

# SPECTROMETRIE DE MASSE

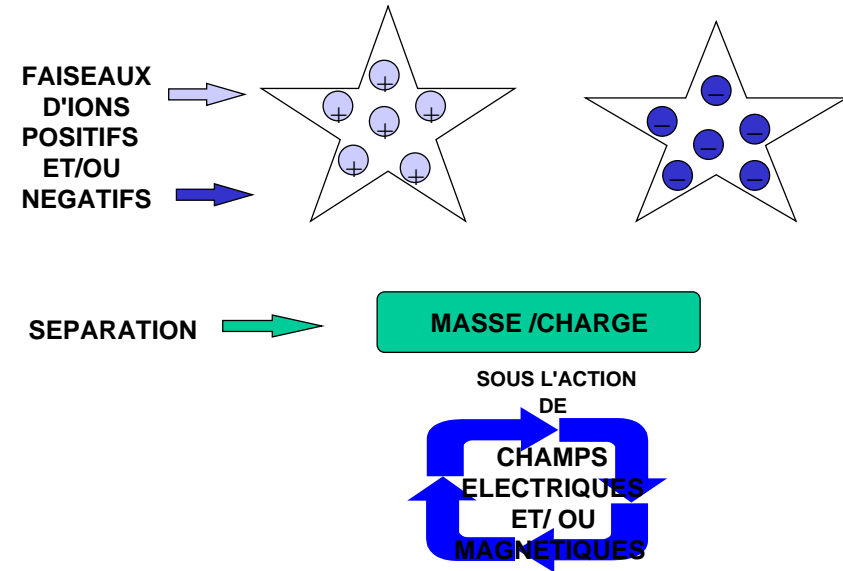
## TECHNIQUE D'ANALYSE PUISSANTE :

- ➔ HAUTE SENSIBILITE
- ➔ GRANDE SPECIFICITE

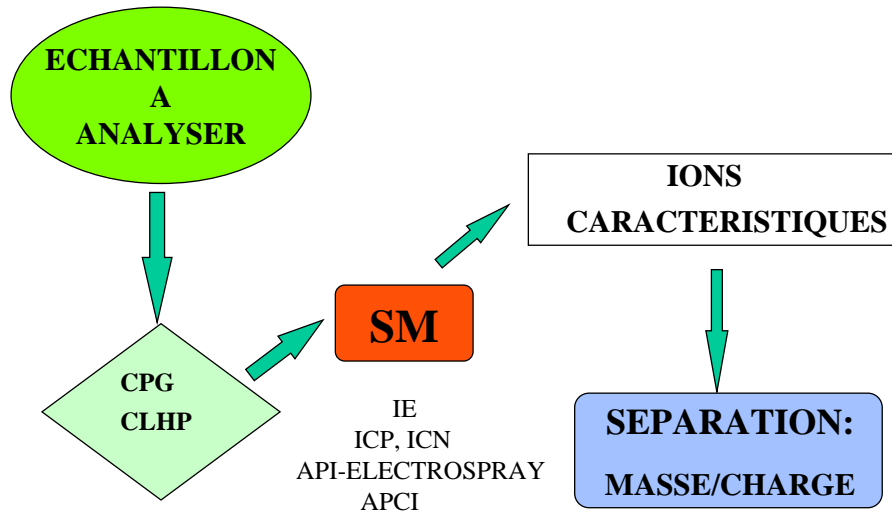
### APPLICATIONS

- ➔ ETUDE STRUCTURALE
- ➔ ETUDE ISOTOPIQUE
- ➔ ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES MELANGES PAR COUPLAGE AVEC LA CPG ET LA CLHP.
- ➔ ETUDE PHARMACOCINETIQUE :
  - ➔ DOSAGE
  - ➔ RECHERCHE METABOLIQUE (IDENTIFICATION)

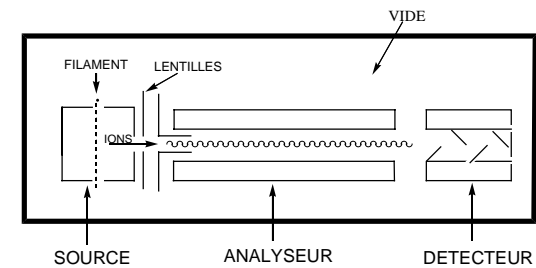
## SPECTROMETRIE DE MASSE :



