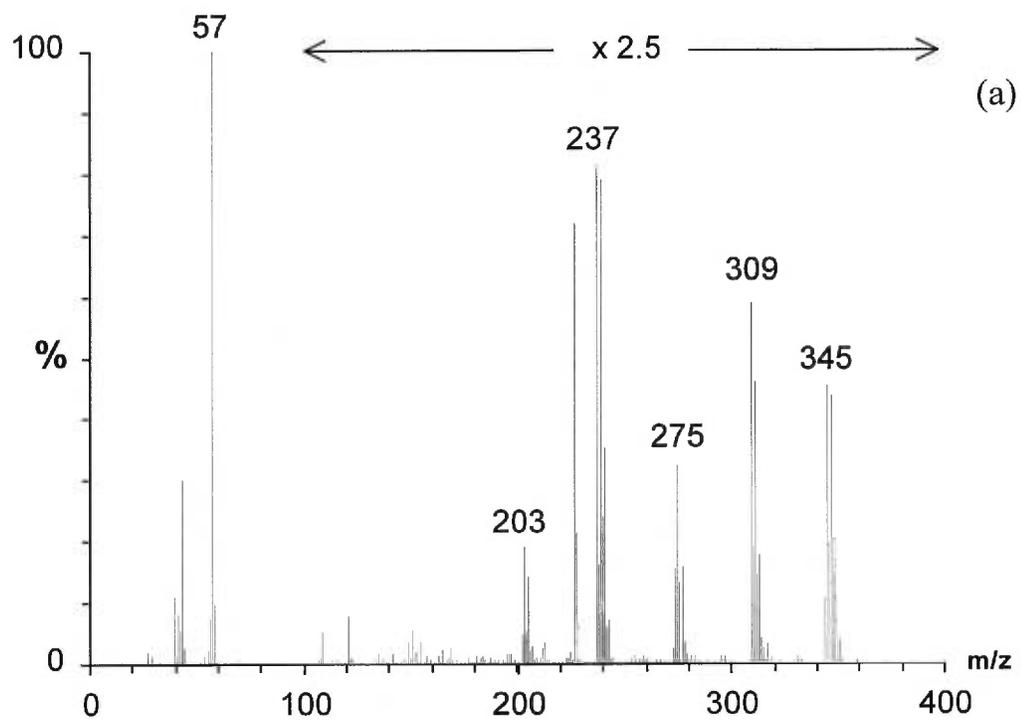


Figure 6. 16 - Spectres de masse du méthoxychloré obtenus avec la source CI avec l'isobutane (a) et l'ammoniaque (b) comme gaz réactif.

autre avantage de la source MAB est que le courant ionique est concentré dans l'ion moléculaire (% de  $M^+$  du TIC, Tableau 6.10). Avec la source EI en mode basse énergie (10 eV), l'intensité relative des ions moléculaires pour tous les composés est augmentée par rapport à EI 70 eV, mais n'est pas aussi intense qu'avec la source MAB  $N_2^m$ . Il en est de même pour le courant ionique des ions moléculaires par rapport aux TIC.

Un des avantages d'obtenir des ions moléculaires intenses est la mesure de masses exactes. Pour les composés labiles sous des conditions EI 70 eV, cette mesure peut être impossible si l'ion moléculaire est absent. On peut alors recourir au mode de basse énergie avec la source EI ou tenter d'effectuer cette mesure avec la source CI. Toutefois, plusieurs facteurs limitent la source CI pour ce genre de mesure (voir section 2.3 ). Il est cependant assez facile d'effectuer cette mesure avec la source EI en mode basse énergie. Toutefois, les instabilités liées à ce mode d'opération entraînent des incertitudes sur les masses exactes mesurées. Les masses exactes de quelques pesticides ont été mesurées avec la source EI en mode basse énergie (10 eV) et la source MAB. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.11. D'après les valeurs des erreurs de mesure, on voit que la source MAB est équivalente et même supérieure à la source EI en mode basse énergie pour la mesure de masses exactes. Par conséquent, la possibilité d'effectuer des erreurs sur l'assignation d'une formule empirique d'un ion inconnu est plus faible avec la source MAB.

La sensibilité de la source MAB a été évaluée au chapitre 5 (section 5.7.1). Cependant, la sensibilité relative de la source MAB par rapport à la source EI peut être plus grande pour l'analyse de composés labiles tels les pesticides. Les sensibilités relatives des sources EI en mode haute énergie (70 eV), EI en mode basse énergie (10 eV) et MAB ont été mesurées lors de l'analyse d'un mélange de pesticides par GC/MS. Selon le Tableau 6.12, on constate que la source MAB est aussi sensible que la source EI (70 eV) et d'un à deux ordres de grandeur plus sensible que la source EI (10 eV) pour la détection des ions moléculaires.

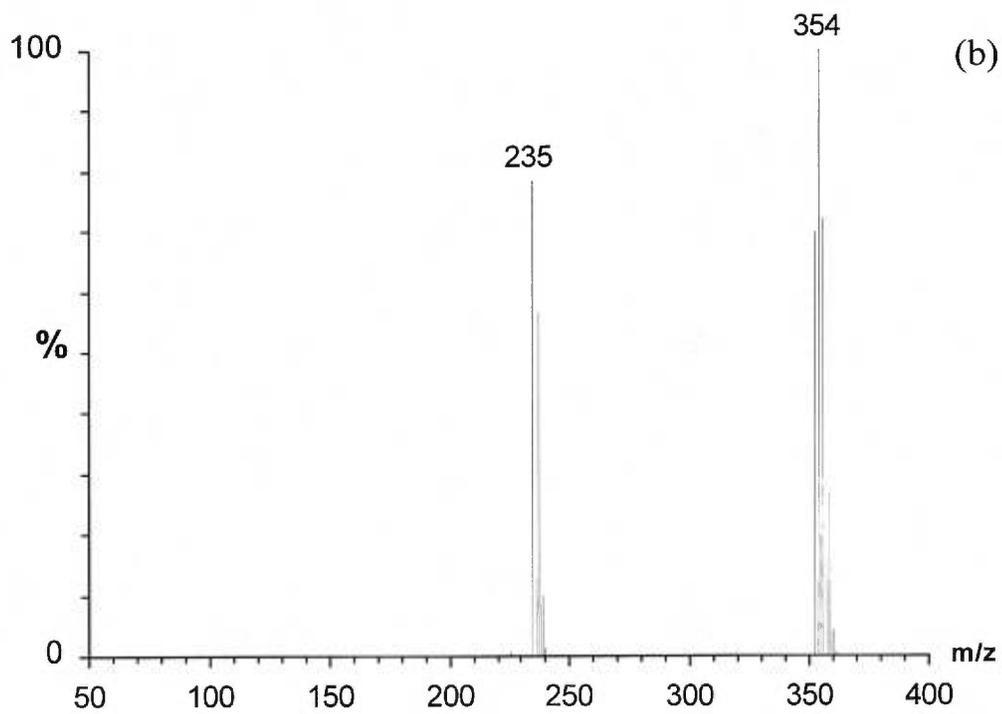
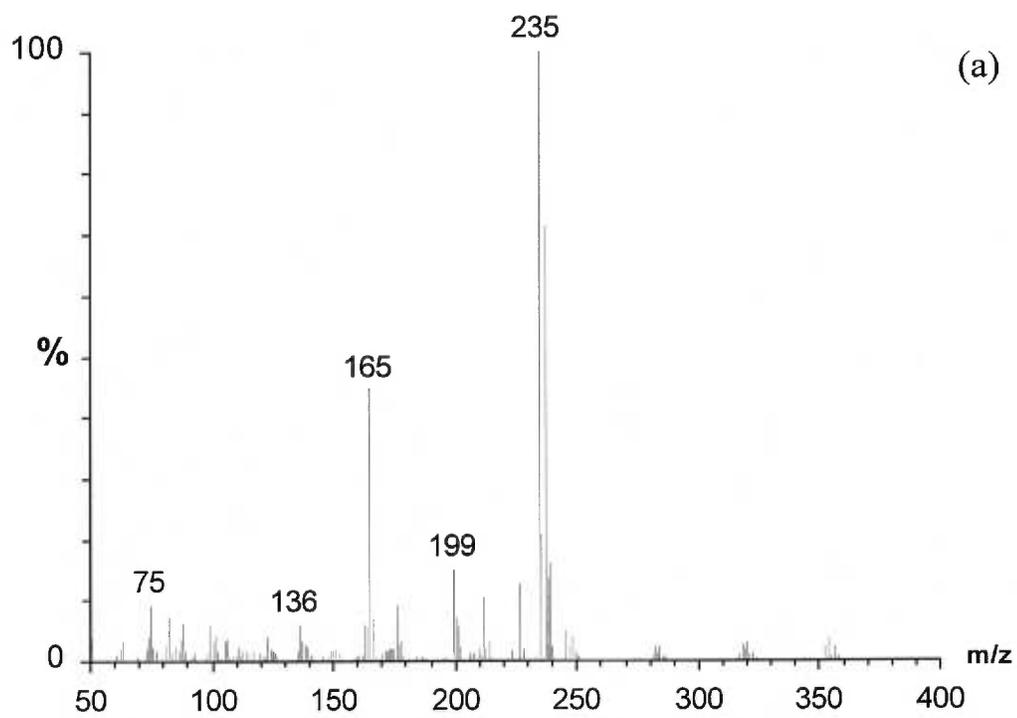


Figure 6. 17 - Spectres de masse du  $p,p'$ -DDT obtenus avec la source EI 70 eV (a) et MAB  $N_2^m$  (b).

Tableau 6. 10 - Intensités relatives des ions moléculaires ( $M^+$ ) de quelques contaminants environnementaux ainsi que leur contribution au courant ionique obtenues en EI (70 eV), EI (10 eV) et en MAB  $N_2^m$ .

Composé	EI ( 70 eV )		EI ( 10 eV )		MAB $N_2^m$	
	Int. Rel. (%)	% de $M^+$ du TIC	Int. Rel. (%)	% de $M^+$ du TIC	Int. Rel. (%)	% de $M^+$ du TIC
p,p'-DDT	4	2.7	21	17	100	63
p,p'-DDD	12	3.8	20	19	100	57
heptachlore	16	3.1	100	27	100	67
méthoxychlore	6	3.9	16	15	100	64
captafol	5	2.3	42	9.1	100	61
captan	5	2.0	19	8.8	83	39
endosulfan	10	0.8	24	11	51	27
perthane	8	4.6	18	16	97	56
dicofol	0.7	0.3	2	1.7	12	6

Tableau 6. 11 - Comparaison de MAB avec EI pour la mesure de masses exactes

Composé	Masse calculée	Masse mesurée *				Formule empirique
		EI ( 10 eV )	erreur (ppm)	MAB $N_2^m$	erreur (ppm)	
p,p'-DDT	351.9146	351.9110	10.3	351.9145	0.3	$C_{14}H_9Cl_5$
méthoxychlore	344.0137	344.0126	3.3	344.0126	3.3	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$
p,p'-DDD	317.9537	317.9525	3.4	317.9529	2.1	$C_{14}H_{10}Cl_4$
dicofol	367.9096	367.9058	10.3	367.9085	2.9	$C_{14}H_9Cl_5O$
perthane	306.0942	306.0996	17.6	306.0946	1.3	$C_{18}H_{20}Cl_2$
heptachlore	369.8210	369.8204	1.6	369.8217	1.9	$C_{10}H_5Cl_7$

\* Erreur moyenne obtenue sur 20 balayages

Tableau 6. 12 - Comparaison des sensibilités obtenues en EI-HV ( 70 eV ), EI-LV ( 10 eV ) et MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup> pour l'analyse d'un mélange de pesticides par GC/MS (balayage SIM des ions moléculaires)

	EI ( 70 eV ) / MAB N <sub>2</sub> <sup>*</sup>	EI ( 70 eV ) / EI ( 10 eV )	MAB N <sub>2</sub> <sup>*</sup> / EI ( 10 eV )
Perthane	1.4	33	24
p,p'-DDD	1.5	28	19
p,p'-DDT	0.9	29	31
Methoxychlor	0.8	18	23
Dicofol	1.0	83	87

Ces propriétés de la source MAB de pouvoir générer des ions moléculaires prédominants et de concentrer le courant ionique dans ces derniers sont très recherchées pour l'analyse de routine, la détermination de masses exactes, les analyses par GC/MS et pour les expériences de MS/MS dans tous les domaines d'analyse de substances chimiques.

### 6.3.3. Applications du mode basse énergie pour l'analyse de mélange complexes

Au niveau des applications, la source MAB a également un grand potentiel au niveau de l'analyse de mélanges complexes de substances organiques par spectrométrie de masse. Sa capacité d'inhiber la fragmentation représente un atout important dans l'analyse de mélanges complexes. Dans ce type d'analyse, il est souvent important de pouvoir avoir une idée de la complexité du mélange ou encore de savoir approximativement combien de composés sont présents de façon à suivre ces composés dans le temps. L'analyse pyrolytique d'échantillons complexes comme les polymères ou certaines analyses par MS/MS en sont des exemples. Dans ce dernier cas, il est important de concentrer le courant ionique dans les ions moléculaires et même de ne générer qu'un seul ion par composé de façon à augmenter la sensibilité et à limiter

le nombre d'analyses MS/MS à réaliser. En effet, ces analyses doivent être effectuées sur tous les ions présents dans le spectre MS pour l'analyse complète d'un mélange complexe.

En mode d'ionisation par électrons, ce type d'analyse est généralement difficile à effectuer à cause de la présence de fragments qui compliquent les spectres. Par contre, MAB se prête très bien à ce genre d'analyse comme le démontrent les résultats présentés à la Figure 6.18. Un mélange de 15 substances a été analysé par MAB avec  $Kr^m$ . À chaque composé présent dans le mélange correspond un pic excluant les contributions isotopiques qui sont présentes pour les composés halogénés. Un autre excellent exemple de cette aptitude de la source MAB a été présenté à la section 6.3.3. En effet, le mélange de calibration est composé de 20 différents produits et tous les pics dans le spectre MAB correspondent à des ions moléculaires (Figure 6.12). Par conséquent, pour l'analyse de mélanges complexes, la source MAB permet d'établir facilement la formule empirique de chaque ion dans le spectre MS et de déterminer leur structure avec l'analyse subséquente par MS/MS.

Des analyses de mélanges complexes réels seront présentées au prochain chapitre et les résultats démontreront le potentiel de la source MAB pour les analyses par MS, les expériences MS/MS et la détermination de masses exactes.

#### **6.4. APPLICATIONS POUR L'IONISATION SÉLECTIVE**

L'analyse de composés cibles présents dans un mélange complexe peut parfois causer des problèmes, surtout si la concentration de ceux-ci est faible. Dans ces conditions, le concept d'ionisation sélective de composés cibles présente des avantages analytiques évidents. Parmi les différentes sources d'ionisation disponibles commercialement, peu d'entre elles offrent l'option de l'ionisation sélective. En pratique, seule la source d'ionisation chimique permet dans une certaine mesure de produire l'ionisation sélective.

Mélange	m/z
Acétone	58
2-butanone	72
Ether	74
Aniline	93
Fluorobenzène	96
Phenylacétylène	102
Anisole	108
Chlorobenzène	112
Propylbenzène	120
1-chloro-3-fluorobenzène	130
Butylbenzène	134
1,2-dichlorobenzène	146
Bromobenzène	156
Iodobenzène	204
2,4-dibromo-1-florobenzène	254

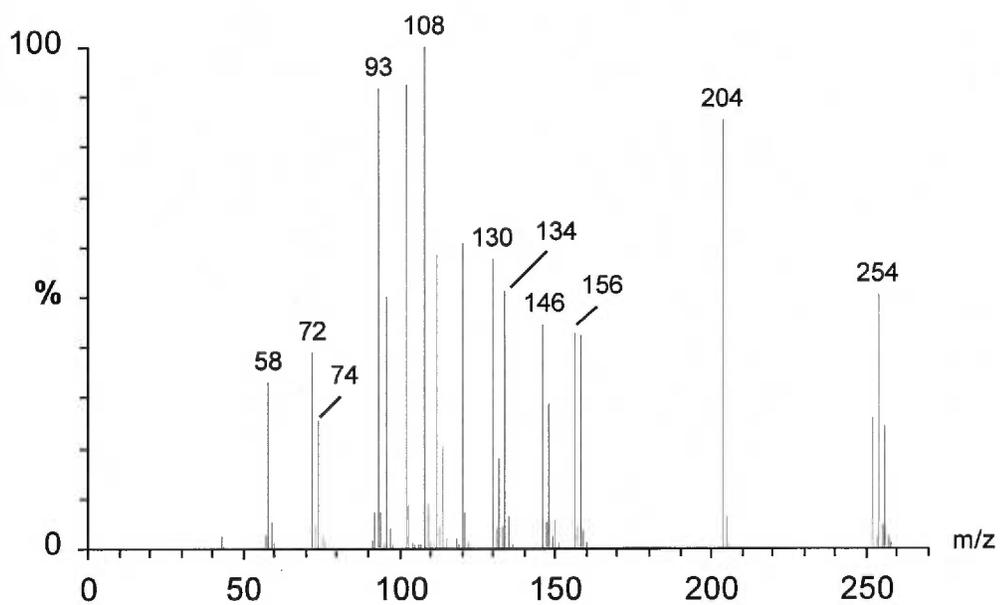


Figure 6. 18 - Spectre d'un mélange de 15 composés obtenu avec MAB Kr<sup>m</sup>

Le principe est basé sur la différence d'affinité protonique des molécules présentes dans un mélange complexe. En choisissant un gaz réactif qui possède une affinité protonique légèrement inférieure aux composés cibles, seuls les composés possédant des affinités protoniques supérieures à celle du gaz réactif vont être ionisés [159,160].

La source MAB offre aussi la possibilité d'effectuer de l'ionisation sélective. Dans ce cas, il s'agit de choisir un gaz dont l'énergie des états métastables est légèrement supérieure aux énergies d'ionisation des molécules cibles. De cette façon, seuls les composés possédant des énergies d'ionisation inférieures aux énergies des atomes métastables seront ionisés. Parmi les gaz qui peuvent être utilisés avec la source MAB pour effectuer de l'ionisation sélective, il y a le xénon, le krypton, l'argon et l'azote.

Le Tableau 6.1 (section 6.1) a présenté la plupart des familles de composés qui peuvent être ionisés avec chaque gaz rare. Selon ce tableau, plusieurs composés ne sont pas ionisés lorsque MAB  $Xe^m$  est utilisé puisqu'ils possèdent des énergies supérieures à 8.32 eV. Par conséquent,  $Xe^m$  peut sélectivement ioniser les composés possédant des énergies d'ionisation inférieures à 8.3 eV et non ceux dont l'énergie d'ionisation est supérieure à 8.3 eV. Le Tableau 6.13 présente les différentes familles de composés qui peuvent être sélectivement ionisés dans des matrices complexes avec MAB  $Xe^m$  et les autres particules métastables utilisables pour l'ionisation sélective. Selon ce tableau, MAB  $Xe^m$  est très spécifique en terme de classes de composés ionisées. Cette caractéristique peut donner des indices sur la structure d'un analyte de nature inconnue, pur ou présent dans un mélange complexe. Elle peut aussi évaluer la pureté d'un produit de synthèse (voir section 6.3.2).

Les particules  $Kr^m$ ,  $Ar^m$  et  $N_2^m$  peuvent aussi être utilisées, mais le nombre d'applications est limité puisque la grande majorité des composés organiques produit des ions sous ionisation avec celles-ci (Tableau 6.13). Parmi les applications possibles, il y a l'analyse d'échantillons dissous dans un solvant et le couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse (LC/MS). La liste des solvants qui sont transparents avec la

Tableau 6. 13 - Classes de composés organiques qui peuvent être ionisées avec la source MAB et les gaz xénon, krypton, azote et argon.

MAB *	Classe de composés
Xe <sup>m</sup>	polycycles aromatiques amines secondaires et tertiaires phosphines thioéthers aromatiques substitués avec des groupements amines, éthers ou alcools composés polyinsaturés contenant des groupements fonctionnels
Kr <sup>m</sup>	Presque tous les composés organiques à l'exception des suivants: la plupart des solvants (voir Tableau 6.14), les alcanes (< C <sub>8</sub> ) et les hydrocarbures saturés contenant des atomes de fluore, de chlore, de brome ou des groupements nitriles, nitros et acides.
Ar <sub>m</sub> , N <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Presque tous les composés organiques à l'exception des suivants: le méthane, l'acétonitrile, le propanenitrile, le propanedinitrile, le trichloroacétonitrile, le trifluoroacétonitrile et quelques fréons.

\* les énergies des différentes particules métastables sont présentées dans le Tableau 3.1

source MAB et les différentes particules métastables est présentée dans le Tableau 6.14. Le couplage direct de la chromatographie liquide avec la source MAB souffre d'un manque de sensibilité qui est dû à la désactivation des états métastables par les molécules composant la phase mobile [161](voir section 3.2.2.2 pour le mécanisme de désactivation). Une interface dite *particule beam* [18] pourrait probablement augmenter la sensibilité du couplage LC/MAB/MS. Toutefois, ce type d'interface se limite à l'analyse de composés volatils ou semi-volatils.

La nature des états métastables de l'azote offre la possibilité d'effectuer une ionisation semi-sélective. En effet, puisque MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup> ne forme qu'un état minoritaire au-dessus de 9.0 eV, plus précisément à 11.88 eV, il est possible d'ioniser favorablement les composés qui possèdent des énergies d'ionisation inférieures à 9.0 eV (voir Tableau 3.1).

De façon à démontrer le potentiel de la source MAB pour l'ionisation sélective, nous avons effectué quelques essais dont les résultats sont impressionnants. Un des exemples que nous avons choisi provient de la pétrochimie. Dans ce domaine, il est important, pour plusieurs raisons, de déterminer la présence de composés contenant des hétéroatomes tels les additifs et les impuretés dans les mélanges d'hydrocarbures [46]. Ainsi, nous avons analysé un mélange synthétique de gazoline contenant des composés azotés de façon à démontrer qu'il était possible de détecter la présence de ces composés. La Figure 6.19 montre les spectres de masse de ce mélange d'hydrocarbures obtenus avec EI (a) et MAB Xe<sup>m</sup> (b) ainsi que la liste des molécules composant le mélange.

L'examen du spectre EI en mode haute énergie (Figure 6.19a) démontre que celui-ci est complexe mais révèle quand même la présence d'hydrocarbures par les pics caractéristiques à  $m/z$  43, 57, 71 et 85. Par contre, la présence des composés azotés n'est pas facilement détectable. Les ions moléculaires caractéristiques des composés contenant des atomes d'azote sont perdus parmi tous les fragments engendrés par les chaînes aliphatiques. Dans le spectre MAB Xe<sup>m</sup> (Figure 6.19b), les substances azotées sont facilement repérables. On remarque quatre pics à  $m/z$  107, 93, 85, et 73 correspondant respectivement aux ions moléculaires de la toluidine, l'aniline, la pipéridine et la diéthylamine. Cet exemple démontre de façon éloquente les possibilités de MAB pour ce type d'analyse.

L'ionisation sélective avec la source EI en mode basse énergie est aussi possible pour ce mélange (Figure 6.20). Cependant, un fragment d'intensité significative est toujours présent à  $m/z$  58 ainsi qu'un bruit élevé. La présence du pic à  $m/z$  58 démontre que même si l'énergie nominale des électrons a été fixée à 8 eV, une grande dispersion d'énergie demeure. Le bruit provient du fait que la sensibilité de ce mode d'ionisation est faible et qu'une quantité énorme du mélange a dû être injectée pour obtenir un rapport

Tableau 6. 14 - Liste des solvants qui ne sont pas ionisés avec MAB Xe<sup>m</sup>, Kr<sup>m</sup> et Ar<sup>m</sup>.

Solvant	m/z	Énergie d'ionisation (eV) *	Particules métastable qui ne génèrent aucun signal			
xylènes	106	8.44-8.56	Xe <sup>m</sup>			
amines primaires		8.6-8.97	Xe <sup>m</sup>			
toluène	92	8.82	Xe <sup>m</sup>			
N,N-diméthylformamide	73	9.13	Xe <sup>m</sup>			
cyclohexanone	98	9.14	Xe <sup>m</sup>			
éther isopropylique	102	9.2	Xe <sup>m</sup>			
benzène	78	9.246	Xe <sup>m</sup>			
pyridine	79	9.25	Xe <sup>m</sup>			
éther propylique	102	9.27	Xe <sup>m</sup>			
cétones aliphatiques		9.3-9.7	Xe <sup>m</sup>			
tétrahydrofurane	72	9.41	Xe <sup>m</sup>			
éther	74	9.51	Xe <sup>m</sup>			
méthylcyclohexane	98	9.64	Xe <sup>m</sup>			
cyclohexanol	100	9.75	Xe <sup>m</sup>			
2-méthylheptane	114	9.84	Xe <sup>m</sup>			
cyclohexane	84	9.86	Xe <sup>m</sup>			
heptane	100	9.92	Xe <sup>m</sup>			
butylacétate	116	[9.92-11.55]	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
1-chloropentane	106	[9.92-11.55]	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
1-nitrohexane	131	[9.92-11.55]	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
1-octanol	130	[9.92-11.55]	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
pentanol	88	10.00	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
acétate d'éthyle	88	10.01	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
1-butanol	74	10.06	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
isopropanol	60	10.12	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
hexane	86	10.13	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
éthylène glycol	62	10.16	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
1-propanol	60	10.22	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
acétate de méthyle	74	10.27	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
pentane	72	10.35	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
éthanol	46	10.48	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
acide acétique	60	10.66	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
1-chlorobutane	92	10.67	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
méthanol	32	10.85	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
dichloroéthane	98	11.04	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
chlorure de méthyle	84	11.32	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
chloroforme	119	11.37	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
tétrachlorure de carbone	154	11.47	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>		
acétonitrile	41	12.194	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>	Ar <sup>m</sup>	N <sub>2</sub> <sup>m</sup>
eau	18	12.61	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>	Ar <sup>m</sup>	N <sub>2</sub> <sup>m</sup>
trichloroacétonitrile	144	13.86	Xe <sup>m</sup>	Kr <sup>m</sup>	Ar <sup>m</sup>	N <sub>2</sub> <sup>m</sup>

\* [129,149]

[ ] Les énergies d'ionisation entre accolades ont été estimées avec la source MAB. Ces données ne sont pas disponibles dans la littérature.

signal sur bruit acceptable. Les raisons de la faible sensibilité de ce mode d'ionisation ont été traitées à la section 6.3.1.

En somme, l'ionisation sélective avec MAB est facile à réaliser et aucune perte drastique de sensibilité n'est observée en passant du mode haute énergie au mode basse énergie comme c'est le cas avec la source EI. De plus, MAB Xe<sup>m</sup> permet, dans une certaine mesure, d'obtenir de l'information sur la structure des composés détectés puisqu'il y a peu de classes de composés pouvant être ionisés. Cet avantage sera d'ailleurs traité à la section 7.1.1 pour l'analyse d'échantillons réels.

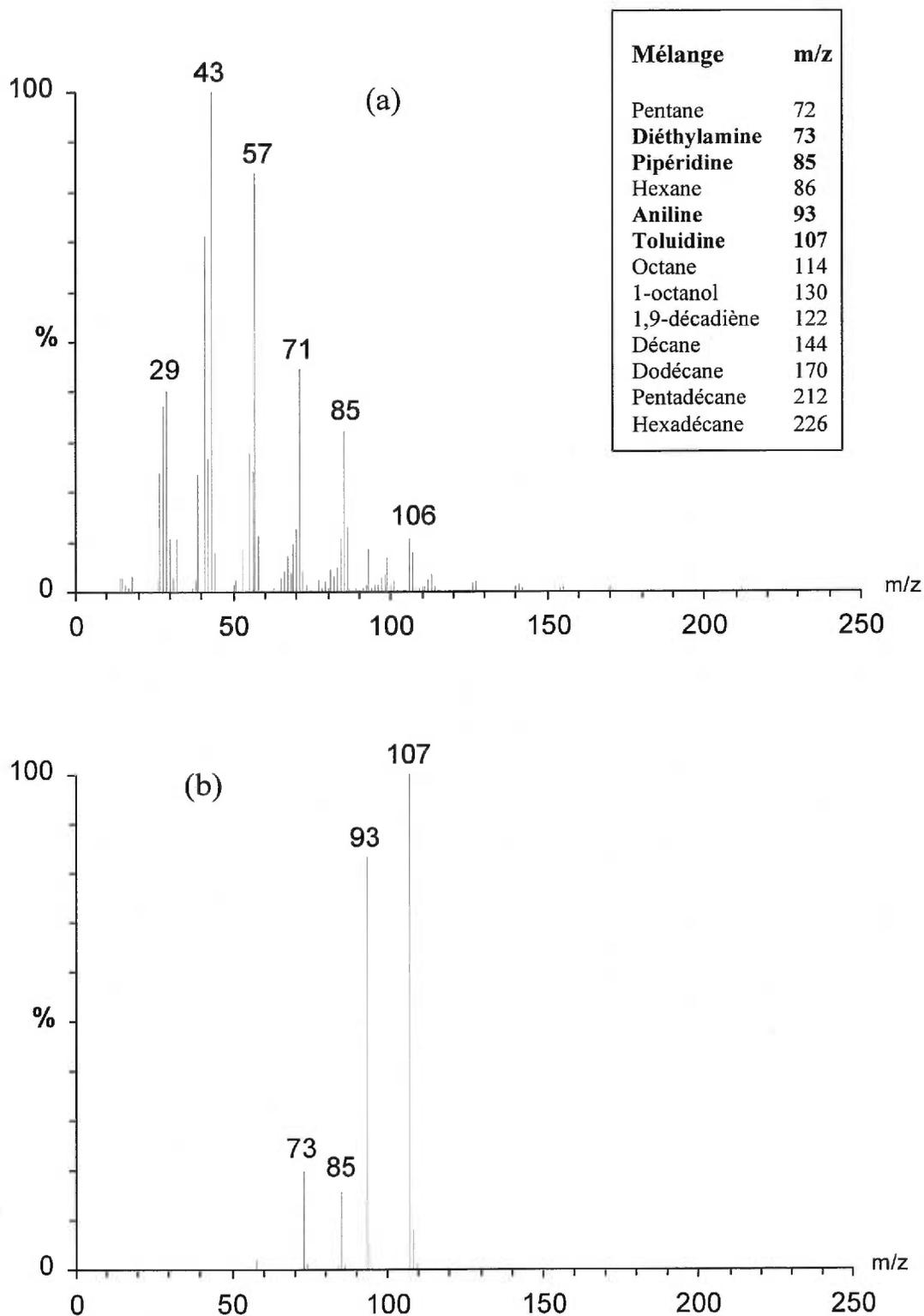


Figure 6. 19 - Spectres d'un mélange de 13 composés obtenus en EI 70 eV (a) et MAB Xe<sup>m</sup> (b)

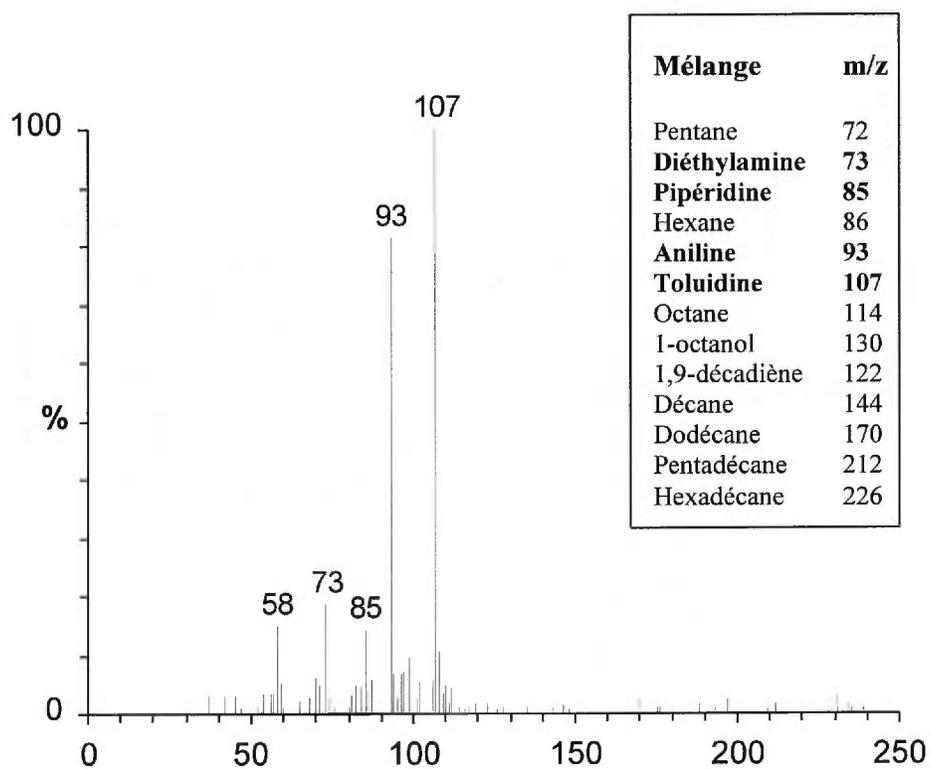


Figure 6. 20 - Spectre d'un mélange de 13 composés obtenus en EI (8 eV).

## 6.5. CONCLUSION

Les différentes sections du présent chapitre ont démontré que la source MAB est une nouvelle technique d'ionisation qui offre des avantages inégalés pour l'analyse en phase gazeuse de substances organiques par rapport aux techniques d'ionisation conventionnelles telles EI et CI. MAB offre un contrôle précis de la fragmentation et de l'ionisation par le choix approprié du gaz utilisé pour produire l'ionisation. Le domaine d'énergie couvert par les différents gaz utilisables (8-20 eV) est idéal pour l'analyse de composés organiques.

La sélectivité d'ionisation et de fragmentation de la source MAB permet d'effectuer plusieurs expériences de façon reproductible avec les différentes techniques d'analyse en spectrométrie de masse. Par exemple, pour la détection et l'identification de composés, MAB peut, en diminuant la fragmentation, augmenter l'intensité des ions moléculaires sur lesquels des expériences de mesure de masses exactes et de MS/MS peuvent être effectuées. Pour l'analyse de composés purs ou les analyses par GC/MS, le mode haute énergie (MAB He<sup>m</sup>, Ne<sup>m</sup> et Ar<sup>m</sup>) peut générer tous les ions fragments nécessaires à l'élucidation structurale d'un composé inconnu. La possibilité d'effectuer de l'ionisation sélective augmente l'intensité des ions moléculaires, réduit les interférences chimiques et l'intensité du bruit. Ces avantages représentent des atouts importants dans le développement de méthodes d'analyse d'échantillons réels. Le prochain chapitre sera d'ailleurs consacré à l'analyse d'échantillons réels avec la source MAB.

## **CHAPITRE 7 APPLICATIONS DE LA SOURCE MAB POUR L'ANALYSE D'ÉCHANTILLONS RÉELS**

Le potentiel de la source MAB pour l'analyse de composés purs ou de mélanges préparés en laboratoire a été évalué au chapitre 6. Même si les résultats obtenus au chapitre précédent sont impressionnants, l'analyse d'échantillons réels avec la source MAB reste de mise pour démontrer ses avantages dans le domaine de la spectrométrie de masse analytique. À cette fin, des applications concrètes seront abordées au cours du présent chapitre pour démontrer le potentiel de la source MAB pour l'analyse d'échantillons réels. Quatre différents échantillons ont été analysés : la mousse polyuréthane, le polystyrène, un extrait d'huile de pyrolyse d'écorce d'arbre et un extrait d'acides naphthéniques provenant d'une raffinerie pétrolière. Une analyse incluant des expériences en haute résolution et MS/MS a été effectuée avec la mousse polyuréthane et l'huile de pyrolyse de façon à démontrer la puissance de la source MAB pour l'analyse complète d'un échantillon réel. Les autres échantillons ont seulement été analysés en mode basse résolution pour démontrer les avantages de MAB par rapport à la source EI. La mousse polyuréthane et le polystyrène ont été analysés par la technique de pyrolyse alors que l'huile de pyrolyse et l'extrait d'acides naphthéniques ont été analysés par simple chauffage thermique.

### **7.1. ANALYSE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE POLYMÈRES**

Le principal problème rencontré pour l'analyse des polymères par spectrométrie de masse est leur non-volatilité. Pour analyser des polymères à l'aide d'une source d'ionisation conventionnelle tel l'ionisation par électrons, il faut employer une méthode de dégradation thermique comme la pyrolyse. La pyrolyse en tandem avec la spectrométrie de masse est une technique analytique consistant à vaporiser rapidement un échantillon à des températures variant de 200°C à plus de 1100°C, puis à analyser les constituants volatils. La pyrolyse, à l'aide d'une sonde d'introduction directe, est une méthode

d'identification rapide qui produit des fragments volatils qui peuvent être analysés par spectrométrie de masse. Cependant, la dégradation d'un polymère peut générer plusieurs composés. Une source d'ionisation qui génère exclusivement des ions moléculaires est donc souhaitée pour simplifier l'analyse des polymères par spectrométrie de masse. Deux exemples d'analyse de polymères sont présentés dans les sections suivantes. Ces exemples démontreront la supériorité de la source MAB par rapport à la source d'ionisation par électrons.

### **7.1.1. Analyse de la mousse polyuréthane**

La mousse polyuréthane est un polymère qu'on retrouve fréquemment dans notre environnement, que ce soit dans les oreillers, les matelas, les sièges automobiles, etc. Pour cette raison, l'analyse et la caractérisation des produits de dégradation thermique du polyuréthane sont d'intérêt majeur dans le domaine de la toxicologie et de la santé publique [162].

Plusieurs méthodes de caractérisation de la dégradation thermique des polymères existent, mais la technique la plus utilisée est la pyrolyse couplée à la GC/MS [163,164]. Bien que beaucoup d'informations aient été rassemblées sur la dégradation thermique du polyuréthane, cette méthode d'analyse requiert beaucoup de temps et l'interprétation des données est difficile due aux centaines de pics chromatographiques présents dans les acquisitions GC. De plus, des pyrolysats peu volatils peuvent condenser sur la colonne chromatographique et ne pas être analysés. Des substances réactives telles les isocyanates peuvent réagir avec des groupements fonctionnels de la phase stationnaire et fausser l'analyse. La pyrolyse, à l'aide d'une sonde d'introduction directe, couplée à la spectrométrie de masse peut éviter les difficultés rencontrées en GC.

La sonde d'introduction directe est très utile pour l'analyse de composés purs et peu volatils avec les méthodes d'ionisation conventionnelles. Cependant, une vapeur

complexe, telle que celle générée lors de la dégradation d'un polymère, peut générer une multitude d'ions avec l'utilisation de la source d'ionisation EI (70 eV). Ces ions proviennent surtout de la fragmentation des différents ions moléculaires causée par un grand transfert d'énergie suite à l'ionisation par électrons.

Les spectres de masse de l'analyse par sonde d'introduction directe de la mousse polyuréthane sont présentés à la Figure 7.1. La pyrolyse a été effectuée à 200°C à l'aide des sources EI et MAB. Le spectre de masse obtenu à l'aide de la source MAB avec le krypton, Figure 7.1a, démontre la supériorité de la technique MAB par rapport à EI, Figure 7.1b. Le problème avec la source EI (70 eV) réside dans le fait que la majorité des pics correspondent à des ions fragments. Pour l'analyse d'un mélange complexe, ces ions fragments camouflent l'information essentielle, c'est-à-dire les ions moléculaires. Avec l'utilisation de la source EI à bas voltage, il est possible de réduire la fragmentation mais ce, au dépend d'une perte de sensibilité et de reproductibilité (voir la section 4.7). La source CI peut aussi être utilisée pour limiter la fragmentation, cependant, le bruit chimique généré par cette source ainsi que les adduits possibles entre le gaz réactif et les ions analytes peuvent compliquer l'interprétation des données d'une analyse de dégradation d'un polymère.

Avec la source MAB utilisant le krypton, seule l'information essentielle à l'interprétation est présente dans le spectre (Figure 7.1b). Le nombre de pics dans le spectre de masse est passé de 200, avec EI, à une douzaine avec la source MAB. Cette capacité de la source MAB à limiter la fragmentation des ions moléculaires simplifie les spectres de masse et ne révèle que les ions moléculaires. De plus, comme seuls les ions moléculaires sont présents dans le spectre MAB, la détermination des masses exactes et l'analyse structurale par MS/MS des ions moléculaires en sont grandement simplifiées. Les tâches d'interprétation des résultats et d'identification peuvent donc se faire en quelques minutes avec la source MAB plutôt qu'en plusieurs heures et même jours avec la source EI ou la technique GC/MS.

Les ions aux masses 122, 148, 174 et 218 présents sur le spectre MAB de la Figure 7.1b ont été sélectionnés pour l'analyse structurale. Les masses exactes ont été déterminées pour ces ions à l'aide d'un mélange de composés standard qui a été utilisé pour générer plusieurs pics de référence (voir section 6.4). Les formules empiriques ont été déterminées à l'aide des masses exactes et sont présentées dans le tableau 7.1.

*Tableau 7. 1 - Détermination des formules empiriques des ions significatifs générés lors de la pyrolyse de la mousse polyuréthane et analysés en MAB/MS.*

Masse nominale	Masse exacte	Erreur (ppm)	Formule empirique
122	122.0835	7	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
148	148.0643	5	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O
174	174.0437	5	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
218	218.0676	7	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

La Figure 7.2 présente le spectre de masse de l'analyse thermique de la mousse polyuréthane avec la source MAB et le xénon. Seuls les ions aux masses 122 et 148 possèdent une intensité significative. Ce résultat nous révèle de l'information sur la structure des quatre ions majoritaires de la Figure 7.1b. Le xénon possède deux états métastables; un dont l'énergie est de 8.32 eV et l'autre de 9.45 eV. Selon les résultats présentés dans la section 4.3.3, plus de 90% des atomes métastables se retrouvent à l'état dont l'énergie est de 8.32 eV. Les ions aux masses 122 et 148 possèdent donc une énergie d'ionisation de moins de 8.32 eV. Selon leurs formules empiriques et le Tableau 6.13, ces ions proviennent probablement de molécules aromatiques qui possèdent un groupement amine. Inversement, les ions aux masses 174 et 218 ne devraient pas posséder de groupement amine. La présence des pics de faibles intensités à des masses supérieures à 148 peut être expliquée par l'état métastable du xénon dont l'énergie est de 9.45 eV.