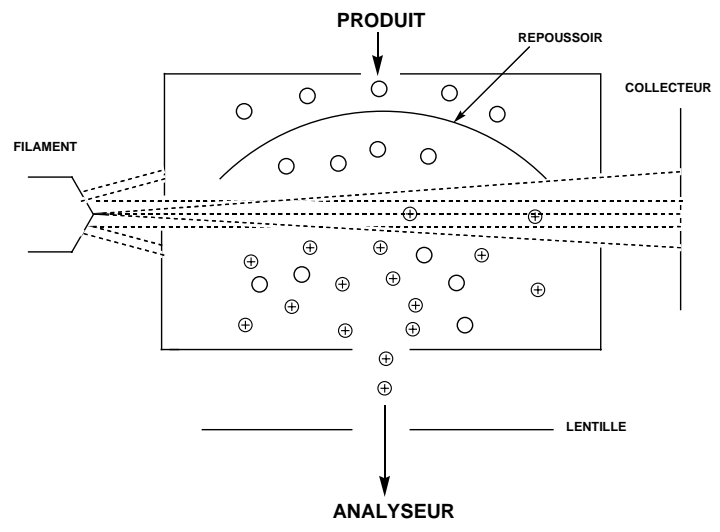
# SPECTROMETRIE DE MASSE



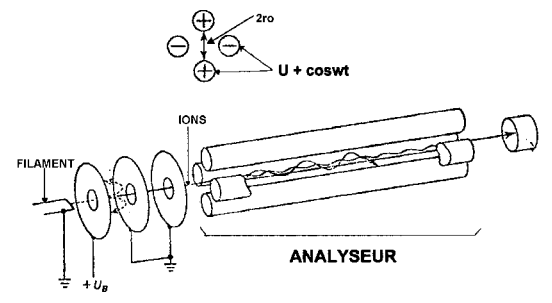
## SPECTROMETRE DE MASSE



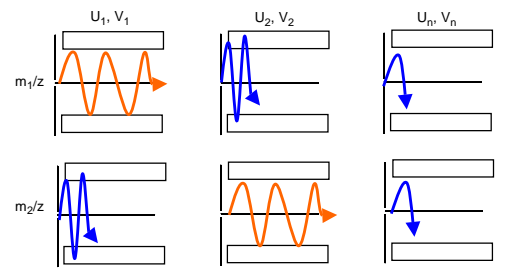
# SOURCE



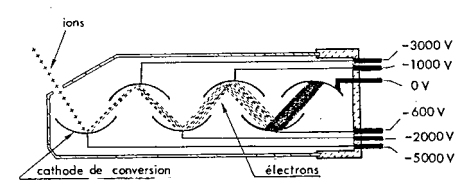
# QUADRIPOLE



# PRINCIPE



# MULTIPLICATEUR D'ELECTRONS

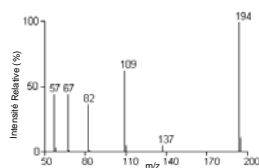
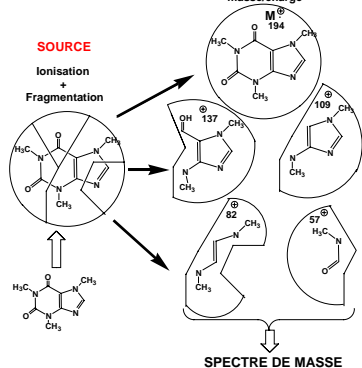


## SPECTROMETRIE DE MASSE

### ANALYSEUR

Séparation en fonction du rapport  
masse/charge

SOURCE  
Ionisation  
+  
Fragmentation



## TECHNIQUES DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE

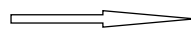
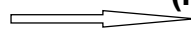
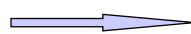
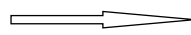
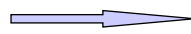
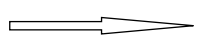
### - IMPACT ELECTRONIQUE (I.E.)

⇒ *REACTION UNIMOLECULAIRE*

### - IONISATION CHIMIQUE (I.C.)

⇒ *REACTIONS IONS- MOLECULES*

## IONISATION



## ION MOLECULAIRE

SON **ABONDANCE** DEPEND DE LA **STABILITE**  
DE LA MOLECULE.

**STABILITE** ↑ SI PRESENCE D'ELECTRONS  $\pi$ .

COMPOSES AROMATIQUES > OLEFINES CONJUGUEES

COMPOSES ALICYCLIQUES > SULFURES > HYDRO-

CARBURES NON RAMIFIES > MERCAPTANS > CETONE

AMINES > ESTERS > ACIDES CARBOXYLIQUES >

HYDROCARBURES RAMIFIES > ALCOOLS.



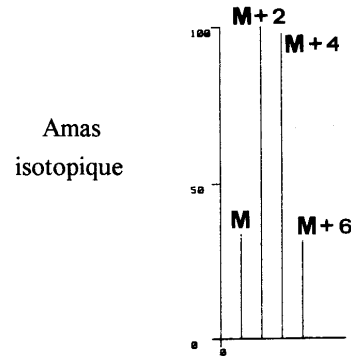
### 3 Br :

- CALCUL APPROCHE : a=1; b=1 ; n=3

$$\begin{aligned} a + b)^3 &= a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3 \\ &= 1 + 3 + 3 + 1 \end{aligned}$$

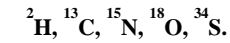
- CALCUL RIGOREUX (%):

M=34,06; M+2=100; M+4=97; M+6=31,93



## MARQUAGE AUX ISOTOPES STABLES

ISOTOPES STABLES UTILISES EN PHARMACOLOGIE:



LE MARQUAGE DOIT ÊTRE :

-**SPECIFIQUE** : SITES DE MARQUAGE PRECIS ET EXCLUSIFS.

-**QUANTITATIF** : LE PLUS ELEVE POSSIBLE ET CONNU AVEC PRECISION.

LE CHOIX DU MARQUEUR ET DU SITE DE MARQUAGE DOIT TENIR COMPTE :

- DES LIMITES IMPOSEES PAR LA SYNTHESE

- DES PREVISIONS QUI PEUVENT ÊTRE FAITES SUR LE METABOLISME.

## ETUDE METABOLIQUE TECHNIQUE DES AMAS D'IONS

**UN MELANGE** DU MEDICAMENT **MARQUE** ET **NON MARQUE** EST ADMINISTRE.

LE SPECTRE DE MASSE DE CE MELANGE

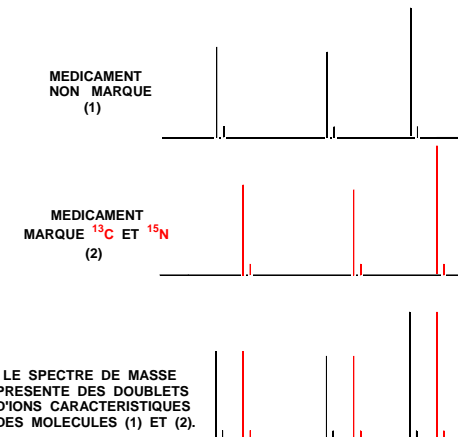
⇒⇒**DES DOUBLETS D'IONS CARACTERISTIQUES** DU MEDICAMENT MARQUE ET NON MARQUE.

LES **ENZYMES FABRIQUENT** A LA FOIS DES METABOLITES **MARQUES** ET **NON MARQUES**.

ON OBTIENT DES SPECTRES DE MASSE OU L'ON **REPERE** OU **NON** DES **DOUBLETS D'IONS SEMBLABLES** A CEUX DU SPECTRE DU MELANGE ADMINISTRE.

## TECHNIQUE DES AMAS D'IONS

SCHEMA :



## ETUDES DE BIODISPONIBILITE

LA FORME A TESTER *NON MARQUEE* ET LA FORME DE REFERENCE *MARQUEE* :

SONT :

- ADMINISTREES
- DISTRIBUEES
- METABOLISEES
- ELIMINEES

*SIMULTANEMENT* DANS DES CONDITIONS PHYSIOLOGIQUES STRICTEMENT IDENTIQUES.

LES ECHANTILLONS BIOLOGIQUES ANALYSES

SONT :

- UNIQUES POUR LES 2 FORMES
- TRAITES
- ANALYSES
- MESURES

*SIMULTANEMENT* PAR LE MÊME OPERATEUR PAR LES MÊMES INSTRUMENTS AVEC LE MÊME ETALON DANS DES CONDITIONS ANALYTIQUES, STRICTEMENT, IDENTIQUES.

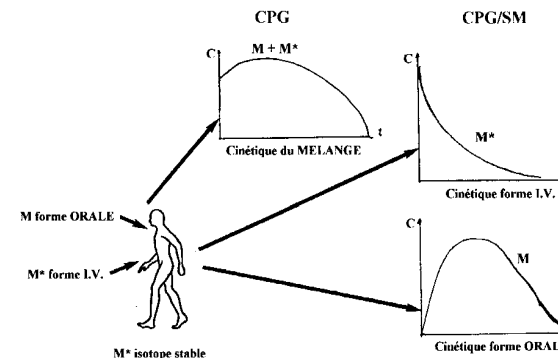
*DIMINUTION* :

- DE LA VARIABILITE INTRA-INDIVIDUELLE
- DU NOMBRE DE PRELEVEMENTS

*AUGMENTATION* DE LA SIGNIFICATION STATISTIQUE

## ETUDE DE LA BIODISPONIBILITE

SCHEMA



## IONS FRAGMENTS

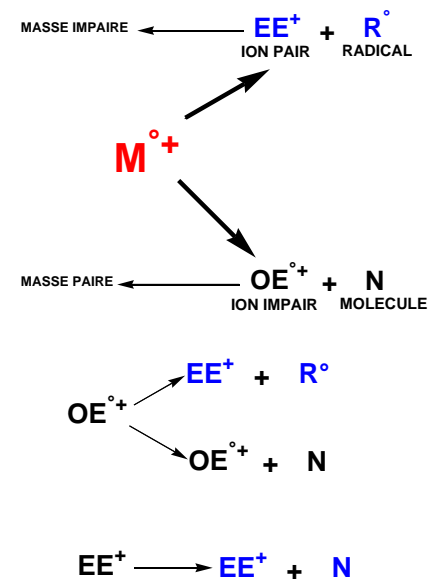
L'ION MOLECULAIRE A CAUSE DE L'ENERGIE EMMAGASINEE PEUT SE ROMPRE.

*RUPTURES SIMPLES OU COMPLEXES QUI DEPENDENT DE LA NATURE ET DE LA POSITION DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.*

LA FORMATION DE CES IONS DEPEND :

- ⇒ DE L'ENERGIE DE LA LIAISON A ROMPRE.
- ⇒ DE L'ENERGIE DE STABILISATION DE L'ION POSITIF FORME.
- ⇒ DE L'ENERGIE DE STABILISATION DU FRAGMENT NEUTRE FORME (MOLECULE OU RADICAL).
- ⇒ DE L'ARRANGEMENT STERIQUE DES MOLECULES.

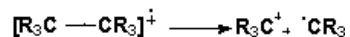
## IONS FRAGMENTS



# I - RUPTURES SIMPLES

## a) - LIAISON C-C

### 1 - HYDROCARBURES SATURES

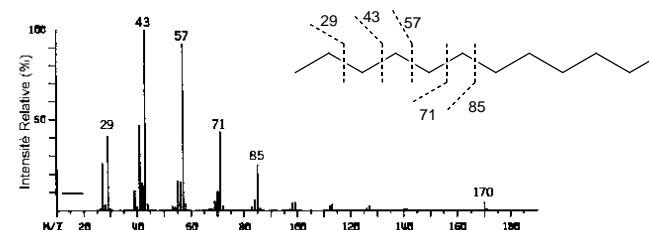


ORDRE DE STABILITE DU CARBONIUM :