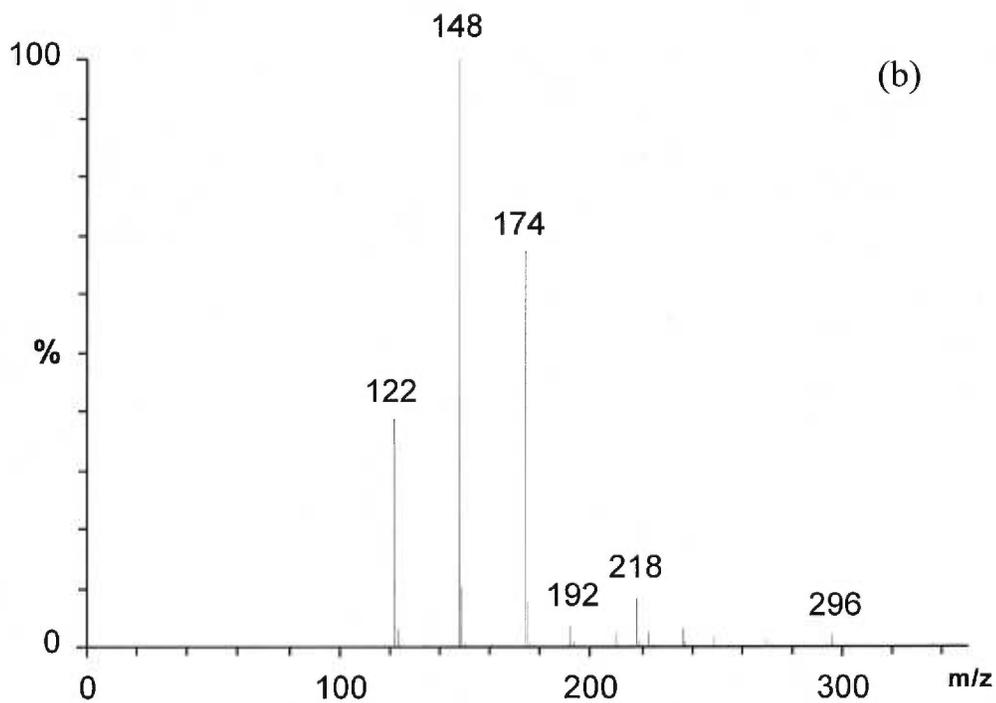
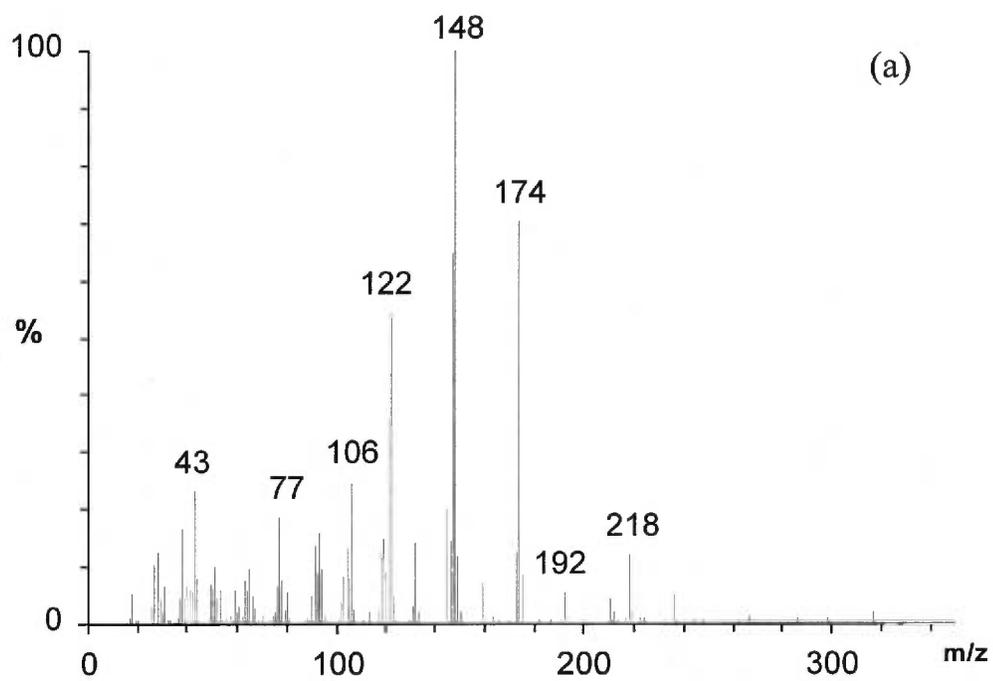


Figure 7. 1 - Spectres de masse de l'analyse pyrolytique de la mousse polyuréthane obtenus à l'aide de la source EI (a) et de la source MAB avec le krypton (b).

La structure de ces quatre ions présents dans le spectre MAB Kr<sup>m</sup> a été déterminée à l'aide d'expériences de MS/MS. Les spectres MAB/MS/MS (Daughter-Q et MIKES) ainsi que les structures proposées pour chacun des ions sélectionnés sont présentés aux Figures 7.3 à 7.6. Sur le spectre MS/MS de l'ion à  $m/z$  122 (Figure 7.3a), on dénote des pertes importantes de 16, 17 et 41 daltons à partir de l'ion moléculaire. Une perte de 17 daltons correspond à la scission d'une molécule de  $\text{NH}_3$  et la perte de 16 daltons à celle d'un radical  $\text{NH}_2$ . Ces deux pertes sont caractéristiques d'un groupement amine, ce qui corrobore l'hypothèse émise au paragraphe précédent. La perte de 41 daltons correspond à un fragment de formule  $\text{C}_3\text{H}_5$ . L'absence de fragment à des masses inférieures à 81 daltons nous indique que l'ion moléculaire a une structure stable et rigide, ce qui nous laisse supposer la présence d'un noyau aromatique. Le spectre MIKES nous confirme cette hypothèse avec la présence d'une série d'ions aux masses 51, 65 et 77 qui est caractéristique d'un cycle aromatique lors d'expérience de dissociation activée par collision à haute énergie (Figure 7.3b). Selon la formule empirique de l'ion moléculaire à masse 122 déterminée par masse exacte (voir Tableau 7.1) et des informations tirées des spectres MS/MS, la nature la plus probable de cet ion correspond à l'ionisation d'un diaminotoluène. Les intensités relatives des pics aux masses 105 et 106 supportent l'hypothèse de la présence de deux groupements amines. La perte du fragment  $\text{C}_3\text{H}_5$  nous confirme qu'il y a un groupement  $\text{CH}_3$  directement sur le cycle benzénique et que les amines ne sont pas tous les deux de part et d'autre du méthyle. Selon les résultats, il peut s'agir du 2,3-2,4-2,5-3,4 ou 3,5-diaminotoluène.

La figure 7.4 présente les spectres MS/MS de l'ion à masse 148. Les pertes de 15 et 17 daltons peuvent être expliquées par le clivage simple de groupement  $\text{CH}_3$  et le réarrangement menant à l'élimination de  $\text{NH}_3$  à partir d'un groupement  $\text{NH}_2$ . De nouveau, l'hypothèse de la présence d'un groupement amine émise à partir de la Figure 7.2 est corroborée. Les pertes de 28 et 42 daltons correspondent à l'élimination des molécules  $\text{CO}$  et  $\text{NCO}$ , ce qui indique qu'il y a un groupement  $\text{NCO}$  sur l'ion à masse 148. Les mêmes conclusions que pour l'ion de masse 122 peuvent être tirées pour l'ion 148; l'absence de fragment à basse masse sur le spectre de basse énergie (Figure

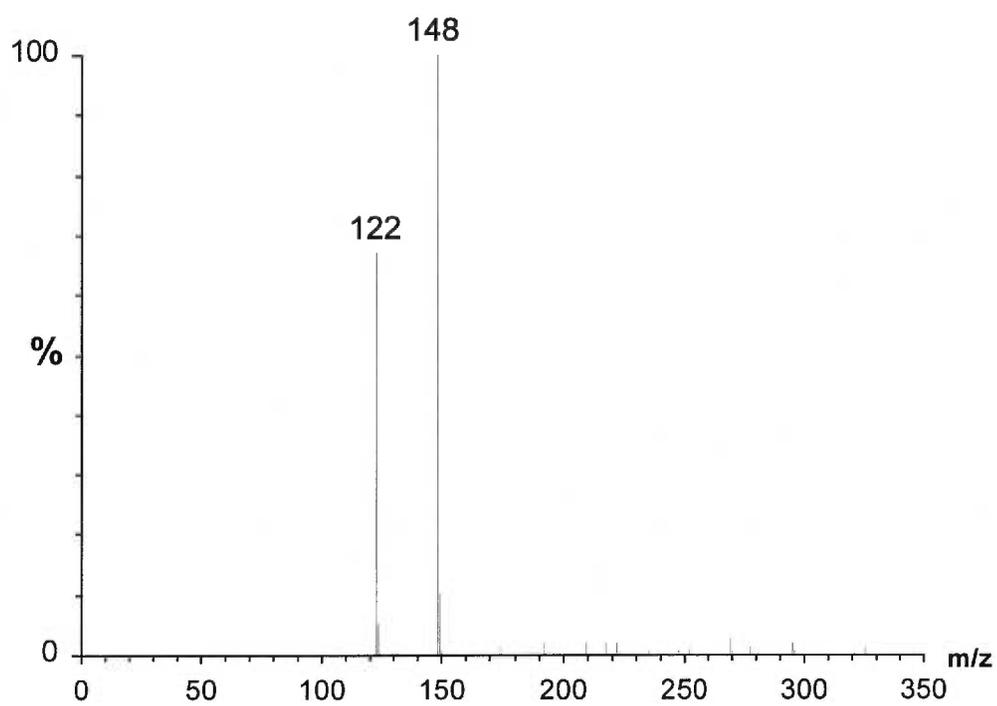


Figure 7. 2 - Spectres de masse de l'analyse pyrolytique de la mousse polyuréthane obtenus à l'aide de la source MAB avec le xénon.

7.4a) et la série de fragments aux masses 51, 65 et 77 (Figure 7.4b) nous indiquent la présence d'un cycle aromatique. Selon sa formule empirique (Tableau 7.1) et les déduction ci-dessus, l'ion à masse 148 correspond à un amino-méthylphénylisocyanate. Cependant, les positions respectives des différents groupements sur le noyau aromatique ne peuvent pas être déterminées à l'aide de ces résultats.

Les spectres MS/MS de l'ion de masse 174 sont présentés à la Figure 7.5. Comme il a été démontré précédemment, la présence d'un cycle aromatique est premièrement indiquée par l'absence de fragment à basse masse dans le spectre de basse énergie et deuxièmement par la série d'ions aux masses 51, 65 et 77 dans le spectre à haute énergie (Figure 7.5a et b, respectivement). Le fragment de masse 159 de la Figure 7.5a correspond à la perte d'un méthyle. Le fragment de masse 146 correspond à une perte de 28 daltons provenant d'un groupement CO. Selon l'intensité de ce fragment dans les deux spectres, il est fort probable qu'il y ait deux groupements CO sur l'ion parent, ce qui est possible selon la formule empirique déterminée pour cet ion (Tableau 7.1). Le fragment de masse 132 de la figure 7.5b correspond à la perte d'un groupement NCO. Il est donc fort probable qu'il y ait deux groupements NCO et un groupement méthyle sur le cycle aromatique. Les fragments aux masses 90 et 117 correspondent à des pertes logiques pour un ion comportant les groupements mentionnés ci-dessus. L'ion de masse 174 correspond donc à un toluène diisocyanate. Cette hypothèse est en accord avec la conclusion tirée de la Figure 7.2 ; la faible intensité relative de l'ion à la masse 174 par rapport au spectre de la Figure 7.1b nous indique que le cycle aromatique ne possède pas de groupement amine.

La présence des pics aux masses 122, 148 et 174 du spectre de la Figure 7.1a peut être expliquée de deux façons. Premièrement, ces composés sont présents dans le polymère avant même la pyrolyse étant donné que les toluènes amines sont produits durant la synthèse de la mousse polyuréthane et les toluènes isocyanates sont des réactifs de départ [165]. Ou deuxièmement, ces composés ont été formés durant

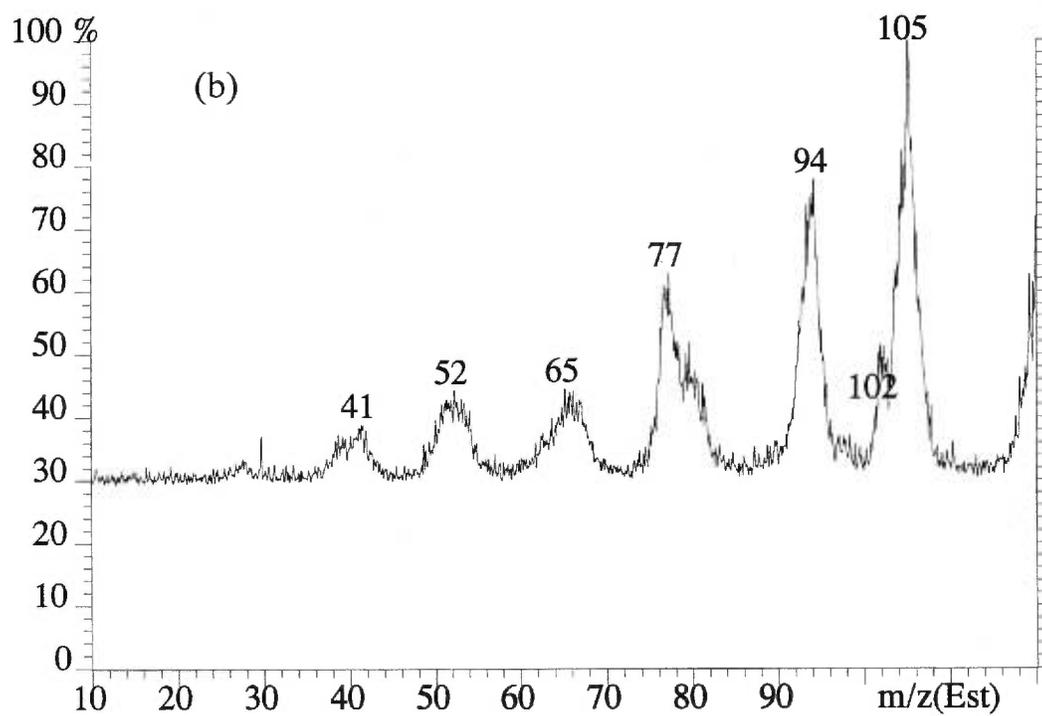
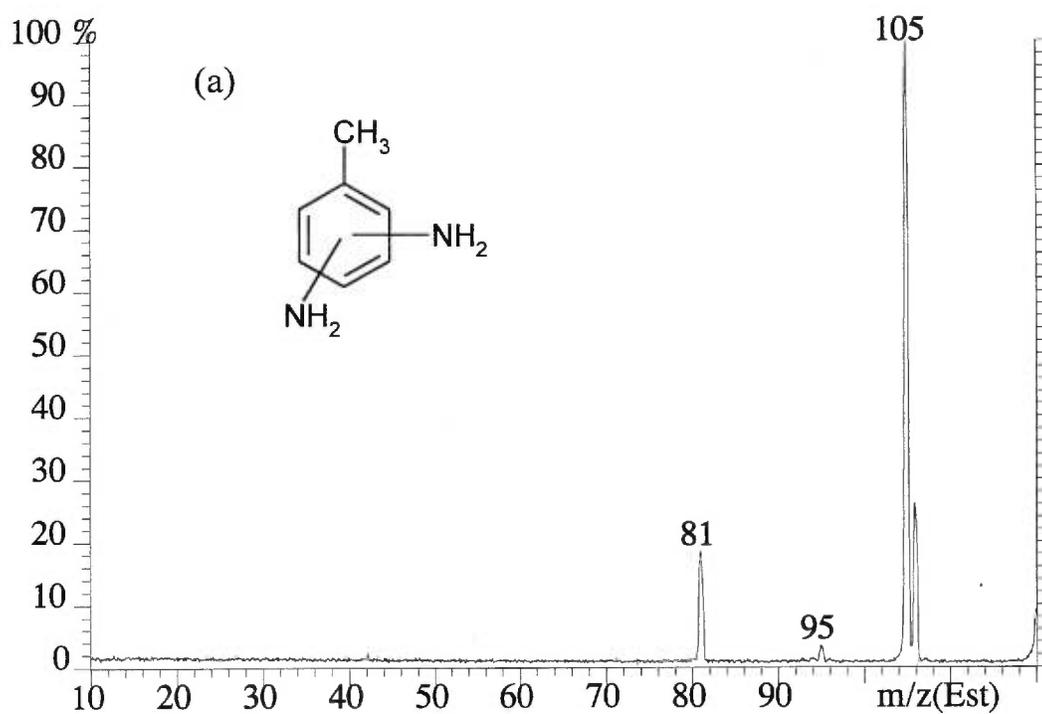


Figure 7. 3 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 122 à basse (a) et haute énergie de collision (b).

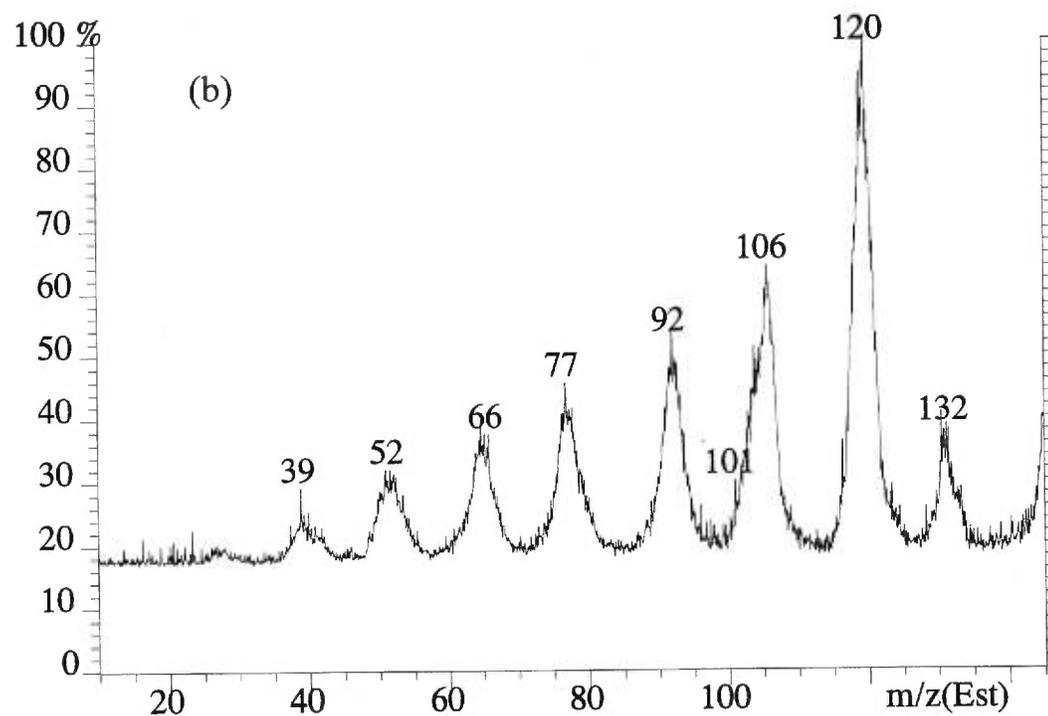
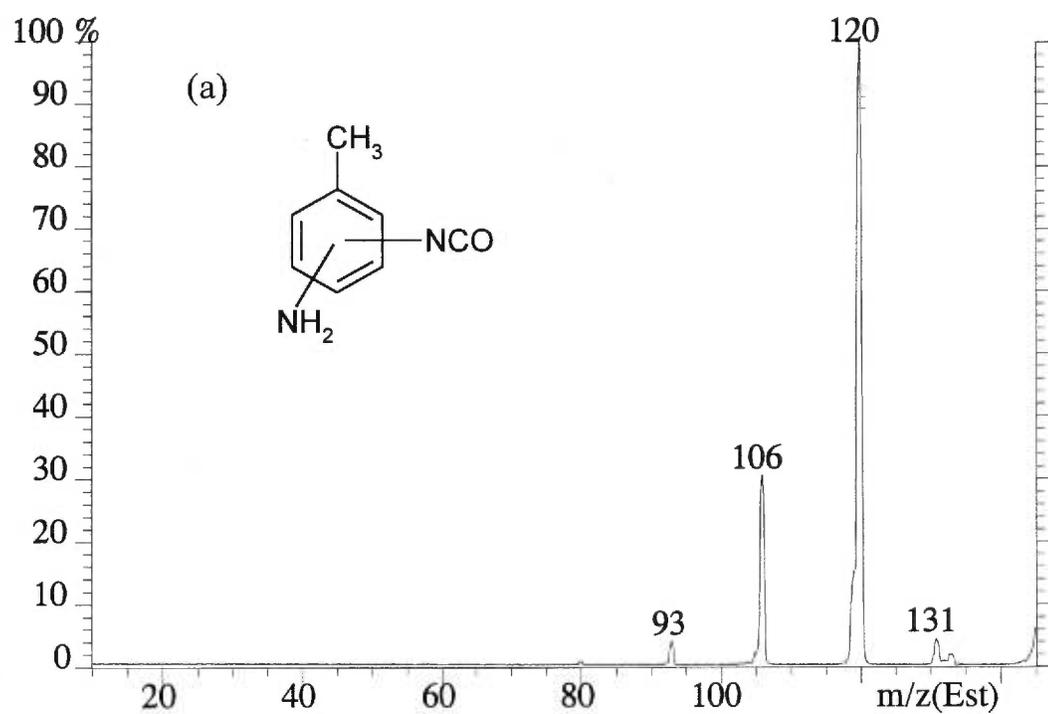


Figure 7. 4 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 148 à basse (a) et haute énergie de collision (b).