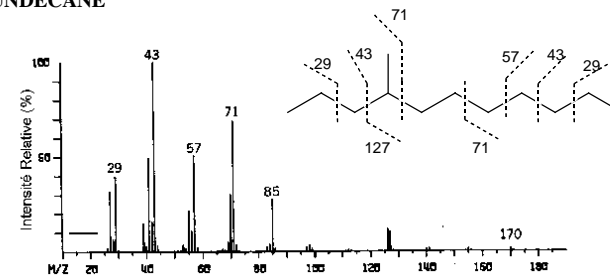
TERTIAIRE > SECONDAIRE > PRIMAIRE

## HYDROCARBURES

n- DODECANE

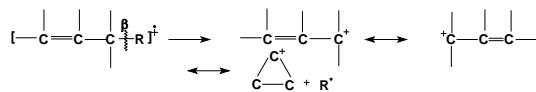


METHYL-4-UNDECANE

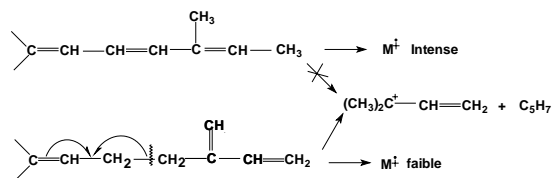


## 2) - HYDROCARBURES INSATURES

- MOLECULE AVEC UNE DOUBLE LIAISON  
ETHYLENIQUE : RUPTURE EN  $\beta$  DE LA  
DOUBLE LIAISON



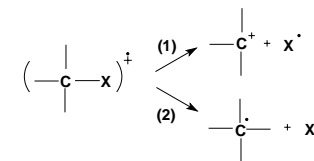
- SYSTEMES CONJUGUES :



## b) - LIAISON CARBONE - HETEROATOME

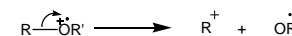
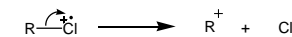
### 1 - HETEROATOME SIMPLEMENT LIE

$\alpha$  - RUPTURE DE LA LIAISON C - X

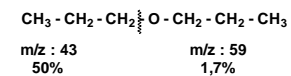


X = HALOGENE, OR, NR<sub>2</sub>, SR ...

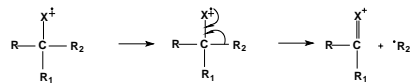
LA CHARGE RESTE PREFERENTIELLEMENT  
SUR LE CARBONE.



EXEMPLE :

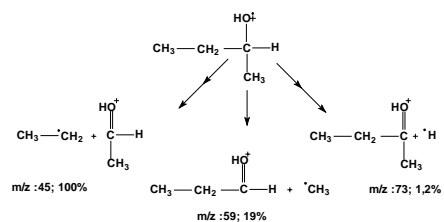


***β*-RUPTURE DE LA LIAISON C-C ET FORMATION D'UNE NOUVELLE LIAISON**

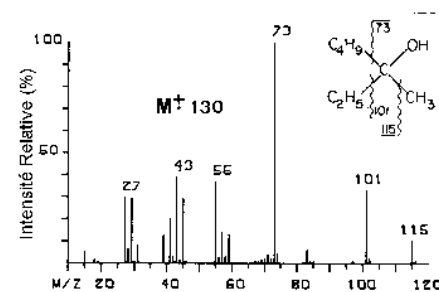


RUPTURE CARACTERISTIQUE DES ALCOOLS, MERCAPTANS, AMINES.

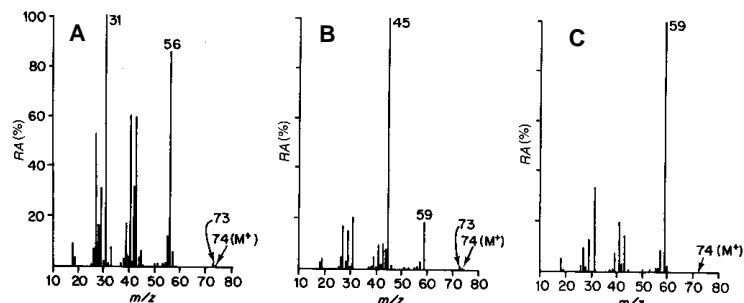
EXEMPLE : METHYL-1-PROPANOL



**EXEMPLES :  
-METHYL-3-HEPTANOL**

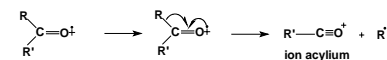


**SPECTRES DE MASSE  
DE 3 ISOMERES DU BUTANOL**



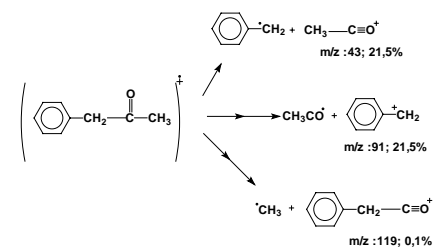
**2 - HETEROATOME DOUBLEMENT LIE**

**RUPTURE DE LA LIAISON C-C EN α DE C=X ET FORMATION D'UNE NOUVELLE LIAISON.**



RUPTURE CARACTERISTIQUE DES ALDEHYDES CETONES, ESTERS, AMIDES, CARBONATES, SULFONES, PHOSPHATES.

EXEMPLE :



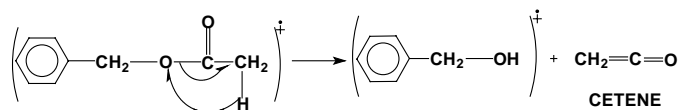


## II - RUPTURES COMPLEXES

TOUS LES IONS NE PROVIENNENT PAS DE RUPTURES SIMPLES. DES IONS PEUVENT IMPOSER UN ARRANGEMENT DE CERTAINS ATOMES DE LA MOLECULE ETUDIEE.

EXEMPLE :

ELIMINATION D'UNE MOLECULE DE CETENE A PARTIR DE L'ACETATE DE BENZYLE  
 →→ LE REARRANGEMENT D'UN ATOME D'HYDROGENE.



### FACTEURS QUI FAVORISENT LES REARRANGEMENTS :

- FORMATION D'UNE MOLECULE NEUTRE TRES STABLE.
- BONNE STABILISATION DE L'ION DE REARRANGEMENT.
- FORMATION D'UN ETAT DE TRANSITION CYCLIQUE (ETAT DE TRANSITION A 6 CENTRES).



UNE MOLECULE A NOMBRE PAIR D'ELECTRONS EST ELIMINEE D'UN ION POUR DONNER UN AUTRE ION.

### REARRANGEMENT SUR UN SITE RADICALAIRE

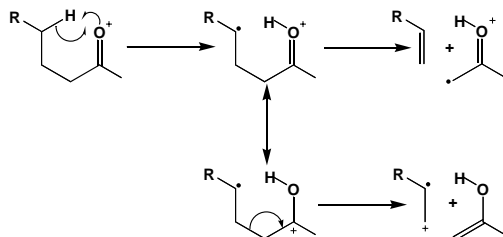
- REARRANGEMENT DE McLAFFERTY:

- MIGRATION D'1 HYDROGENE POUR  
 ⇒⇒ 1 ION A NOMBRE IMPAIR D'ELECTRONS.

- INTERESSE LES ALDEHYDES, CETONES, ETHERS, ACIDES, AMIDES, NITRILES.



FORMATION D'UN ETAT DE TRANSITION A 6 CENTRES :

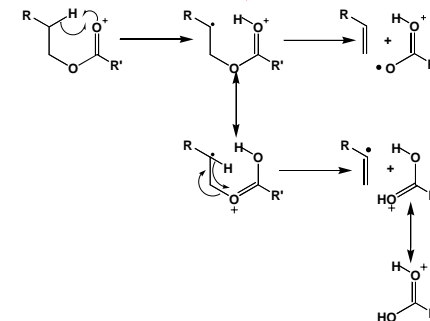


### REARRANGEMENT SUR UN CENTRE CATIONIQUE

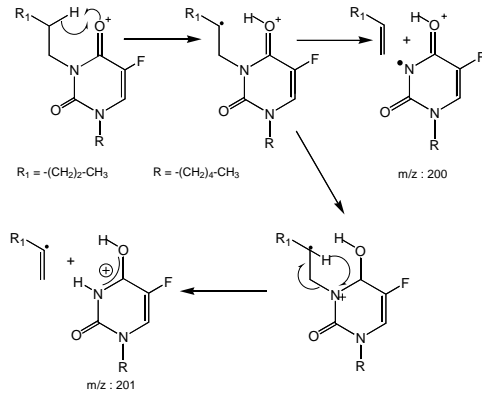
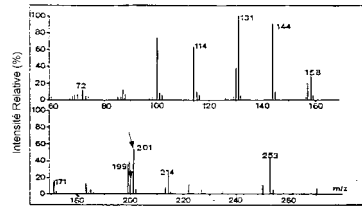
- PERTE D'1 RADICAL NEUTRE PAR DOUBLE REARRANGEMENT (ETAT DE TRANSITION A 6 CENTRES).

⇒⇒⇒ 1 ION A NOMBRE PAIR D'ELECTRONS

-S'OBSERVE CHEZ LES ESTERS, LES AMIDES

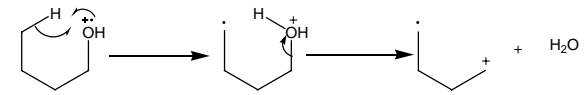


**EXEMPLE : 5-FU N,N-DIPENTYLE**



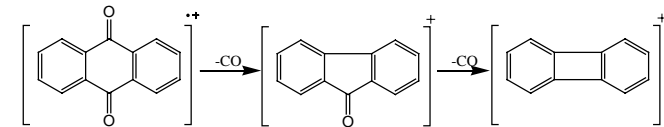
**REARRANGEMENT AVEC CERTAINS TYPES DE MOLECULES**

**-PERTE DE H<sub>2</sub>O A PARTIR DES ALCOOLS**



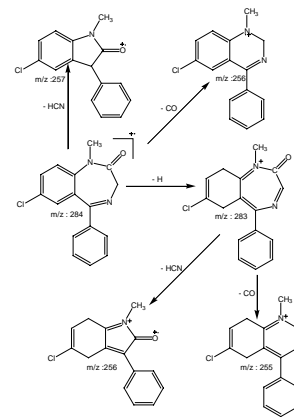
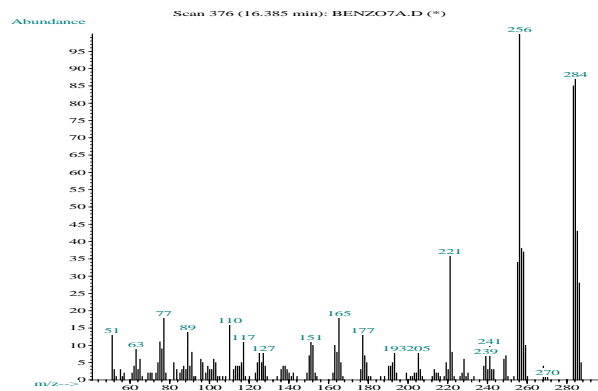
**-ELIMINATION D'OXYDE DE CARBONE**