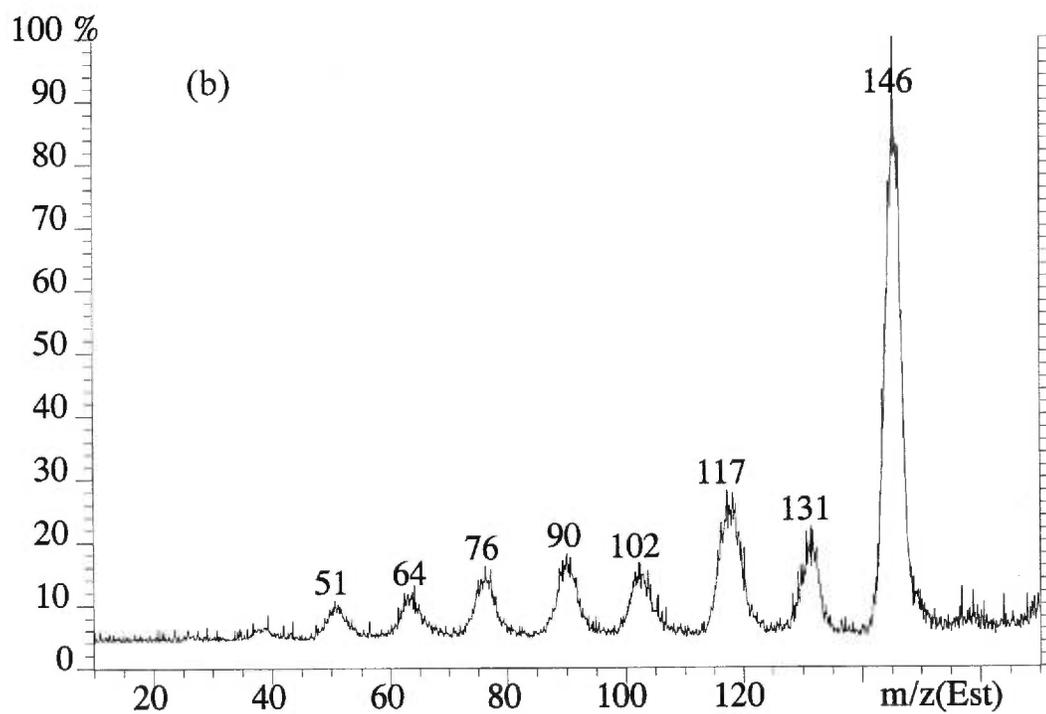
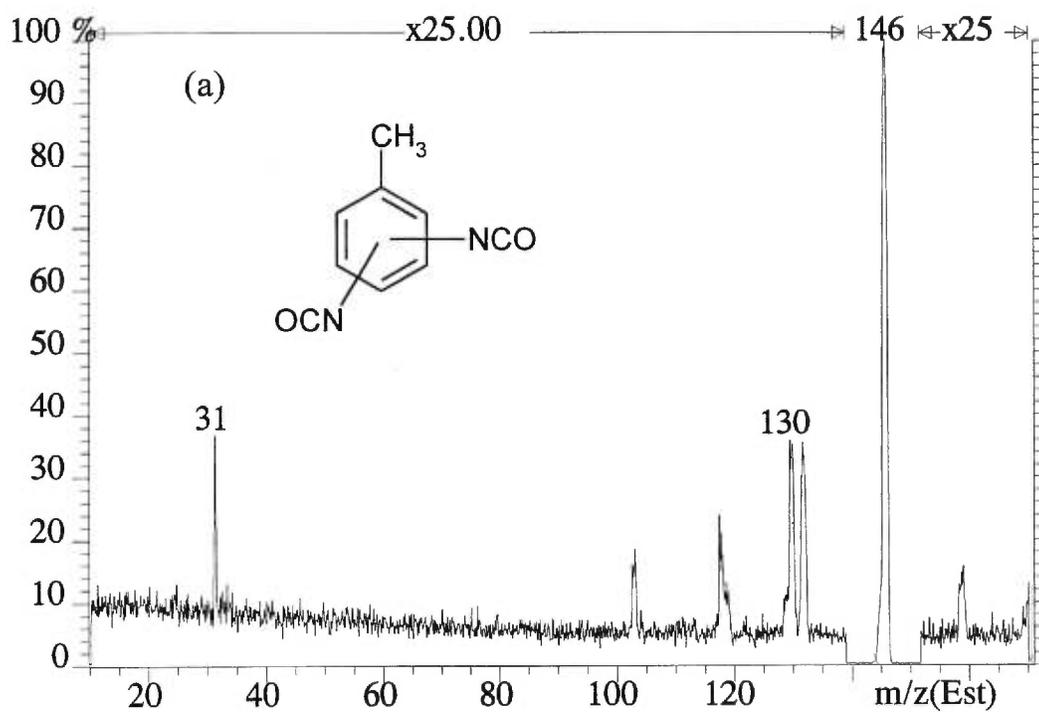


Figure 7.5 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 174 à basse (a) et haute énergie de collision (b).

la pyrolyse par des ruptures de la chaîne et des réarrangements moléculaires de d'autres espèces provenant de la décomposition du polymère. Cependant, la présence du toluène diamine ( $m/z$  122) avant la pyrolyse du polymère peut provenir d'une réaction des toluènes isocyanates avec l'humidité atmosphérique qui produit du dioxyde de carbone et des toluènes amines. Il est d'ailleurs connu que les toluènes isocyanates sont instables en présence d'humidité et ces composés sont probablement générés lors de la pyrolyse. Les résultats de l'analyse sont en accord avec les mécanismes de formation du toluène diamine ( $m/z$  122), du toluène isocyanate amine ( $m/z$  148) et du toluène diisocyanate ( $m/z$  174) proposés par Hileman et al. [165].

Les spectres MS/MS de l'ion à masse 218 sont présentés à la Figure 7.6. Le fragment à masse 77 sur la Figure 7.6b et l'absence de fragment à basse masse sur les deux spectres nous indiquent la présence d'un cycle aromatique. Selon les spectres, on peut soupçonner la présence d'un groupement méthyle (M-15), d'un groupement CO, d'un groupement OCH<sub>3</sub> et d'un ester (M-CO<sub>2</sub>). Les fragments aux masses 132, 146 et 159 peuvent provenir d'un groupement N=CHCOOCH<sub>3</sub>. Ce groupement explique du même coup les pertes de CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> et OCH<sub>3</sub>. Selon la formule empirique déterminée par la masse exacte (Tableau 7.1), il reste à disposer les atomes O, 2C, 3H et N sur le cycle aromatique. D'après les conclusions tirées du spectre de la Figure 7.2, il n'y a pas de groupement amine sur le cycle aromatique. La perte de 28 et le fragment de faible intensité à masse 176 peuvent provenir d'un même groupement NCO. La faible intensité de ces fragments provient du fait que le surplus d'énergie emmagasiné par l'ion parent est surtout dissipé dans le groupement N=CHCOOCH<sub>3</sub> qui possède des liaisons plus faciles à rompre que celles du groupement NCO. Par déduction, il y a aussi un groupement méthyle sur le cycle aromatique.

L'analyse des produits de décomposition de la mousse polyuréthane illustre bien les capacités uniques offertes par la source MAB pour le secteur de pyrolyse de polymères. En regardant les spectres de la Figure 7.1, on voit la supériorité de la source MAB par

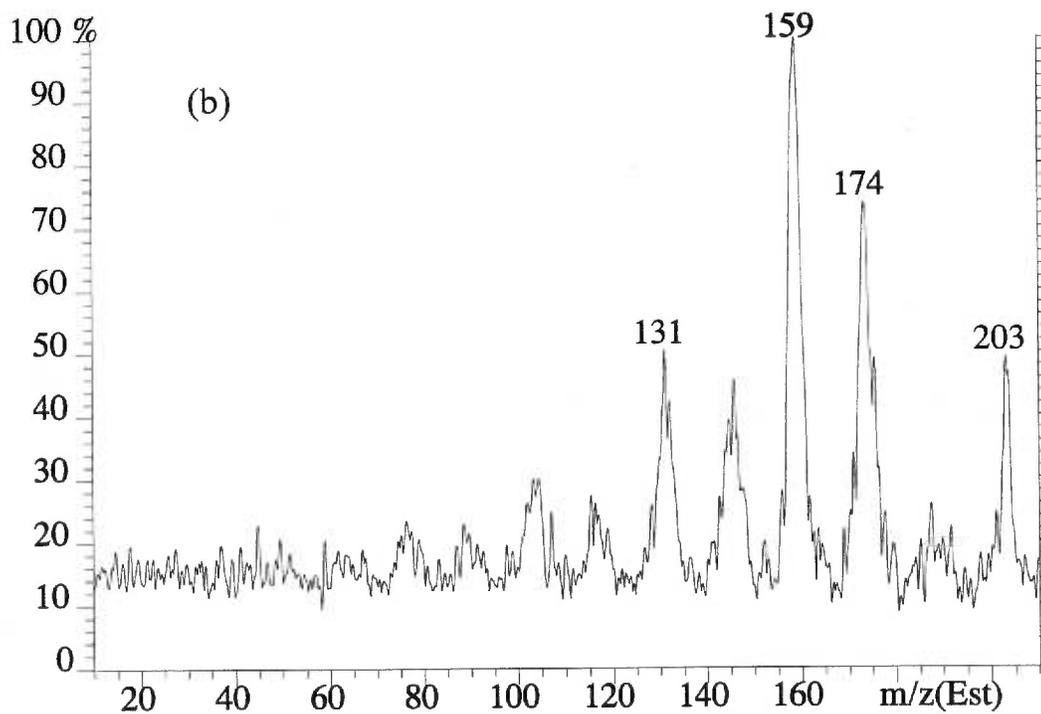
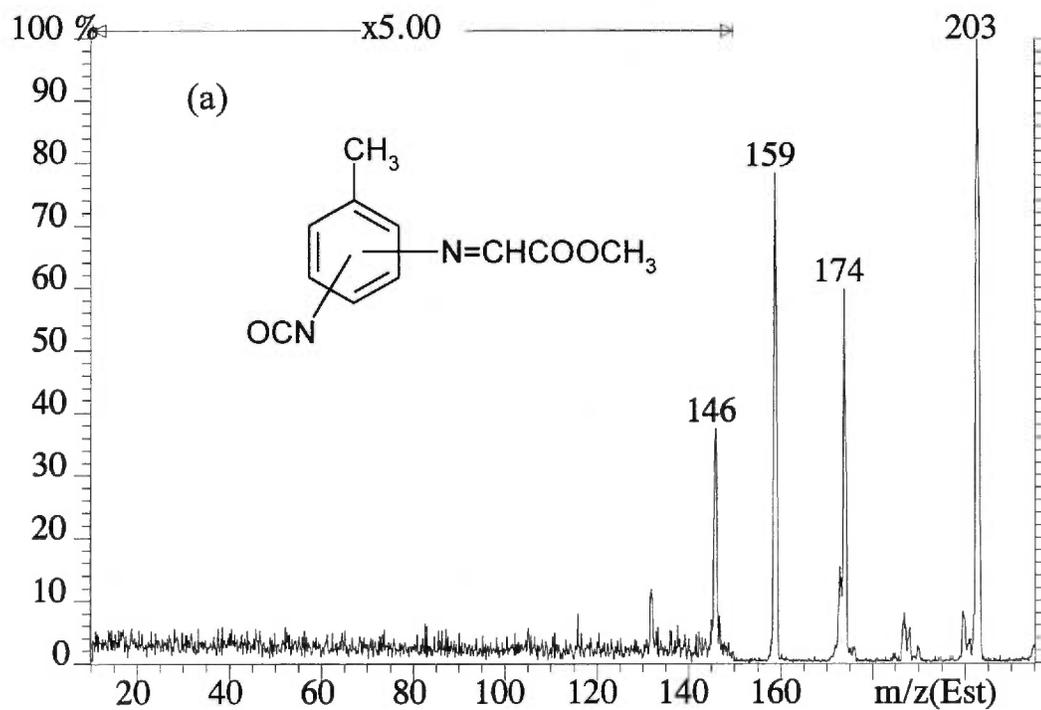


Figure 7. 6 - Spectres d'activation par collision MS/MS de l'ion à masse 218 à basse (a) et haute énergie de collision (b).

rapport à la source EI pour la génération d'information spectrale utile et facile à interpréter. Avec l'utilisation de la source MAB, on évite ainsi une recherche minutieuse des ions moléculaires dans le spectre comme c'est en général le cas en EI (70 eV).

### 7.1.2. Analyse du polystyrène

La pyrolyse du polystyrène est un autre exemple qui démontre bien le potentiel de la source MAB pour générer des spectres simples dont les seuls ions présents correspondent à des ions moléculaires. L'analyse a été effectuée avec le krypton, l'azote et le xénon. Seuls les résultats acquis avec l'azote et le xénon seront discutés étant donné que les résultats obtenus avec le krypton sont pratiquement identiques à ceux de l'azote. En fait, ces deux gaz génèrent en général que les ions moléculaires.

L'azote possède quatre états métastables qui peuvent participer à l'ionisation et leurs énergies sont dans le domaine de 8.5 à 11.9 eV (voir Tableau 2.1). La Figure 7.7 présente les spectres de masse de la pyrolyse du polystyrène avec l'utilisation de la sonde d'introduction directe à une température de 550°C. Le spectre MAB N<sub>2</sub> (Figure 7.7b) démontre les avantages de la source MAB par rapport à la source EI (Figure 7.7a). Il y a plus de trente pics intenses dans le spectre EI alors qu'en MAB il y en a seulement cinq. Il est clair que les cinq ions dans le spectre MAB correspondent aux cinq premiers n-mères du polystyrène, ce qui facilite grandement l'identification du polymère. De plus, comme il y a seulement des ions moléculaires dans le spectre, la source MAB offre des conditions avantageuses pour l'élucidation structurale avec l'utilisation de la MS/MS et la détermination de la masse exacte.

La pyrolyse du polystyrène avec MAB Xe ne donne aucun ion d'intensité significative étant donné que les énergies d'ionisation des pyrolysats du polystyrène sont supérieures à l'énergie du métastable du xénon (8.32 eV). D'ailleurs, l'énergie d'ionisation du styrène est de 8.43 eV [149]. Les énergies d'ionisation des autres n-mères ne sont pas

disponibles dans la littérature. Avec les résultats obtenus avec le xénon et le krypton, il est possible d'affirmer que les énergies d'ionisation des n-mères du styrène se trouvent dans le domaine de 8.32 à 9.92 eV. Ces résultats démontrent le potentiel de la source MAB pour les études physico-chimiques fondamentales qui ont trait à la thermodynamique de la fragmentation et à la mesure des énergies d'ionisation et d'apparition des ions fragments. L'énergie d'ionisation d'un composé inconnu peut donner des indices sur la nature de la molécule telles l'aromaticité et la présence d'un ou de groupements fonctionnels.

## **7.2. ANALYSE D'UNE HUILE DE PYROLYSE**

La biomasse et les déchets composés de matière polymère, qui sont une ressource inépuisable, vont devenir la prochaine source d'énergie et de matière première lorsque les réserves mondiales en pétrole seront épuisées. De plus, la biomasse génère une quantité impressionnante de pollution si elle n'est pas récupérée. Pour ces raisons, l'intérêt mondial a augmenté pour le domaine de la conversion thermochimique de la biomasse en produits de valeurs supérieures comme les combustibles et les produits chimiques. En terme de production d'énergie, la biomasse est la quantité de chaleur potentielle que l'on peut tirer de la masse vivante végétale présente dans un espace donné. La biomasse utilise quatre procédés : soit on brûle directement les matières naturelles, soit on les laisse fermenter, soit on les gazéifie (pour produire du méthane utilisable dans la consommation domestique), soit on les distille pour en récupérer les produits chimiques utiles qui peuvent servir entre autres de carburant [166]. L'une des avenues simples et des plus prometteuses pour la transformation de la biomasse consiste en la pyrolyse [167]. Cependant, la transformation de la biomasse par la pyrolyse génère une diversité énorme de produits chimiques. L'analyse de cette huile de pyrolyse doit être effectuée dans le but d'optimiser l'efficacité de sa transformation en produits utiles. La composition de l'huile est grandement dépendante des conditions et du milieu de pyrolyse. Un programme d'analyse extensive a été en développement

durant les dernières années à l'aide des techniques GC/MS, GC/FTIR/MS et chromatographie liquide. Étant donné la complexité des huiles de pyrolyse, aucune analyse complète n'a été encore effectuée.

L'analyse de l'huile de pyrolyse par spectrométrie de masse sans aucune séparation préalable peut être très laborieuse avec une source d'ionisation conventionnelle telle EI. Puisque l'huile de pyrolyse est un mélange très complexe de différents produits chimiques et que la source EI induit beaucoup de fragmentation, aucune information utile ne peut être extraite des spectres de masse EI. Une technique d'ionisation plus douce, qui génère uniquement les ions moléculaires, est nécessaire pour ce type d'analyse.

Pour démontrer le potentiel de la source MAB dans ce domaine, une huile provenant de la pyrolyse d'écorce de bois a été analysée avec les sources EI 70 eV et MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup>. La forêt est d'ailleurs la biomasse la plus exploitée jusqu'à nos jours. Les spectres de l'huile de pyrolyse sont présentés sur les Figures 7.8 à 7.11. L'échantillon a été introduit avec une sonde d'introduction des solides sans refroidissement préalable. La température de la source d'ionisation a été maintenue à 200°C et la température de la sonde solide a été augmentée graduellement de 35 à 400°C. Tel que démontré avec l'analyse du polystyrène (section 7.1.2), la source MAB avec l'azote comme gaz de décharge produit une ionisation douce qui simplifie l'interprétation des données par rapport à la source EI.