**EXEMPLE : ANTRAQUINONE**



**BENZODIAZEPINES PERTE DE CO ET HCN**

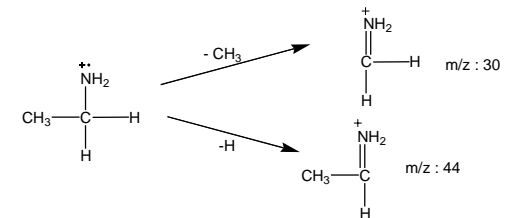
**EXEMPLE VALIUM:**



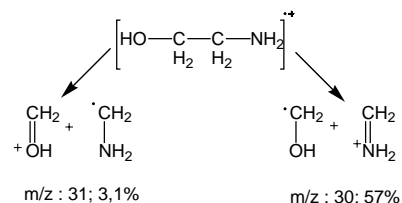
**FRAGMENTATIONS DES AMINES**

**AMINES PRIMAIRES:**

**IONS SIMILAIRES A CEUX OBSERVES AVEC LES ALCOOLS**



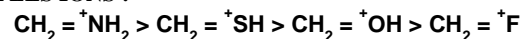
EXEMPLE : ETHANOL-AMINE



LA CHARGE POSITIVE EST MIEUX STABILISEE DANS LE FRAGMENT CONTENANT L'AZOTE.

L'ORDRE DE STABILISATION DE LA CHARGE EST :  
 $\text{N} > \text{S} > \text{O} > \text{Cl}$

POUR LES IONS :



PRINCIPE

ANALYSE DE **CATIONS** ET **D'ANIONS** SUITE A **DES REACTIONS** ENTRE UNE MOLECULE **M** ET DES ESPECES IONIQUES **R<sup>+</sup>** OU **R<sup>-</sup>** D'UN GAZ REACTIF (REACTANT).

IL FAUT :

1-REALISER L'IONISATION PRIMAIRE DU GAZ REACTIF PAR IE.

2-QUE LES IONS **R<sup>+</sup>** OU **R<sup>-</sup>** DU GAZ REACTANT SOIENT REACTIFS VIAS A VIS DE LA MOLECULE **M** :



IONISATION CHIMIQUE  
(I.C.)



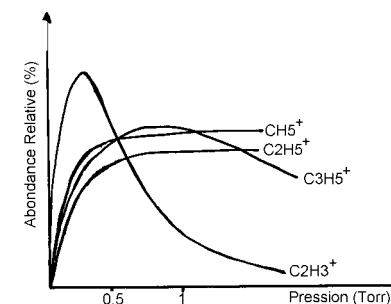
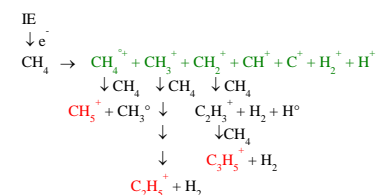
REACTIONS IONS-MOLECULES :

**POSSIBLES** SI ON JOUE SUR :

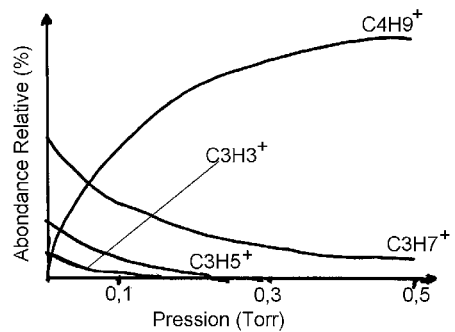
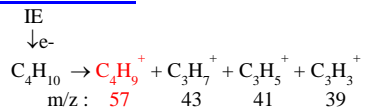
**-LE TEMPS DE SEJOUR** DES IONS DANS LA SOURCE (DE L'ORDRE DE LA MILLISECONDE) **RESONANCE IONIQUE CYCLOTRONIQUE**.

**-LA PRESSION** : SOURCE A 'HAUTE PRESSION'.

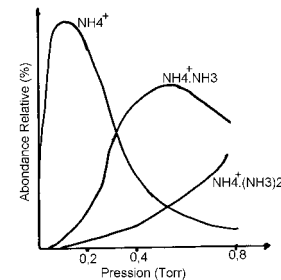
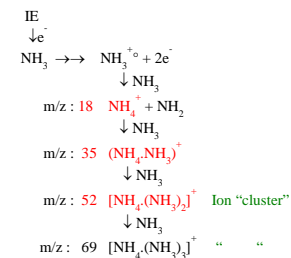
-METHANE



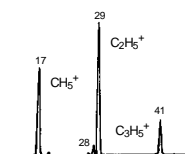
**- ISOBUTANE :**



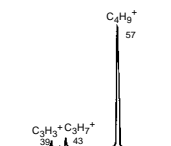
**-AMMONIAC :**



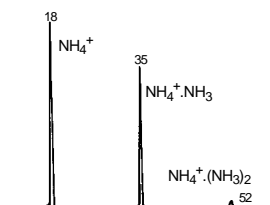
**-METHANE**



**- ISOBUTANE :**



**-AMMONIAC:**



**IONISATION CHIMIQUE POSITIVE (I.C.P.)**

**PROTONATION PAR UN ACIDE DE BRONSTED**

SCHEMA GENERAL :



L'ION  $RH^+$  DU GAZ REACTIF SE COMPORTE COMME UN DONNEUR DE PROTONS (ACIDE DE BRONSTED).

LA FORMATION DE  $MH^+$  A LIEU SI L'AFFINITE PROTONIQUE (AP) DE **M** EST SUPERIEURE A CELLE DE **R**.