Selon les spectres obtenus pour l'analyse d'une huile de pyrolyse (voir Figures 7.8-7.12), la source MAB génère de l'information très utile et des ions à de plus hautes masses relativement à la source EI, et ce peu importe la température de la sonde d'introduction. En général, la source MAB avec l'utilisation des gaz comme le xénon, le krypton ou l'azote ne génère que des ions moléculaires. Ainsi, en hypothèse, les ions observés dans les spectres MAB correspondent à des ions moléculaires. De plus, les masses paires des pics intenses observées dans les spectres MAB supportent cette hypothèse puisqu'il n'y a pas

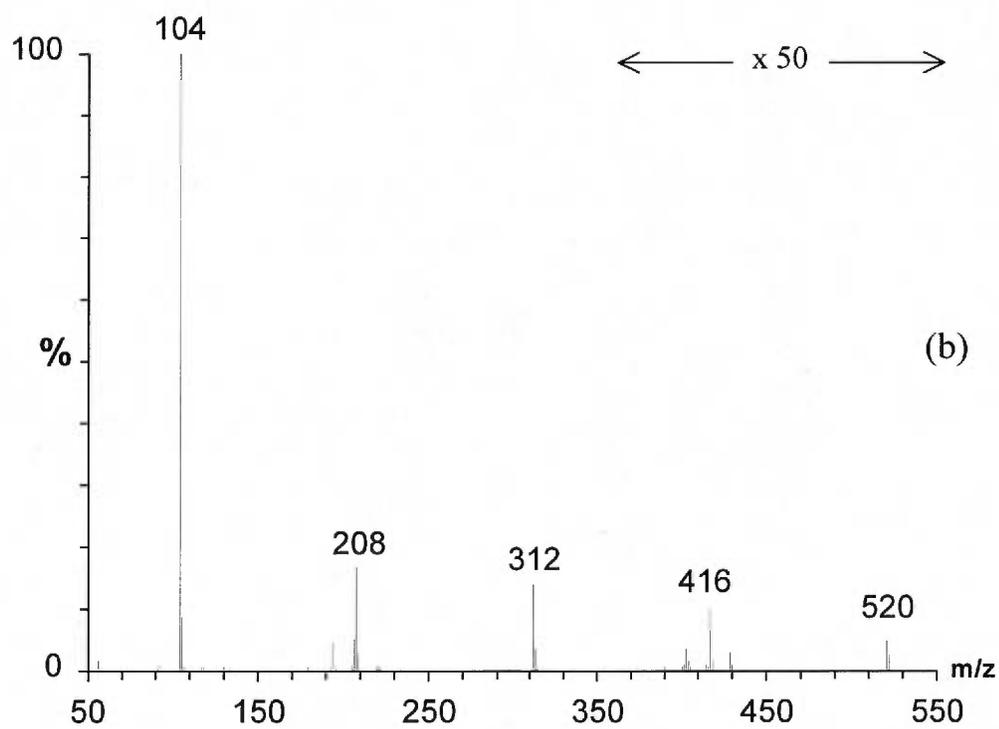
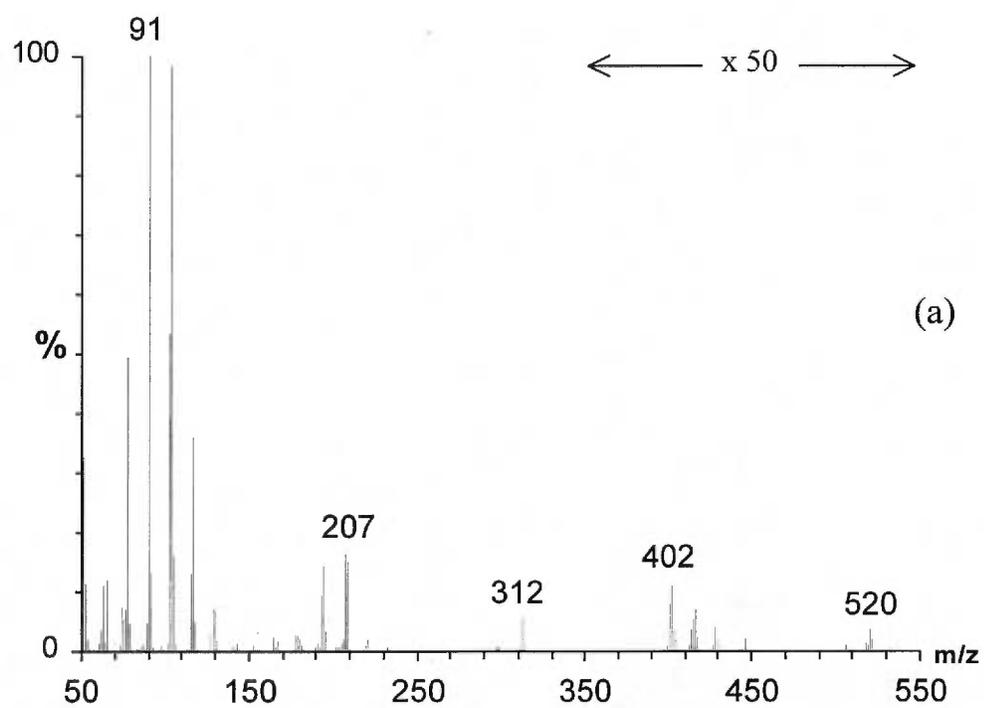


Figure 7.7 - Spectres de masse de la pyrolyse du polystyrène obtenus avec la source EI (70 eV) (a) et MAB  $N_2^+$  (b).

de composés azoté dans les huiles de pyrolyse d'écorces d'arbres. La source MAB est donc très favorable pour les expériences de MS/MS et la détermination des masses exactes puisque seuls les ions moléculaires sont formés.

À une température de sonde de 150°C, les ions aux rapports  $m/z$  272, 298, 300, 302 et 396 sont prédominants dans le spectre MAB  $N_2^+$  (Figure 7.10b). Par conséquent, la quantité des composés qui correspondent à ces ions doivent être significative dans l'huile de pyrolyse. Pourtant, cette information n'est pas observable dans le spectre EI puisque les ions fragments dominant le spectre (Figure 7.10a). Les structures moléculaires des ions mentionnés ci-dessus ont été établies à l'aide d'expériences de mesure de masse exactes et de MS/MS avec la source MAB. Le pouvoir de résolution utilisé pour déterminer les masses exactes était fixé à 8000 ( $M/\Delta M$ ). Les formules empiriques ont été calculées à partir des masses exactes et les résultats sont présentés dans le Tableau 7.2. La Figure 7.13 montre le spectre MAB/MS/MS d'un de ces ions prédominants ( $m/z$  302). Le spectre a été obtenu sous des conditions de basse énergie de collision (balayage Q-Daughter) et on peut observer que le spectre MS/MS est obtenu avec un excellent rapport signal sur bruit puisque la source MAB concentre le courant ionique dans l'ion moléculaire. À l'aide de la formule empirique et du spectre MS/MS, la structure de l'ion au rapport  $m/z$  302 a été déterminée et correspond à l'acide abiétique (Tableau 7.2). Le spectre MS/MS (Figure 7.13) a été comparé au spectre MS de l'acide abiétique dans la banque de spectre NIST et une bonne corrélation a été observée entre les spectres. D'ailleurs, l'acide abiétique est un diterpénoïde tricyclique qui est naturellement présent dans les conifères [168,169,169]. Les structures possibles pour les ions aux rapports  $m/z$  396, 300, 298 et 272 sont présentées dans le Tableau 7.2. Les ions au rapport  $m/z$  298 et 300 correspondent à deux autres diterpénoïdes tricycliques alors que l'ion au rapport  $m/z$  272 est considéré comme le précurseur de biosynthèse de l'acide abiétique [170]. L'ion au rapport  $m/z$  396 correspond au sitostadiène, un dérivé du stéroïde  $\beta$ -sitostérol (par perte d'une molécule d'eau) qui se retrouve aussi naturellement dans les conifères [171].

D'autre part, l'obtention de profils de distribution de masses moléculaires en fonction de la température de la sonde d'introduction est un critère de comparaison extrêmement valable pour identifier ou différencier deux types d'huiles de pyrolyse différents. Ces profils de distribution sont très riches en information sur le contenu du mélange analysé, et peuvent aussi servir de base à l'identification préliminaire des composés du mélange. Les Figures 7.8b à 7.12b démontrent que la source MAB produit des spectres très riches en information aux différentes températures de source. De plus, on voit que les spectres MAB sont très différents d'une température de sonde à une autre, ce qui permet d'établir des empreintes spécifiques de plusieurs huiles différentes à plusieurs températures de chauffe. En contrepartie, avec la source EI, très peu d'ions permettent de distinguer les spectres aux différentes températures (Figures 7.8a à 7.12a).

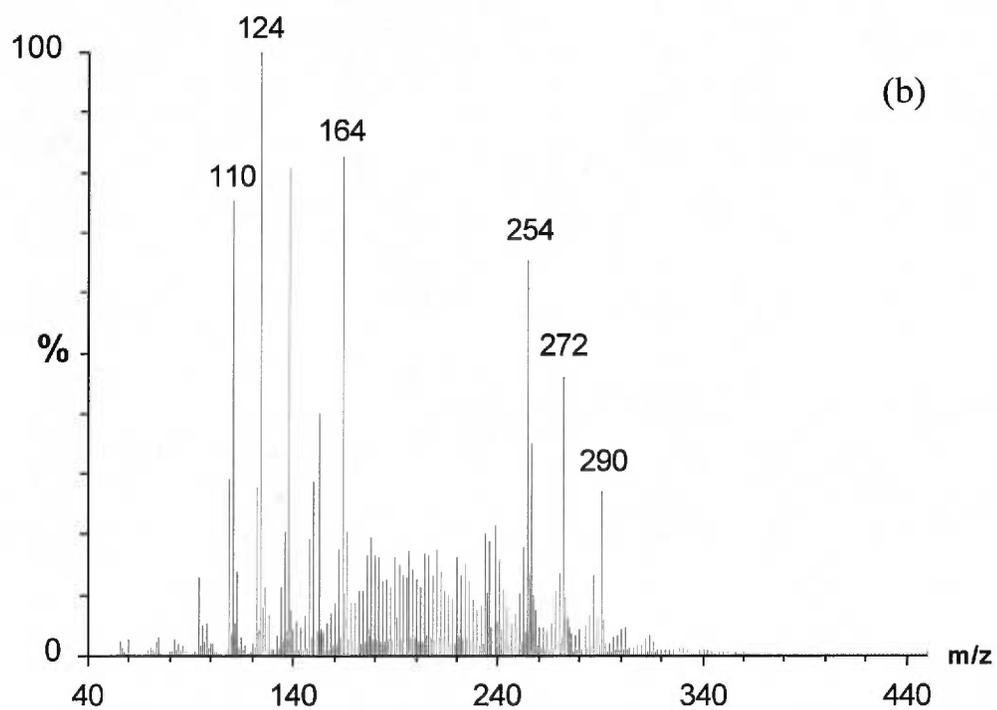
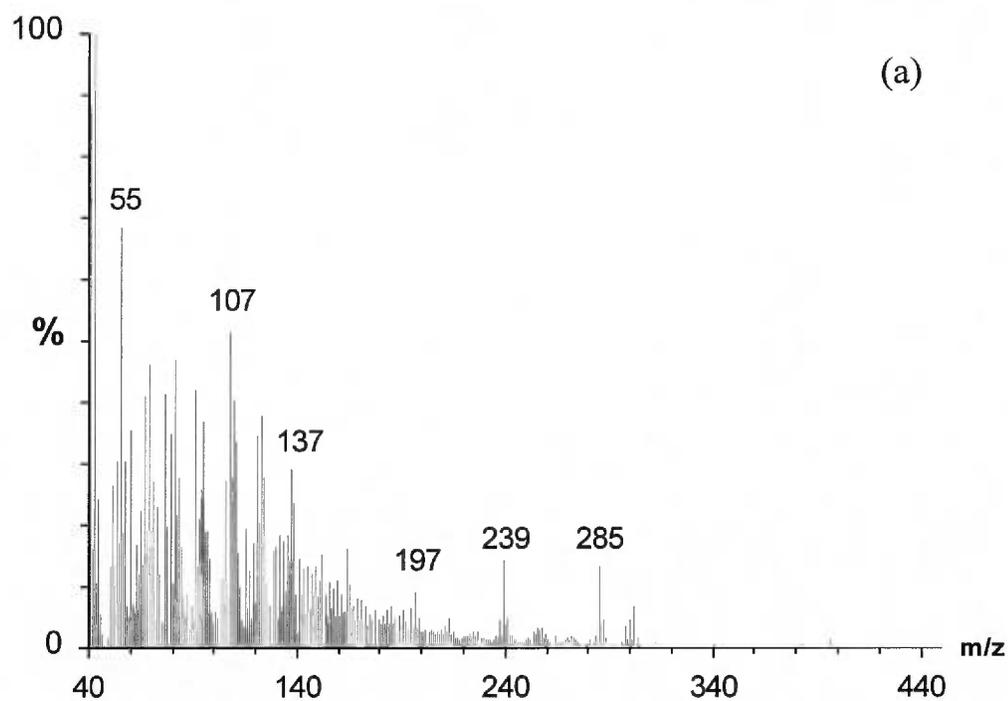


Figure 7. 8 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 35 °C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB  $N_2^m$  (b).

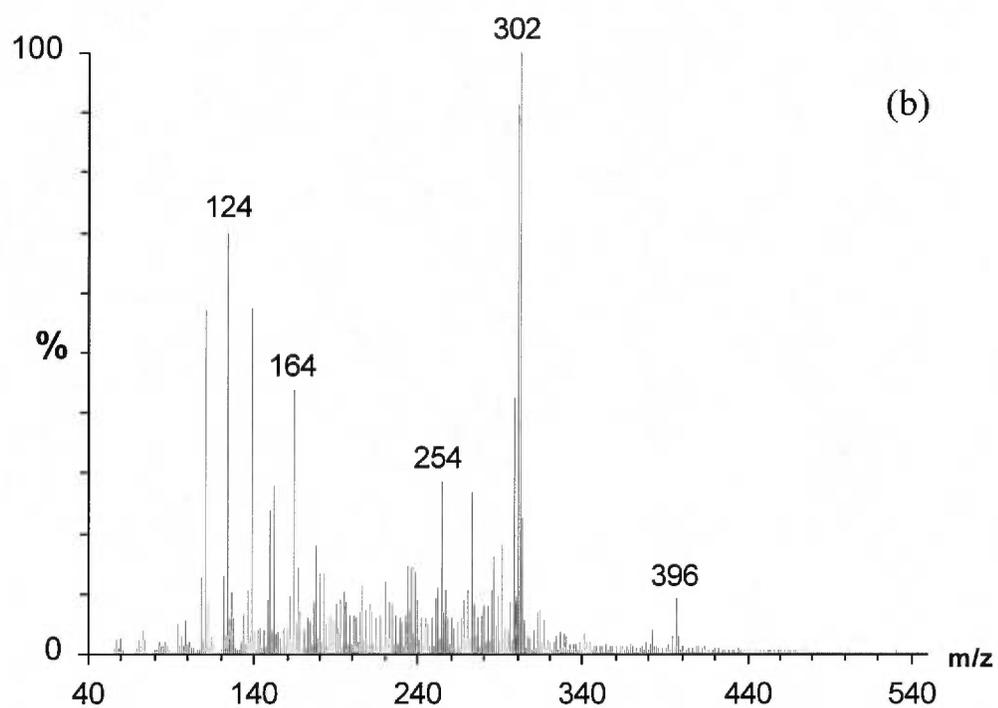
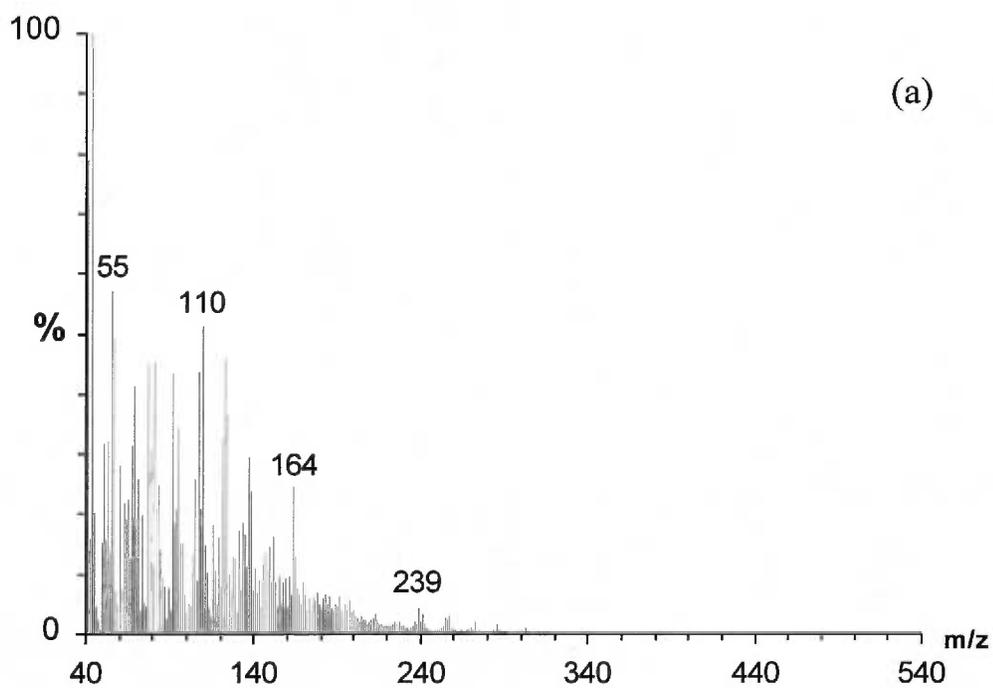


Figure 7.9 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 100 °C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB  $N_2^m$  (b).

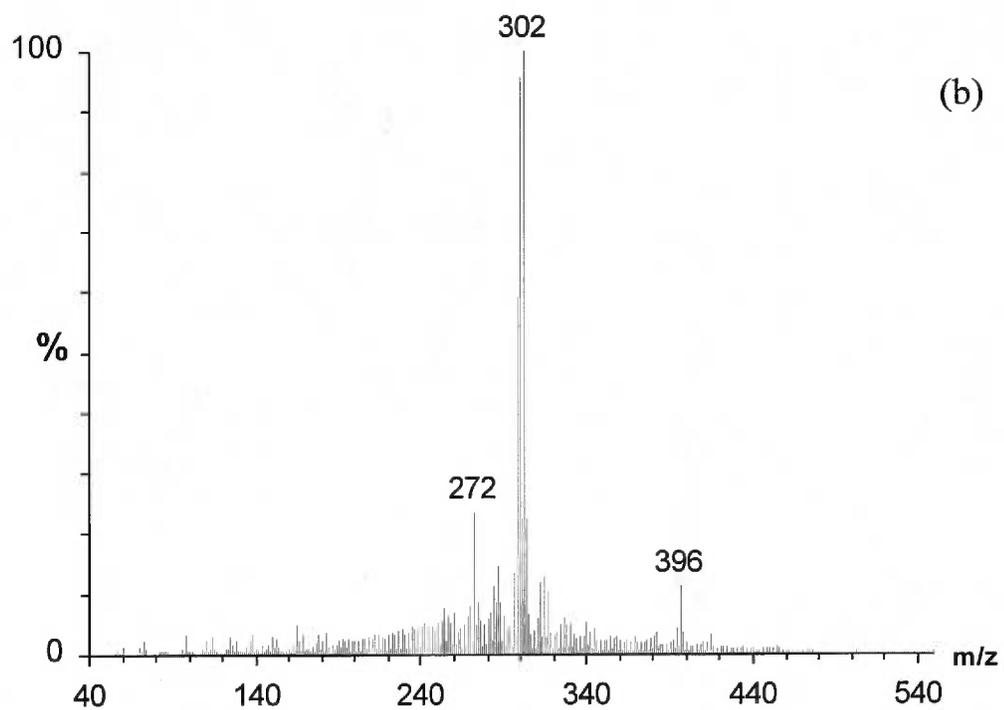
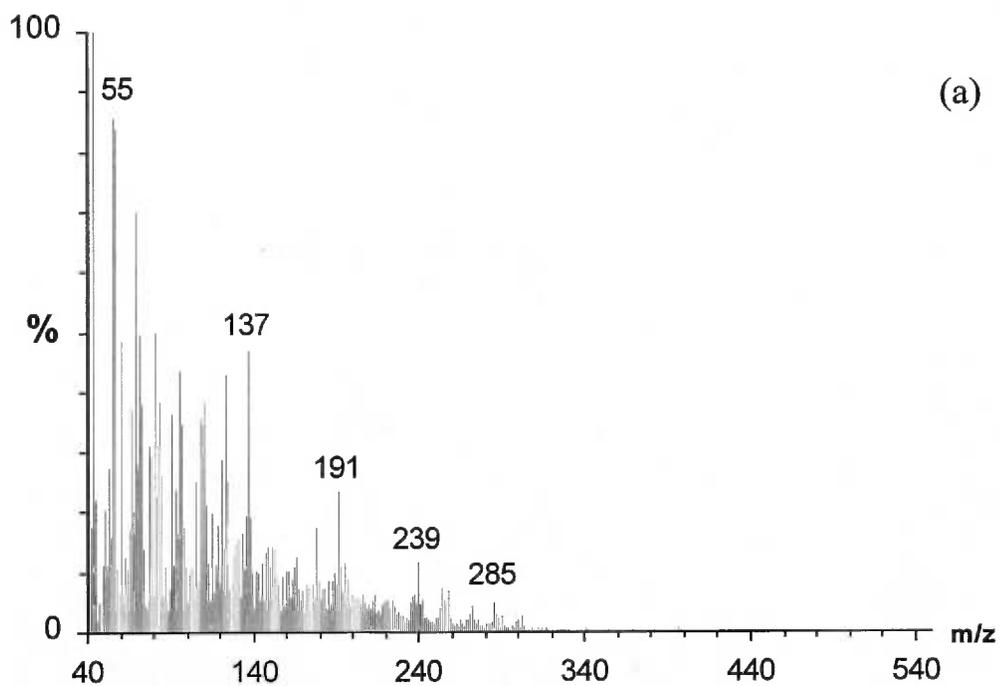


Figure 7. 10 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 150 °C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB  $N_2^m$  (b).

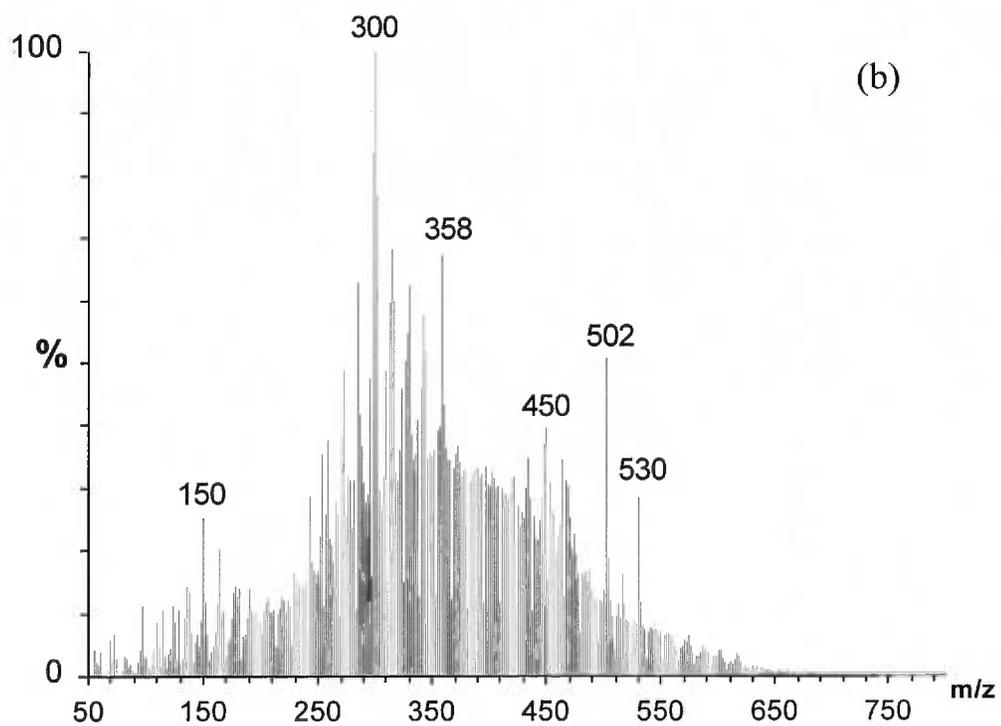
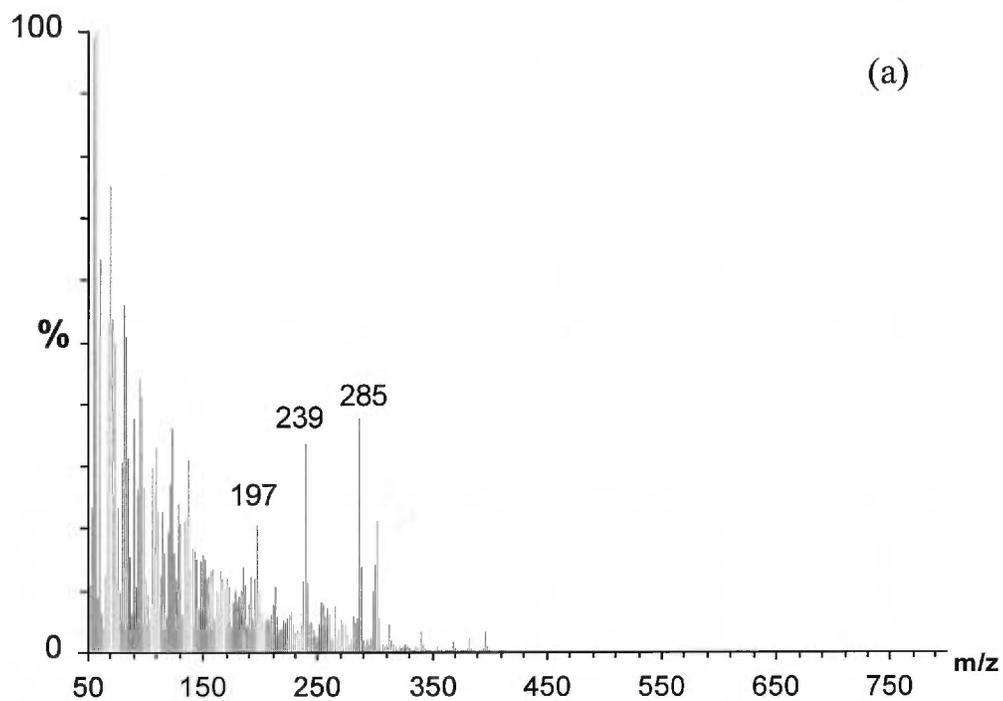


Figure 7. 11 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 200 °C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB  $N_2^m$  (b).

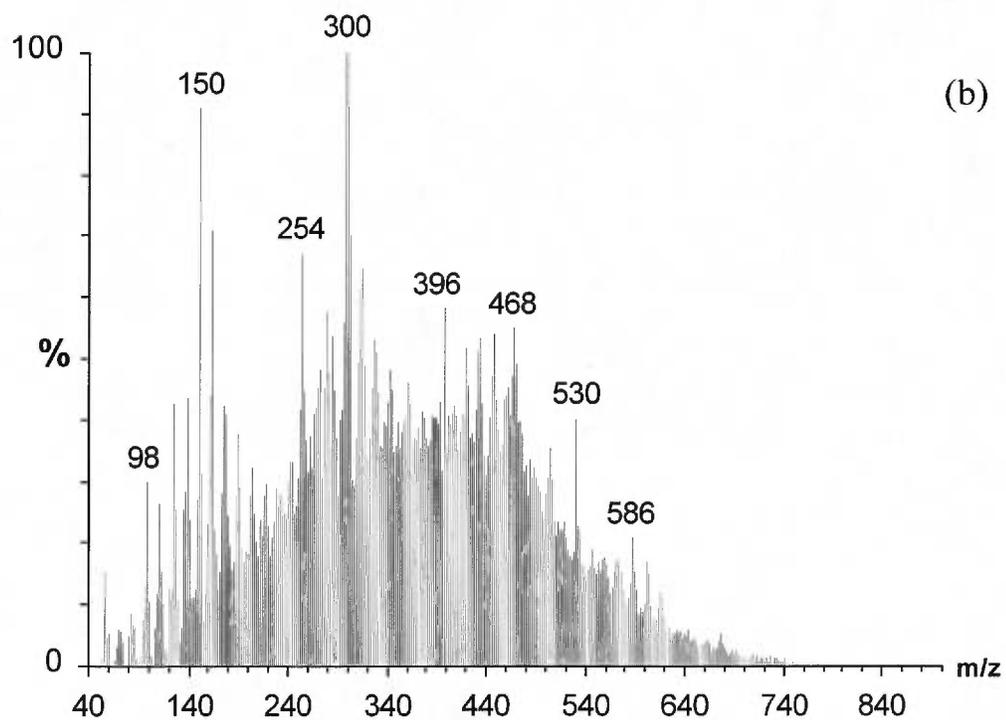
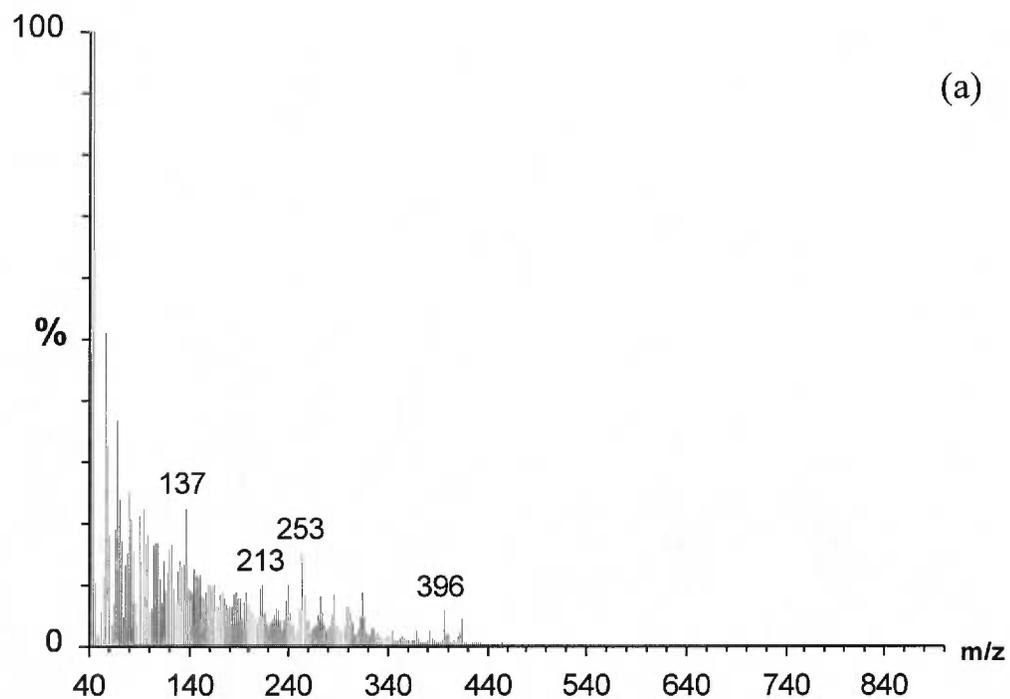
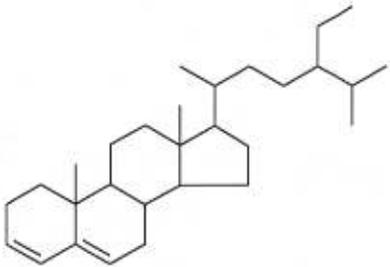
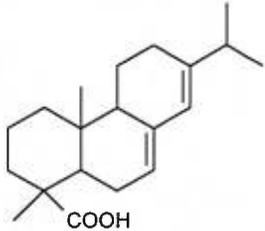
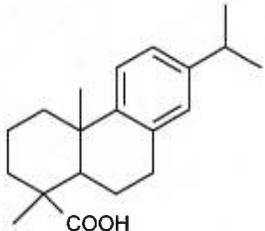
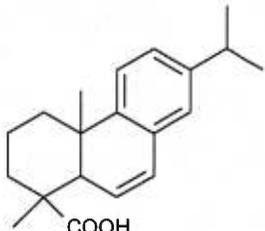
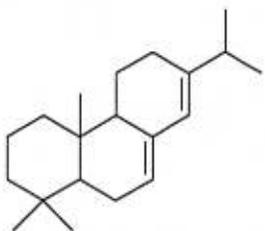


Figure 7. 12 - Spectres de masse de l'huile de pyrolyse à une température de sonde de 300 °C obtenus en EI 70 eV (a) et MAB N<sub>2</sub><sup>m</sup> (b).

Tableau 7. 2 - Masses exactes des ions prédominants obtenus pour l'analyse de l'huile de pyrolyse avec MAB  $N_2^m$

Masse (m/z)	Formule empirique possible	Erreur (ppm)	Structure possible
396.3742	$C_{29}H_{48}$	3.5	
302.2246	$C_{20}H_{30}O_2$	0.1	
300.2087	$C_{20}H_{28}O_2$	0.8	
298.1931	$C_{20}H_{26}O_2$	0.7	
272.2495	$C_{20}H_{32}$	1.9	

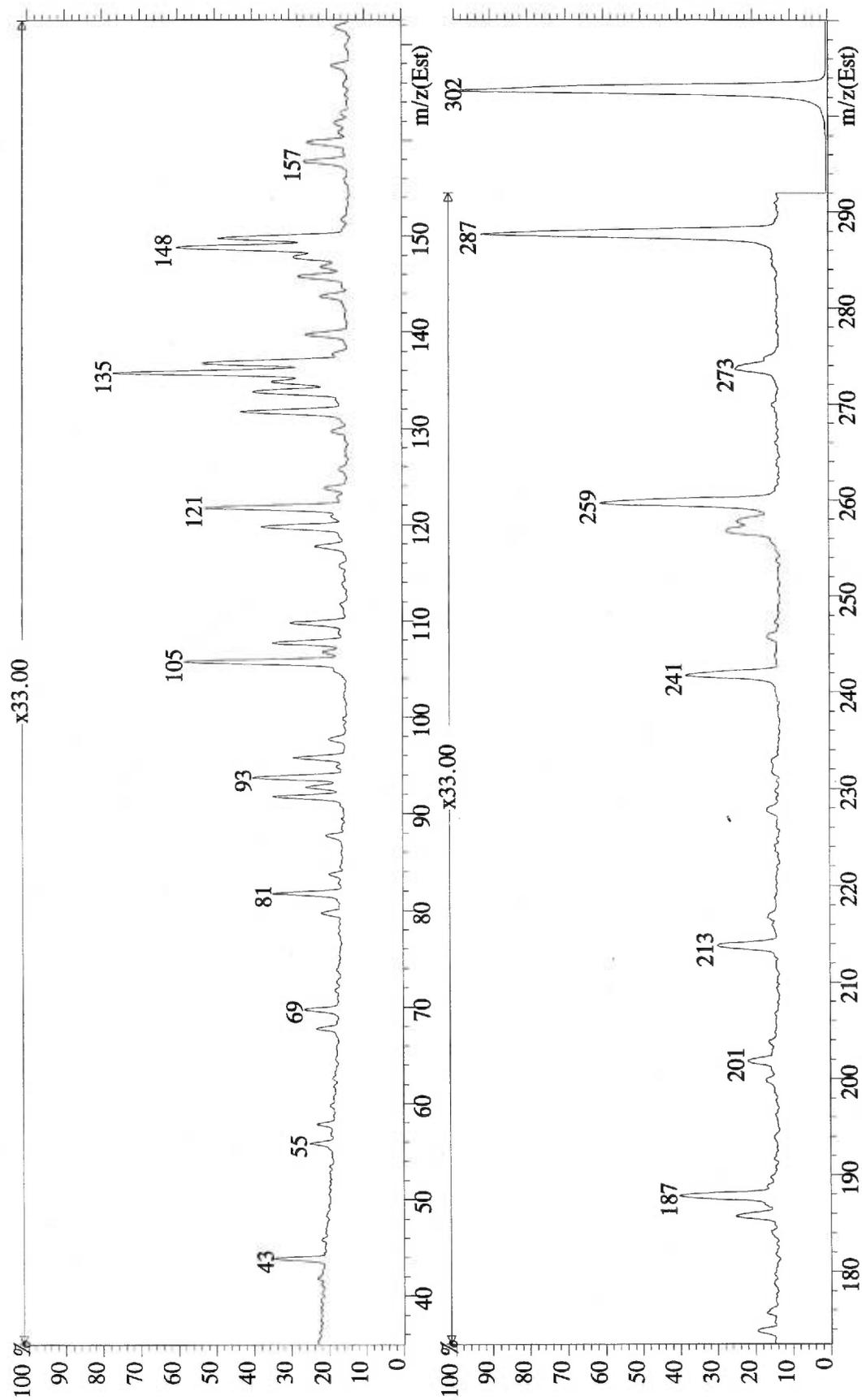


Figure 7. 13 - Spectre d'activation par collision (MS/MS) de l'ion à masse 302 obtenu à basse énergie de collision.

### 7.3. ANALYSE D'UN EXTRAIT D'ACIDES NAPHTHÉNIQUES

Un secteur d'application où la source MAB représente un potentiel intéressant est la pétrochimie. En effet, ce secteur d'activité fait face à des problèmes analytiques excessivement difficiles à résoudre à cause de la nature très complexe des échantillons qui doivent être caractérisés [39]. Ainsi, ce secteur utilise plusieurs techniques de spectrométrie de masse telles la GC/MS, la MS/MS et la haute résolution de façon à résoudre ses problèmes d'analyse. L'analyse des acides naphthéniques constitue un exemple très intéressant.

Les acides naphthéniques (acides carboxyliques cycliques) sont des acides dérivés du pétrole qui ont des valeurs commerciales dans plusieurs domaines tels les additifs de peinture, les préservatifs pour le bois et les lubrifiants de coupe pour les métaux (usinage) [172,173]. Un extrait d'acides naphthéniques peut contenir des centaines de composés, ce qui requiert une ionisation douce qui génère de l'information utile et simplifie l'interprétation des données pour des analyses par spectrométrie de masse.

Les Figures 7.14 à 7.16 montrent les spectres de masse EI et MAB d'un extrait d'acides naphthéniques obtenu de la compagnie Ecopetrol (Colombie). L'extrait a été introduit avec la sonde d'introduction des solides à des températures variant de 35 à 400°C. De nouveau avec cette application, la source MAB Kr<sup>m</sup> génère des ions de plus hautes masses par rapport à la source EI (Figure 7.14 à 7.16). Comme il n'y a pas d'atome d'azote dans les acides naphthéniques, tous les pics intenses dans le spectre EI sont des fragments (masses impaires) (Figure 7.14a à 7.16a). De cette analyse EI, aucune information utile peut être retirée et les expériences MS/MS ou de haute résolution ne peuvent apporter de renseignements supplémentaires. Avec MAB, tous les ions intenses dans les spectres sont probablement des ions moléculaires parce qu'ils ont des masses paires (Figure 7.13b). Bien que l'analyse de cette échantillon soit incomplète,

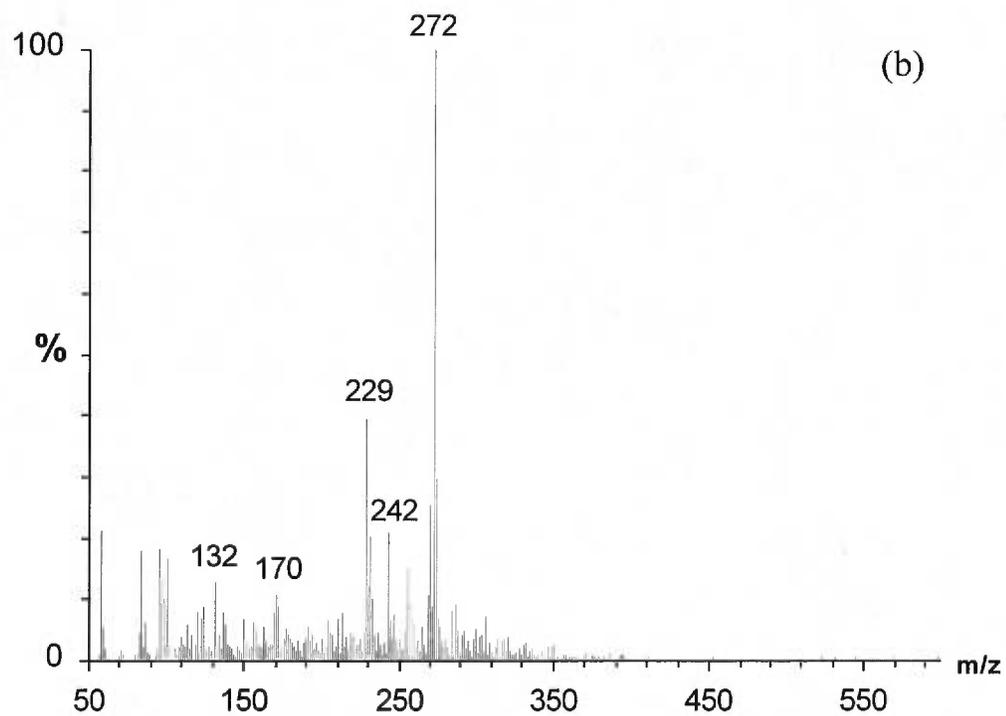
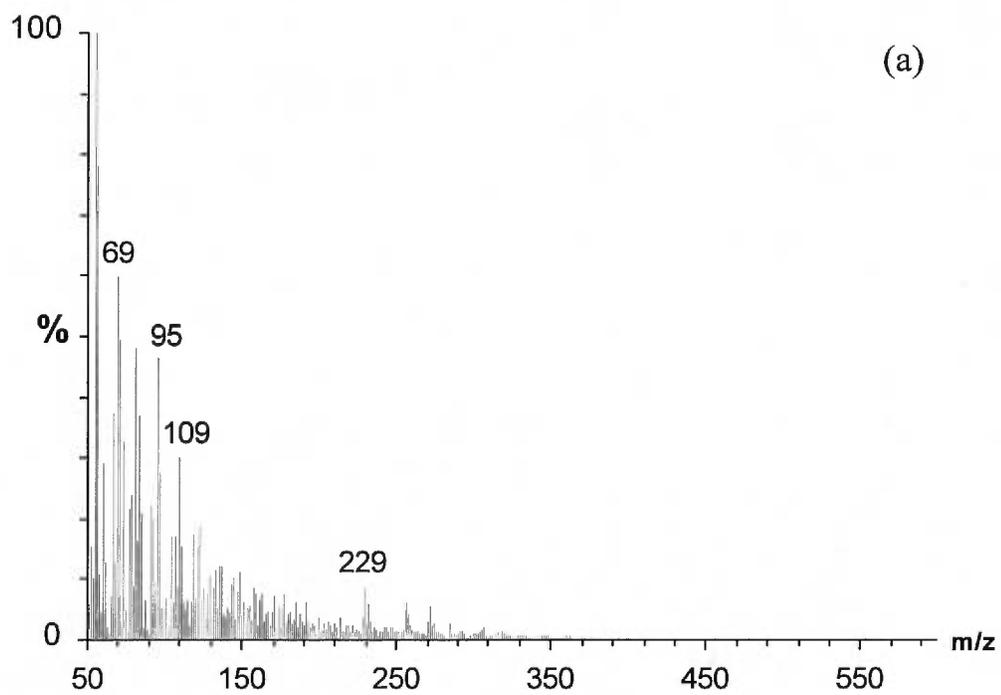


Figure 7. 14 - Spectres de masse d'un extrait d'acides naphthéniques obtenus en EI 70 eV (a) et MAB Kr<sup>m</sup> (b) à une température de sonde de 35 °C.