DEFINITION DE L'A.P. :

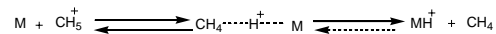
L'AP D'UNE BASE DE BRONSTED CORRESPOND A L'ENTHALPIE STANDARD DE LA REACTION DE DISSOCIATION DE SON ACIDE CONJUGUE :



$$\Delta H = AP(X) = \Delta H_f(X) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(XH^+)$$

EXEMPLES :

AVEC CH<sub>4</sub>



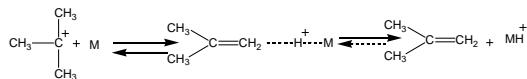
SI :

AP (M) < AP (CH<sub>4</sub>) → PAS DE REACTION

AP (M) > AP (CH<sub>4</sub>) → REACTION EXOTHERMIQUE

$$EXOTHERMICITE = AP (M) - AP (CH_4) = \Delta H^*$$

AVEC L'ISOBUTANE



IL FAUT TOUJOURS QUE :

AP (M) > AP (ISOBUTANE)

COMME :

AP (ISOBUTANE) > AP (CH<sub>4</sub>)

→ REACTION MOINS EXOTHERMIQUE

DONC PLUS FAVORABLE A LA FORMATION DE MH<sup>+</sup>

PRINCIPAUX GAZ HYDROGENES  
UTILISES EN ICP

GAS	FORMULE	ION REACTIF	AP (KCL/MOLE)
HYDROGENE	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100
METHANE	CH <sub>4</sub>	CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	127
ETHYLENE	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	160
EAU	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	165
PROPANE	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	179
METHANOL	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	182
ACETONE	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	188
ISOBUTANE	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	195
AMMONIAC	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	207
METHYLAMINE	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	211

INTERET DE L'ICP

ABONDANCE SOUVENT **IMPORTANTE** DES IONS MH<sup>+</sup> D'OU INTERET POUR LES APPLICATIONS EN **ANALYSE QUANTITATIVE** OU POUR LA DETERMINATION DE LA **MASSE MOLECULAIRE** D'UN COMPOSE.

**FRAGMENTATIONS**, CONTRAIREMENT A L'IE. SOUVENT **LIMITEES** :

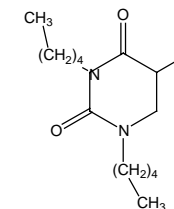
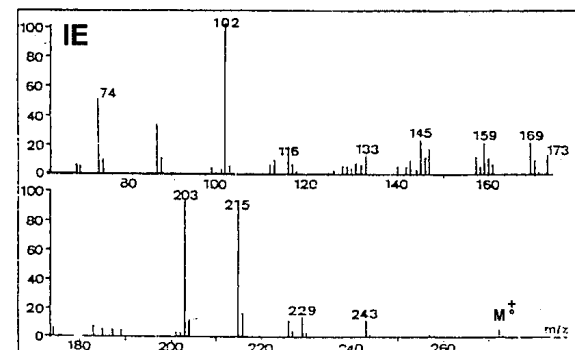
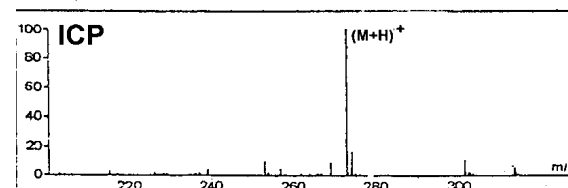
- CAR LES **IONS FORMES** AVEC CERTAINS GAZ PEU "ENERGETIQUES" COMME L'ISOBUTANE, L'AMMONIAC PEUVENT CONDUIRE A DES **IONS MH<sup>+</sup> PEU REACTIFS**.

- CAR IL PEUT Y AVOIR **DESACTIVATION DES IONS** PAR COLLISION AVEC DES MOLECULES DE GAZ.

- CAR LA **LOCALISATION DE LA FIXATION DE H<sup>+</sup>** PEUT DEPENDRE DU **GROUPEMENT FONCTIONNEL**.

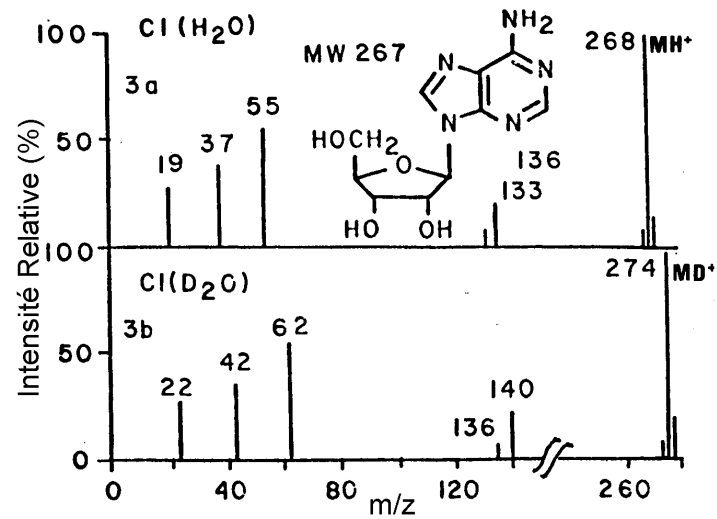
ABONDANCE DE L'ION MOLECULAIRE

EXEMPLE 1 : 5FUH<sub>2</sub>



## ABONDANCE DE L'ION MOLECULAIRE

### EXEMPLE 2 : NUCLEOSIDE



## SITE DE PROTONATION

LE **SITE** DE PROTONATION EST IMPORTANT CAR IL **RENSEIGNE** DIRECTEMENT SUR LA **DECOMPOSITION** ULTERIEURE DE L'ION **PSEUDO-MOLECULAIRE MH<sup>+</sup>**.