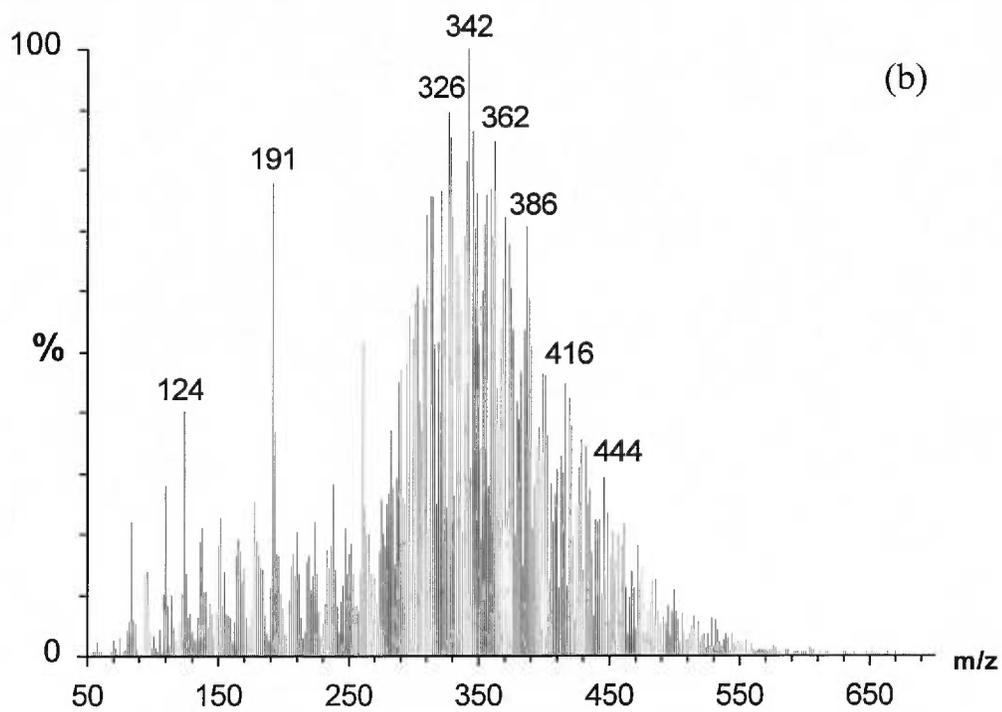
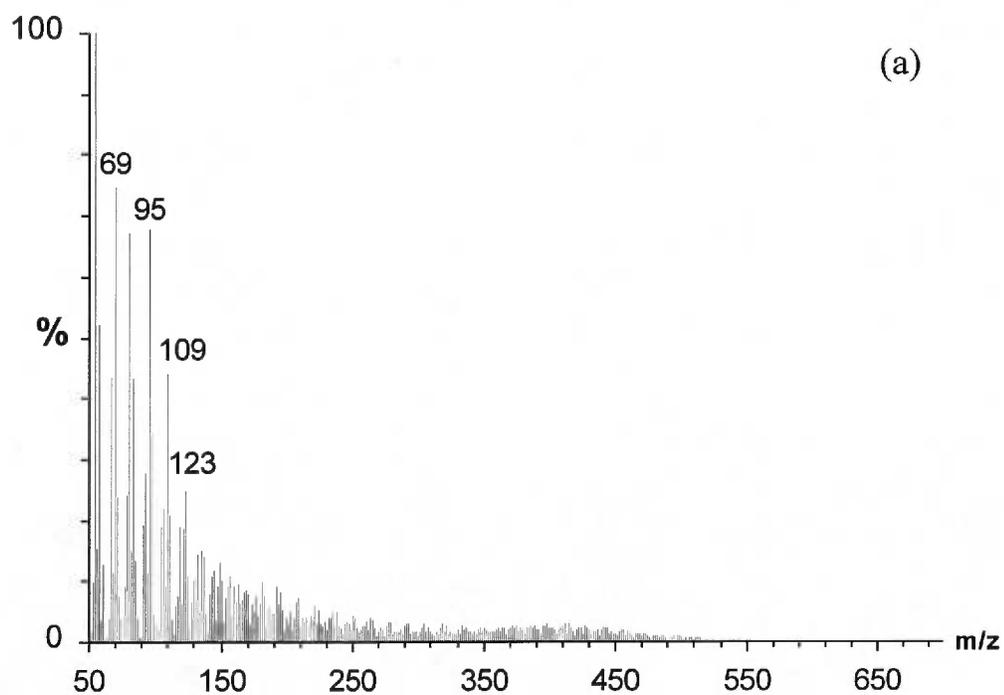


Figure 7. 15 - Spectres de masse d'un extrait d'acides naphthéniques obtenus en EI 70 eV (a) et MAB  $Kr^m$  (b) à une température de sonde de 200 °C.

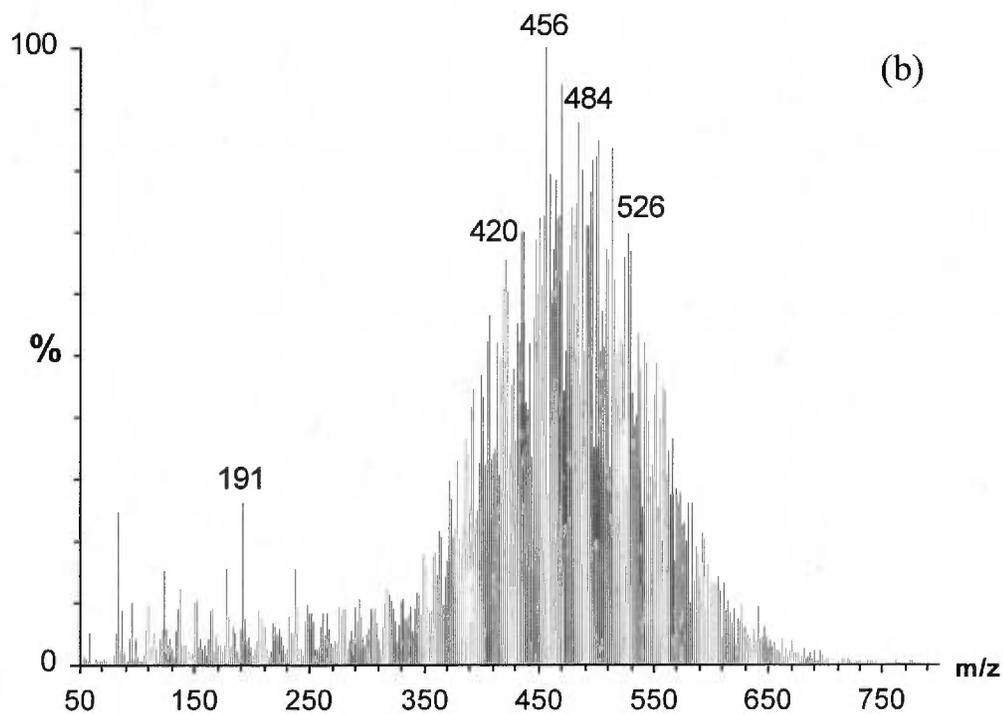
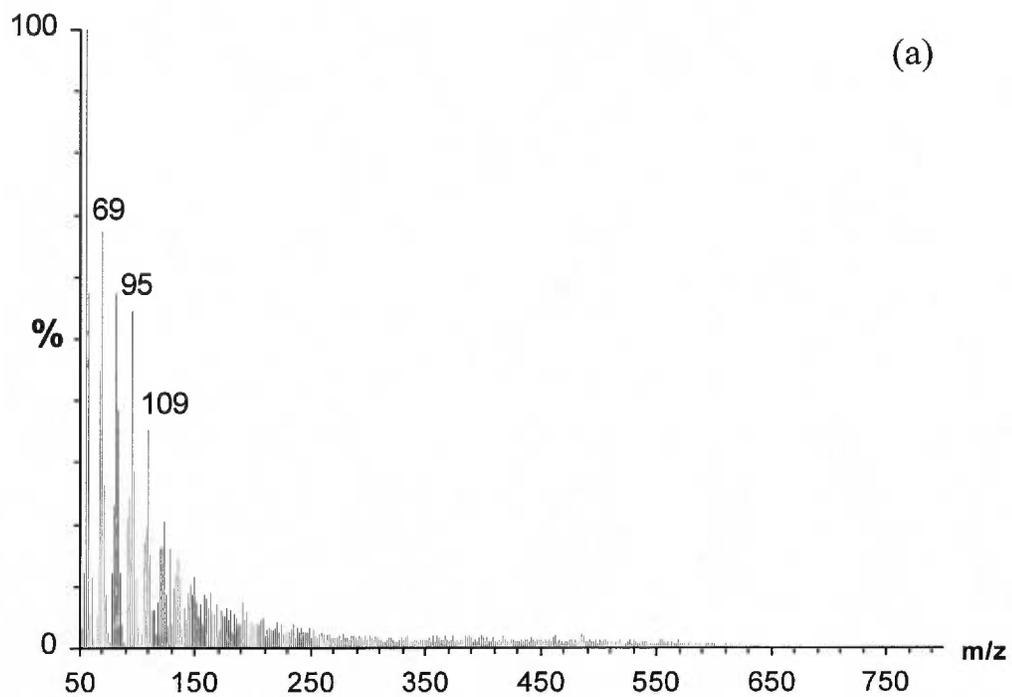


Figure 7. 16 - Spectres de masse d'un extrait d'acides naphthéniques obtenus en EI 70 eV (a) et MAB  $Kr^m$  (b) à une température de sonde de 400 °C.

ces résultats démontrent que l'interprétation des résultats, les expériences MS/MS et la détermination des masses exactes sont simplifiés avec MAB.

#### 7.4. CONCLUSION

Les résultats obtenus pour l'analyse des produits de décomposition de la mousse polyuréthane et du polystyrène démontrent que la source MAB est une excellente alternative aux techniques traditionnelles d'analyse de polymères. C'est une technique simple et rapide pour l'identification des polymères et de leurs produits de décomposition. Pour la détermination de masse exacte, la source MAB permet d'établir la formule empirique de chaque constituant d'un mélange complexe en quelques minutes. Lorsque la source MAB est combinée à la MS/MS, il est simple et facile d'isoler chaque ion moléculaire et de procéder à l'analyse structurale.

La source MAB permet aussi d'établir l'empreinte simple et spécifique d'un polymère ou de tout autre échantillon complexe, et ce avec tous les gaz qui peuvent être utilisés pour former des particules métastables. De cette façon, la possibilité de confondre les différentes empreintes de deux échantillons est réduite à son minimum. Les spectres présentés aux Figures 7.1b et 7.7b en montrent un exemple. Ces spectres MAB permettent de différencier facilement les deux différents polymères.

La possibilité d'effectuer de l'ionisation sélective avec la source MAB est une autre avenue intéressante, elle permet d'obtenir de l'information sur l'énergie d'ionisation d'une molécule, ce qui peut apporter de l'information supplémentaire sur sa structure telle l'aromaticité et la nature des groupements fonctionnels présents sur la molécule.

Les analyses de l'huile de pyrolyse et d'acides naphthéniques ont démontré que la source d'ionisation MAB procure une méthode facile et rapide pour obtenir de l'information utile sur des mélanges complexes sans étape de pré-traitement ou pré-

séparation. Elle surpasse la source EI pour l'identification des ions moléculaires en limitant la fragmentation. L'interprétation des spectres MAB obtenus pour l'analyse des mélanges complexes s'en retrouve ainsi simplifiée par rapport à ceux obtenus avec la source EI. Cette dernière source produit surtout des fragments qui n'apportent aucune information utile pour ce type d'analyse. Ces deux exemples démontrent, d'une part, que la source EI en mode haute énergie génère de l'information dans deux dimensions pour les mélanges complexes : intensité (TIC) vs température de la sonde. Cette information est similaire à un détecteur FID installé sur un chromatographe en phase gazeuse et n'offre pratiquement aucune autre information supplémentaire, ce qui enlève une grande partie de la puissance du spectromètre de masse. D'autre part, la source MAB génère de l'information dans trois dimensions : intensité (TIC) vs la température de la sonde et la masse des différents ions moléculaires. La puissance du spectromètre de masse peut donc être pleinement exploitée.

Les applications futures de la source MAB sont sans limite dans le domaine de l'analyse par spectrométrie de masse. Que ce soit pour les analyses conventionnelles (balayage simple), pour les expériences MS/MS, pour les analyses par GC/MS, pour l'analyse thermique ou pour la pyrolyse d'échantillons provenant de plusieurs secteurs tels le biomédicale, les sciences médico-légales, la pharmacologie, l'environnement, la pétrochimie, la source MAB offre des avantages analytiques inégalés.

## CHAPITRE 8 CONCLUSION GÉNÉRALE

Selon le bilan des sources d'ionisation présenté dans le chapitre 2, aucune source disponible commercialement ne possède toutes les caractéristiques recherchées pour une source d'ionisation dédiée à l'analyse de composés organiques volatils et semi-volatils dans le domaine de la spectrométrie de masse (voir section 1.1). Par conséquent, il y avait toujours des besoins à combler pour simplifier l'analyse de ces composés dans différents domaines d'applications. L'objectif de ce projet était de développer une nouvelle source d'ionisation pour combler ces besoins. Pour parvenir à la version finale de cette nouvelle source (MAB), plusieurs étapes ont été franchies. Il a fallu concevoir un design de source MAB fiable et optimiser les différents paramètres inhérents à cette source. Les paramètres optimisés impliquaient la forme et la nature des matériaux qui composaient les électrodes, la distance entre ces électrodes, le diamètre de l'orifice qui séparait les électrodes, la nature du matériau où était usiné cette orifice, la pression du gaz de décharge, le courant de décharge et le système de déflexion des particules chargées.

La sensibilité obtenue avec la version finale de la source MAB, selon le gaz utilisé, est seulement de 5 à 55 fois inférieures à la source EI, qui est généralement la source conventionnelle la plus sensible. Par contre, les limites de détection obtenues avec la source MAB étaient aussi basses et même inférieures à celles obtenues avec la source EI. La limite de détection mesurée en MAB pour l'analyse du 2,4-dichlorobiphényle a été de 5 fg, ce qui est de quatre fois inférieures à celle mesurée en EI. Cette disparité entre les valeurs de sensibilité et de limites de détection est rationalisée par le fait que le courant ionique peut être concentré dans les ions moléculaires en MAB et que le bruit chimique est faible avec les sources MAB  $Xe^m$ ,  $Kr^m$ ,  $Ar^m$  et  $N_2^m$ . Le domaine de linéarité offert par la source MAB, supérieur à 6 ordres de grandeur, est plus large que ceux offerts par la majorité des autres sources d'ionisation, et même que ceux offerts par la majorité des systèmes d'analyse et de détection dans le domaine de la chimie

analytique. Pour ce qui est de la stabilité et de la reproductibilité, la source MAB offre des données comparables à ceux obtenus avec la source EI, qui sont toujours considérées comme excellentes.

Il a été possible de démontrer que l'ionisation des molécules dans la source MAB se produit majoritairement par effet Penning et que seul un état métastable est majoritairement peuplé pour les atomes de gaz rares. Par conséquent, le canon MAB produit, sauf pour l'azote, un faisceau de particules quasi-monoénergétique qui couvre, selon le gaz utilisé, un domaine de 8 à 20 eV. Des résultats d'analyse de composés modèles et d'échantillons ont d'ailleurs révélé que cette caractéristique de la source MAB permet d'effectuer de l'ionisation et de la fragmentation sélectives. Il a aussi été démontré que cette sélectivité d'ionisation et de fragmentation de la source MAB permet d'effectuer plusieurs expériences de façon reproductible avec les différentes techniques d'analyse offertes par les spectromètres de masse. Par exemple, pour la détection et l'identification de composés, MAB peut, en diminuant la fragmentation, augmenter l'intensité des ions moléculaires sur lesquels des expériences de mesure de masses exactes et de MS/MS peuvent être effectuées. Pour l'analyse de composés purs ou les analyses par GC/MS, le mode haute énergie (MAB He<sup>m</sup> et Ne<sup>m</sup>) peut générer tous les ions fragments nécessaires à l'élucidation structurale d'un composé inconnu. La possibilité d'effectuer de l'ionisation sélective augmente l'intensité des ions moléculaires, réduit les interférences chimiques et l'intensité du bruit. Cette possibilité permet aussi d'obtenir de l'information sur l'énergie d'ionisation d'une molécule, ce qui peut apporter de l'information supplémentaire sur sa structure telle l'aromaticité et la nature des groupements fonctionnels présents sur celle-ci. Les avantages offerts par la source MAB représentent des atouts importants dans le développement de méthodes d'analyse d'échantillons réels.

Les résultats obtenus pour l'analyse des produits de décomposition de la mousse polyuréthane et du polystyrène ont d'ailleurs prouvé que la source MAB est une excellente alternative aux techniques traditionnelles d'analyse de polymères. C'est une

technique simple et rapide pour l'identification des polymères et de leurs produits de décomposition. Pour la détermination de masses exactes, la source MAB permet d'établir la formule empirique de chaque constituant d'un mélange complexe en quelques minutes. Lorsque la source MAB est combinée à la MS/MS, il est simple et facile d'isoler chaque ion moléculaire et de procéder à l'analyse structurale.

La source MAB permet aussi d'établir l'empreinte simple et spécifique d'un polymère ou de tout autre échantillon complexe, et ce avec tous les gaz qui peuvent être utilisés pour former des particules métastables. De cette façon, la possibilité de confondre les différentes empreintes de deux échantillons est réduite à son minimum.

Les analyses de l'huile de pyrolyse et d'acides naphthéniques ont démontré que la source d'ionisation MAB procure une méthode facile et rapide pour obtenir de l'information utile sur des mélanges complexes sans étape de pré-traitement ou pré-séparation. Elle surpasse la source EI pour l'identification des ions moléculaires en limitant la fragmentation. L'interprétation des spectres MAB obtenus pour l'analyse des mélanges complexes s'en retrouve ainsi simplifiée par rapport à ceux obtenus avec la source EI. Cette dernière source produit surtout des fragments qui n'apportent aucune information utile pour ce type d'analyse. Ces deux exemples ont révélé, d'une part, que la source EI en mode haute énergie ne génère de l'information que dans deux dimensions pour les mélanges complexes : intensité (TIC) vs température de la sonde. Cette information est similaire à un détecteur FID installé sur un chromatographe en phase gazeuse et n'offre pratiquement aucune autre information supplémentaire, ce qui enlève une grande partie de la puissance du spectromètre de masse. D'autre part, la source MAB génère de l'information dans trois dimensions : intensité (TIC) vs la température de la sonde et la masse des différents ions moléculaires. La puissance du spectromètre de masse peut donc être pleinement exploitée.

Les applications futures de la source MAB sont sans limite dans le domaine de l'analyse de composés organiques volatils par spectrométrie de masse. Que ce soit pour les

analyses conventionnelles (balayage simple), pour la détermination de masses exactes, pour les expériences MS/MS, pour les analyses par GC/MS, pour l'analyse thermique ou pour la pyrolyse d'échantillons provenant de plusieurs secteurs tels le bio-médical, les sciences médico-légales, la pharmacologie, l'environnement, la pétrochimie, la source MAB offre des avantages analytiques inégalés.

La source MAB est donc applicable à la spectrométrie de masse conventionnelle où elle a le potentiel, dans la majorité des applications, de remplacer les sources d'ionisation par électrons qui sont normalement utilisées sur les spectromètres de masse pour les analyses effectuées en phase gazeuse.

Finalement, les résultats présentés dans cet ouvrage ont montré que la source MAB est non seulement très performante mais qu'elle offre aussi un potentiel analytique non égalé par les autres sources d'ionisation conventionnelles. L'objectif initial de ce projet, qui était de développer une source d'ionisation qui possède toutes les caractéristiques recherchées pour une source d'ionisation dédiée à l'analyse de composés volatils, a été atteint puisque la source MAB rencontre toutes ces caractéristiques.

#### Améliorations et travaux futurs

Les travaux présentés dans cet ouvrage permettent de voir que, dans l'état actuel de ce projet, la source MAB est, au moins, aussi performante que la source EI. Mais encore, plusieurs paramètres de la source MAB peuvent toujours être améliorés. Par exemple, pour ce qui a trait à la géométrie de la chambre d'ionisation, il y a sûrement des améliorations possibles puisque contrairement à la source EI, où les ions sont formés devant la fente de sortie, avec la source MAB, les ions sont formés sur tout le long de l'axe de sortie des ions. Il doit donc être possible de diriger tous les ions formés dans la chambre d'ionisation vers la fente de sortie en utilisant une géométrie de chambre différente de celle présentement utilisée. Une autre alternative pour remédier au problème d'extraction des ions serait d'orienter le faisceau de particules métastables

dans l'axe de la fente de sortie des ions, comme c'est le cas pour le faisceau d'électrons pour la source EI. La source d'ionisation MAB dans sa présente version laisse donc place à l'amélioration, ce qui présuppose de nouveau qu'elle a le potentiel de surpasser la source EI en terme de sensibilité et de limites de détection.

D'autres travaux sont aussi nécessaires au niveau du mélange de calibration dédié à la source MAB avec l'utilisation du xénon, du krypton, de l'argon et de l'azote. Le domaine de masses doit être augmenté pour atteindre des masses supérieures à 600 daltons. De plus, l'énergie d'ionisation des molécules qui composent le mélange de calibration doit être inférieure à l'énergie d'excitation du xénon (8.3 eV).

Les performances analytiques de la source MAB ont été évaluées pour l'analyse du naphthalène, mais l'analyse d'autres molécules est essentielle pour bien évaluer les performances de la source MAB. Puisque le naphthalène et les autres composés polyaromatiques sont les seules molécules qui ne fragmentent pas sous des conditions d'ionisation par des électrons, les performances de MAB pour l'analyse des autres familles de composés organiques devraient être nettement supérieures à celles obtenues avec la source EI. Cette affirmation est basée sur le fait que le courant ionique peut être concentré dans l'ion moléculaire pour la grande majorité des composés en MAB et que le bruit chimique observé en MAB est inférieur à celui observé en EI. La détermination des limites de détection pour l'analyse de l'ion moléculaire du 2,4-dichlorobiphényle avec MAB et EI a d'ailleurs prouvé que MAB permet d'abaisser les limites de détection.

Les particules métastables sont d'excellents transporteurs d'énergie interne, cette particularité pourrait être exploitée au niveau des cellules à collision dans les spectromètres de masse. Ces particules ont le potentiel de transférer beaucoup d'énergie lors d'une collision avec un ion parent. Il serait donc possible d'augmenter le degré de fragmentation des ions parents volumineux qui fragmentent très peu avec les autres techniques d'activation généralement utilisées.

Une autre application du faisceau de particules serait la post-ionisation par MAB avec les sources de désorption telles que FAB, LSIMS et MALDI. Ces sources éjectent une quantité de molécules neutres beaucoup plus importantes que leurs ions équivalents. Ces molécules pourraient être ionisées en phase vapeur par le faisceau MAB qui serait orienté de façon à raser la surface de l'échantillon. La sensibilité de ces sources serait donc améliorée.

## RÉFÉRENCES

1. F.M. Penning, *Naturwissenschaften* xv (1927) 818.
2. V. Cermák et Z. Herman, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 30 (1965) 169.
3. J.A. Herce, J.R. Penton, R.J. Cross et E.E. Muschlitz, *Journal of Chemical Physics* 49 (1968) 958.
4. J.B. Laudenslager et L.P. Theard, *Proc. ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Vol. 24th (1976) pp. 337.
5. E.G. Jones et A.G. Harrison, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 5 (1970) 137.
6. K. Ohno, T. Takami et K. Mitsuke, *Journal of Chemical Physics* 94 (1991) 2675.
7. P.E. Siska, *Reviews of Modern Physics* 65 (1993) 337.
8. V. Cermák et A.J. Yencha, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976) 109.
9. K. Ohno, H. Mutoh et Y. Harada, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 4555.
10. T. Takami, K. Mitsuke et K. Ohno, *Journal of Chemical Physics* 95 (1991) 918.
11. K. Ohno, K. Okamura, H. Yamakado, S. Hoshino, T. Takami et M. Yamauchi, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 14247.
12. D.F. Hunt, *International Journal of Mass Spectrometry et Ion Physics* 45 (1982) 111.
13. H.M. Fales, W.A. Milne, H.U. Winkler, H.D. Beckey, J.N. Damico et R. Barron, *Analytical Chemistry* 47 (1975) 207.
14. J.T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry* (Raven Press, New York, 1985).
15. F.E. Saalfeld, J.J. DeCorpo et J.R. Wyatt, *Advances in Electronics and Electron Physics* 42 (1976) 1.
16. R. Davis, M. Frearson et F.E. Prichard, *Mass Spectrometry* (John Wiley & Sons, Toronto, 1987).

17. F.H. Field, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 10, (John Wiley & Sons, 1985) pp. 271.
18. J.R. Chapman, *Practical Organic Mass Spectrometry* (John Wiley & Sons, Toronto, 1993).
19. J.A. Abbatt et A.G. Harrison, *Organic Mass Spectrometry* 21 (1986) 557.
20. A. Maccoll, *Organic Mass Spectrometry* 17 (1982) 1.
21. C. Dass, *Mass spectrometry: Clinical and biomedical applications*, volume 2, D.M. Desiderio New York, 1994) p. 1.
22. A. Amirav, *Organic Mass Spectrometry* 26 (1991) 1.
23. R.K. Jennings, *Proceedings of the International School on Mass Spectrometry*, 1969, pp. 163.
24. K.L. Busch, G.L. Glish et S.A. McLuckey, *Mass spectrometry/mass spectrometry: Techniques and applications of tandem mass spectrometry* (VCH Publishers, New York, 1988).
25. A.G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry* (CRC Press, Boca Raton, 1983).
26. H.-R. Schulten, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 32 (1979) 97.
27. T. Aczel et C.S. Hsu, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 92 (1989) 1.
28. G.F. Crable, G.L. Kearns et M.S. Norris, *Analytical Chemistry* 32 (1960) 13.
29. F.H. Field et S.H. Hastings, *Analytical Chemistry* 28 (1956) 1248.
30. R.D. Grigsby, *Proc. 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, 1996.
31. B.H. Johnson et T. Aczel, *Analytical Chemistry* 39 (1967) 683.
32. C.E. Schmidt, R.F. Sprecher et B.D. Batts, *Analytical Chemistry* 59 (1987) 2027.
33. W.K. Reid, W.L. Mead et K.M. Bowen, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 6, A.R. West 1974, pp. 731.
34. K.R. Jennings, *Gas Phase Ion Chemistry*, Volume 2, M.T. Bowers (Academic Press, New York, 1979) p. 124.
35. M. Miletic, A. Stamatovic, R. Maksic et K. Zmbov, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 6, A.R. West 1974, pp. 523.

36. P. Marmet, *Canadian Journal of Physics* 42 (1964) 2102.
37. H.E. Lumpkin, *Analytical Chemistry* 30 (1958) 321.
38. F.H. Field et J.L. Franklin, *Electron Impact Phenomena* (Academic Press, New York, 1970).
39. T. Aczel, *Practical Mass Spectrometry: A Contemporary Introduction*, Editor B. Middleditch (Plenum Press, New York, 1979) p. 289.
40. A. Maccoll, *Organic Mass Spectrometry* 21 (1986) 601.
41. R.D. Bowen et A. Maccoll, *Organic Mass Spectrometry* 19 (1984) 379.
42. H.E. Lumpkin et T. Aczel, *Analytical Chemistry* 36 (1964) 181.
43. E. de Hoffmann, J. Charette et V. Stroobant, *Spectrométrie de masse* (E. de Hoffmann, Louvain-la-Neuve (Belgique), 1993).
44. S. Roussis et A. Cameron, *Proc. 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, 1996.
45. M.J. Evans, *Communications Personnelles* .
46. S.G. Roussis, *Communications Personnelles* .
47. G.V. Marr, *Photoionization processes in gases* (Academic Press, New York, 1967).
48. G. Rhodes, R.B. Opsal, J.T. Meek et J.P. Reilly, *Analytical Chemistry* 55 (1983) 280.
49. R. Tembreull, C.H. Sin, H.M. Pang et D.M. Lubman, *Analytical Chemistry* 57 (1985) 2911.
50. H.-D. Beckey, *Field Ionization Mass Spectrometry* (Pergamon Press, Toronto, 1971).
51. H.-R. Schulten et J.M. Halket, *Organic Mass Spectrometry* 21 (1986) 613.
52. G.J.C. Paul, R. Feng et M.J. Bertrand, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 145 (1995) 123.
53. G.J.C. Paul, S. Bourg et M.J. Bertrand, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 4 (1993) 493.
54. Club E.D.F. arc électrique, *L'arc électrique et ses applications : Tome 1* (Éditions du centre national de la recherche scientifique, Paris, 1984).
55. L.B. Loeb, *Electrical Coronas* (University of California Press, Los Angeles, 1965).

56. J.L. Delcroix, C.M. Ferreira et A. Ricard, *Atomes et Molécules Métastables dans les Gaz Ionisés* (Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1975).
57. H. Morgner, *Comments on Atomic and Molecular Physics* 21 (1988) 195.
58. P.E. Siska, *Comments on Atomic and Molecular Physics* 15 (1984) 155.
59. T.G. Slanger, *Reactions of Small Transient Species*, A. Fontijn et M.A.A. Clyne (Academic Press, Toronto, 1983) p. 231.
60. G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods* (Oxford University Press, New York, 1988).
61. A. Le Nadan, G. Sinou et F. Tuffin, *Journal De Physique II: Atomic, Molecular and Cluster Physics, Chemical Physics, Mechanics and Hydrodynamics* 3 (1993) 775.
62. H. Hotop et A. Niehaus, *Zeitschrift Fuer Physik* 228 (1969) 68.
63. J.-L. Delcroix et A. Bers, *Physique des plasmas (Tome 1)* (InterEditions et CNRS Editions, Paris, 1994).
64. B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (John Wiley & Sons, Toronto, 1980).
65. A. Bogaerts et R. Gijbels, *Physical Review A* 52 (1995) 3743.
66. P.R. Banks et M.W. Blades, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 47 (1992) 1287.
67. A. Fontijn, *Progress in Reaction Kinetics* 6 (1971) 75.
68. J. Deschamps et A. Ricard, *Journal De Physique* 34 (1973) C2-C2-128.
69. W.C. Richardson, D.W. Setser, D.L. Albritton et A.L. Schmeltekopf, *Chemical Physics Letters* 12 (1971) 349.
70. A. Fontijn, *Gas-Phase Chemiluminescence and Chemi-Ionization*, A. Fontijn (Elsevier Science Publishers, New-York, 1985) p. 1.
71. M.A. Biondi, *Physical Review* 88 (1952) 660.
72. J.L. Franklin, *Ion-Molecule Reactions*, London, 1972.
73. Y. Harada, S. Masuda et H. Ozaki, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1897.
74. D. Mueller et J. Krenos, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 2106.

75. A. Aguilar-Navarro, B. Brunetti, M. Cardinalini, R. Vecchiocattivi et G.G. Volpi, *Gazzetta Chimica Italiana* 113 (1983) 711.
76. J. Fort, T. Bolzinger, D. Corno, T. Ebding et A. Pesnelle, *Physical Review A* 18 (1978) 2075.
77. E.E.Jr. Muschlitz, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fuer Physikalische Chemie* 77 (1973) 628.
78. A. Fontijn, *Pure Appl. Chem.* 39 (1974) 287.
79. M.F. Golde, Y.-S. Ho et H. Ogura, *Journal of Chemical Physics* 76 (1982) 3535.
80. W.C. Richardson et D.W. Setser, *Journal of Chemical Physics* 58 (1973) 1809.
81. W. Goy, V. Kohls et H. Morgner, *Journal of Chemical Physics* 23 (1981) 383.
82. D.H. Stedman et D.W. Setser, *Progress in Reaction Kinetics* 6 (1971) 193.
83. E.J.D. Vredendenbergt, W. Boom, R.J.F. van German et H.C.W. Beijerinck, *Chemical Physics* 145 (1990) 267.
84. H.L. Snyder, T.P. Parr, D.H. Parr, B.T. Smith et R.M. Martin, *Chemical Physics Letters* 73 (1980) 487.
85. Ch. Ottinger, A.F. Vilesov et D.D. Xu, *Chemical Physics* 192 (1995) 49.
86. M.S. deVries, G.W. Tyndall, C.L. Cobb et R.M. Martin, *Journal of Chemical Physics* 86 (1987) 2653.
87. D.W. Martin, R.W. Gregor, R.M. Jordan et P.E. Siska, *Journal of Chemical Physics* 69 (1978) 2833.
88. M. Tsuji and J.P. Maier, *Chemical Physics* 126 (1988) 435.
89. H. Takahashi, H. Ohoyama, T. Kasai, M. Nakano et K. Yamaguchi, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 13600.
90. K. Kanda, N. Igari, Y. Kikuchi, N. Kishida, J. Igarashi et S. Katsumata, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 5269.
91. K. Kanda, K. Suzuki, T. Kondow, H. Ito et K. Kuchitsu, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67 (1994) 93.
92. H.M. Bevsek et P.E. Siska, *Journal of Chemical Physics* 102 (1995) 1934.
93. Z. Herman et V. Cermák, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 31

(1966) 649.

94. V.Yu. Orlov et L.A. Taranenko, *Khimiya Vysokikh Energii* 6 (1972) 173 (traduction anglaise).
95. K. Ohno, S. Matsumoto, K. Imai et Y. Harada, *Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 206.
96. T. Pasinszki, H. Yamakado et K. Ohno, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 12718.
97. T. Ishida, *Journal of Chemical Physics* 102 (1995) 4169.
98. W. Bubert, T. Bregel, R.J. Allan, M.-W. Ruf et H. Hotop, *Zeitschrift Fuer Physik A: Atoms and Nuclei* 320 (1985) 105.
99. K. Ohno, S. Fujisawa, H. Mutoh et Y. Harada, *Journal of Physical Chemistry* 86 (1982) 440.
100. H. Morgner, *Electronic and Atomic Collisions*, J. Eichler, I.V. Hertel et N. Stolterfoht 1984) p. 451.
101. H. Morgner, *Comments on Atomic and Molecular Physics* 11 (1982) 271.
102. A.J. Yencha, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. volume 5, C.R. Brundle et A.D. Baker (Academic Press, Montreal, 1984) p. 198.
103. W.H. Miller, *Journal of Chemical Physics* 52 (1970) 3562.
104. C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* (McGraw-Hill Book Company, Montreal, 1983).
105. A. Niehaus, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fuer Physikalische Chemie* 77 (1973) 632.
106. H. Hotop, G. Hübler et L. Kaufhold, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 17 (1975) 163.
107. W.W. Robertson, *Journal of Chemical Physics* 44 (1966) 2456.
108. M.S. deVries, G.W. Tyndall et R.M. Martin, *Journal of Chemical Physics* 80 (1984) 1366.
109. F. Tuffin, G. Le Coz et J. Peresse, *Journal De Physique, Lettres* 41 (1980) L-109-L-113.
110. K. Ohno, K. Imai et Y. Harada, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985) 8078.
111. G. Lecoq, M. Benarfa, G. Sinou, A. Lenadan et F. Tuffin, *JOURNAL DE PHYSIQUE II* 5 (1995) 1115.

112. K. Ohno, K. Imai, S. Maysumoto et Y. Harada, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 4346.
113. H. Yamakado, T. Ogawa et K. Ohno, *Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997) 3887.
114. H. Yamakado, K. Okamura, K. Ohshimo, N. Kishimoto et K. Ohno, *Chemistry Letters* (1997) 269.
115. Y. Harada, *Pure and Applied Chemistry* 62 (1990) 457.
116. H. Matsumoto, K. Akaiwa, Y. Nagai, K. Ohno, K. Imai, S. Masuda et Y. Harada, *Organometallics* 5 (1986) 1526.
117. T. Munakata, Y. Harada et K. Ohno, *Chemical Physics Letters* 84 (1981) 6.
118. Y. Harada, K. Ohno et H. Mutoh, *Journal of Chemical Physics* 79 (1983) 3251.
119. J.A. Laramee, R.B. Cody, W.B. Herrmannsfeldt et M.L. Deinzer, *Proc. ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, 1996.
120. M.J. Verheijen, H.C.W. Beijerinck, L.H.A.M. v.Moll, J. Driessen et N.F. Verster, *Journal of Physics E: Scientific Instrumentation* 17 (1984) 904.
121. D.R. Anderson, V.M. Bierbaum, C.H. Depuy et J.J. Grabowski, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 52 (1983) 65.
122. M.E. Bannister et J.L. Cecchi, *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films* A 12 (1994) 106.
123. J. Kawanaka, M. Hagiuda, K. Shimizu et H. Takuma, *Applied Physics B: Photophysics and Laser Chemistry* 56 (1993) 21.
124. D.W. Fahey, W.F. Parks et L.D. Schearer, *Journal of Physics E: Scientific Instrumentation* 13 (1980).
125. J.Q. Searcy, *Review of Scientific Instruments* 45 (1974) 589.
126. E.L. Leasure, C.R. Mueller et T.Y. Ridley, *Review of Scientific Instruments* 46 (1975) 635.
127. R.J. Slobodrian, J. Giroux, R. Labrie, R. Lapointe, Y. Gagnon et A. Singh, *Journal of Physics E: Scientific Instrumentation* 16 (1983) 1162.
128. J. Giroux, R. Lapointe et Slobodrian R.J, *Journal of Physics E: Scientific Instrumentation* 17 (1984) 957.
129. S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin et W.G. Mallard, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 1.

130. V. Cermák, Collection of Czechoslovak Chemical Communications 33 (1968) 2739.
131. S. Schohl, H.A.J. Meijer, M.W. Ruf et H. Hotop, Measurement Science & Technology 3 (1992) 544.
132. W.L. Borst, Review of Scientific Instruments 42 (1971) 1543.
133. F.B. Dunning, R.D. Rundel et R.F. Stebbings, Review of Scientific Instruments 46 (1975) 697.
134. F.B. Dunning et A.C.H. Smith, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 4 (1971) 1696.
135. R.S. Mason, P.D.J. Anderson et M.T. Fernandez, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 128 (1993) 99.
136. S. Schohl, M.W. Müller, H.A.J. Meijer, M.-W. Ruf, H. Hotop et H. Morgner, Zeitschrift Fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters 16 (1990) 237.
137. W.S. Chin, C.Y. Mok, H.H. Huang, S. Masuda, S. Kato et Y. Harada, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 60 (1992) 101.
138. h. Hotop, J. Lorenzen et A. Zastrow, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 23 (1981) 347.
139. K. Mitsuke, T. Takami et K. Ohno, Journal of Physical Chemistry 91 (1989) 1618.
140. T. Pasinszki, H. Yamakado et K. Ohno, Journal of Physical Chemistry 99 (1995) 14678.
141. J.A. Brand, J.E. Furst, T.J. Gay et L.D. Scheerer, Review of Scientific Instruments 63 (1992) 163.
142. J.P.C. Kroon, A.C. Haverkorn et H.C.W. Beijerinck, Chemical Physics 103 (1986) 119.
143. S. Schohl, D. Klar, T. Kraft, H.A.J. Meijer, M.-W. Ruf, U. Schmitz, S.J. Smith et H. Hotop, Zeitschrift Fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters 21 (1991) 25.
144. F. Tuffin, G. Le Coz et J. Peresse, Journal De Physique, Lettres 40 (1979) L-271 L-275.
145. T. Kraft, T. Bregel, J. Ganz, K. Harth, M.-W. Ruf et H. Hotop, Zeitschrift Fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters 10 (1988) 473.
146. D. Faubert, P. Mireault et M.J. Bertrand, Proc. 42nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 1994).
147. L.A. Taranenko et V.Yu. Orlov, Khimiya Vysokikh Energii 7 (1973) 73 (traduction anglaise).

148. L.A. Taranenko et V.Yu. Orlov, *Khimiya Vysokikh Energii* 5 (1971) 550 (traduction anglaise).
149. R.D. Levin et S.G. Lias, *Ionization Potential and Appearance Potential Measurements, 1971-1981* (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1982).
150. J.M. Curtis, *Communication Personnelle* .
151. H. Budzidewicz, C. Djerassi et D.H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds* (Holden-Day, San Francisco, 1964).
152. F.W. McLafferty et F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra* (University Science Books, Mill Valley (CA), 1980).
153. V.T. Amorebieta et A.J. Colussi, *Chemical Physics Letters* 89 (1982) 193.
154. W.A. Chupka, *Journal of Chemical Physics* 54 (1971) 19361947.
155. W. Genuit et N.M.M. Nibbering, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 73 (1986) 61.
156. A. Maccoll, *Organic Mass Spectrometry* 26 (1991) 235.
157. J.J. Brophy, J.S. Shannon, A. Maccoll et M. Mruzek, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 92 (1989) 9.
158. M.E. Rose et R.A.W. Johnstone, *Mass spectrometry for chemists and biochemists* (Cambridge University Press, Cambridge, 1982).
159. J.T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry* (Raven Press, New York, 1976).
160. J.D. Ciupek, R.G. Cooks, K.V. Wood et C.R. Ferguson, *Fuel* 62 (1983) 829.
161. P. Mireault, *Université de Montréal* (1996).
162. R.A. Orzel, S.E. Womble, F. Ahmed et H.S. Brasted, *J. Am. Coll. Tox.* 8 (1989) 1139.
163. M. Furudawa, N. Yoshitake et T. Yodoyama, *Journal of Chromatography* 435 (1988) 219.
164. A. Alajbeg, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 10 (1987) 215.
165. F.D. Hileman, K.J. Voorhees, L.H. Wojcik, M.M. Birky, P.W. Ryan et I.N. Einhorn, *J. Polym. Sci.* 13 (1975) 571.
166. *Grand dictionnaire encyclopédique Larousse, Tome 2* (Librairie Larousse, Paris, 1982).

167. S. Moore, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (1991).
168. R.E. LaFever, B.S. Vogel et R. Croteau, Archives of Biochemistry and Biophysics 313 (1994) 139.
169. F. Dethlefs, K.O. Gerhardt et H.-J. Stan, Journal of Mass Spectrometry 31 (1996) 1163.
170. C. Funk et R. Croteau, Archives of Biochemistry and Biophysics 308 (1994) 258.
171. J.M. McGuire, Communication Personnelle 1998 .
172. H.L. Lochte et E.R. Littman, The Petroleum acids and bases (Chemical Publishing Co., New York, 1995).
173. J.B. Green, S.K.T. Yu et R.P. Vrana, Journal of High Resolution Chromatography 17 (1994) 427.