**ROLE** IMPORTANT DES **GROUPEMENTS** FONCTIONNELS.

**DANS LE CAS DE MOLECULES** POLYFONCTIONNELLES TOUS LES **GROUPEMENTS** NE SE **DECOMPOSENT** PAS AVEC LA **MEME FACILITE** APRES PROTONATION :



## DECOMPOSITION UNIMOLECULAIRE DES IONS MH<sup>+</sup>

⇒⇒ DES IONS NON RADICALAIRES (MH<sup>+</sup>, M - H<sup>+</sup>, MR<sup>+</sup>, M - R<sup>+</sup>) A NOMBRE PAIR D'ELECTRONS.

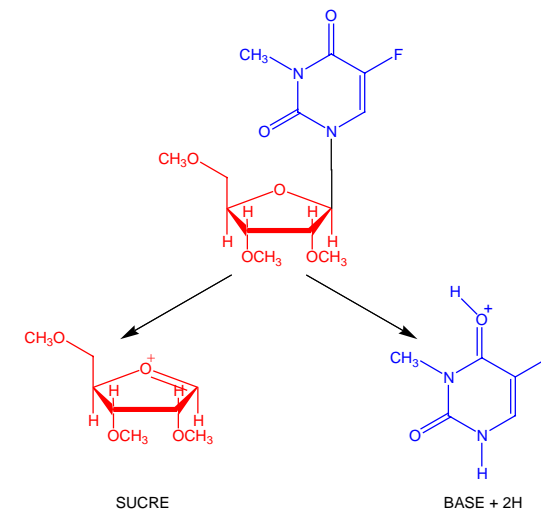
REACTIVITE **TRES DIFFERENTE** DE CELLE DES IONS M<sup>+</sup> ETUDIES EN I.E.

**RUPTURES** PAR MOUVEMENT DE **PAIRES D'ELECTRONS**, CES FRAGMENTATIONS PEUVENT **IMPLIQUER** DES REARRANGEMENTS D'HYDROGENES OU DE GROUPEMENTS R.

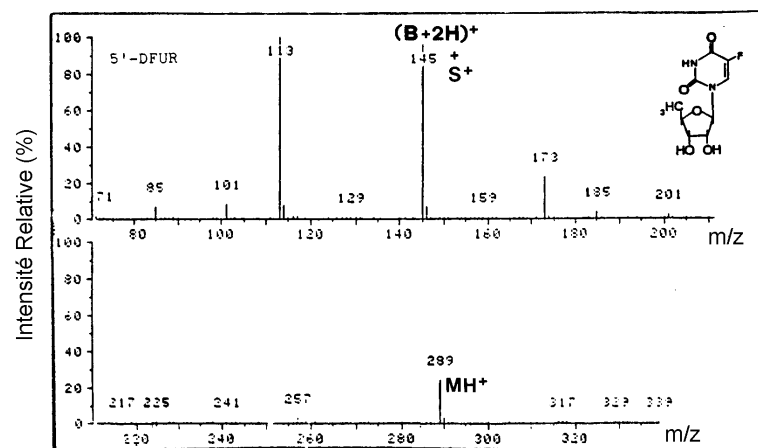
LE **PLUS SOUVENT** **RUPTURE HETEROLYTIQUE** DE LA LIAISON **EN α** AVEC PERTE D'UN GROUPEMENT FONCTIONNEL :



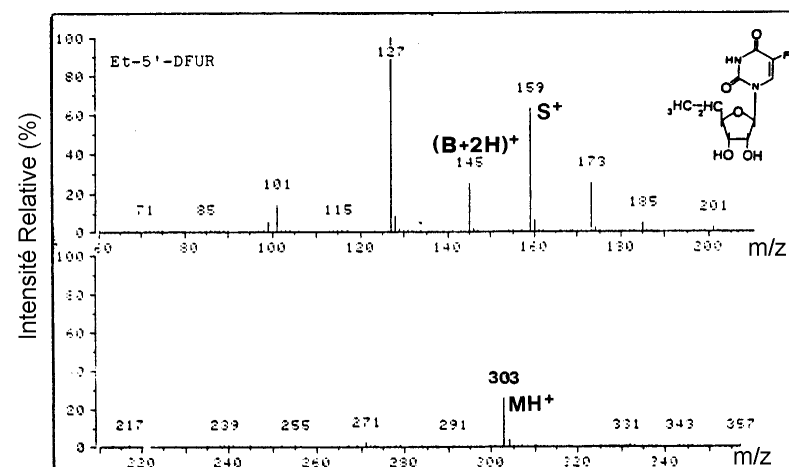
**-NUCLEOSIDES :**  
APRES DERIVATISATION (PERMETHYLATION)  
ON OBSERVE LES IONS SUIVANTS:



## NUCLEOSIDES APRES PERMETHYLATION 5'-DEOXY-5-FLUOROURIDINE



## ETHYL-5'-DEOXY-5-FLUOROURIDINE



## II- CL-SM

### PROBLEME :

- ELIMINER LA PHASE MOBILE TOUT EN GARDANT LA PLUS GRANDE QUANTITE POSSIBLE D'ECHANTILLON.

### PAS DE SYSTEME VRAIMENT GENERAL.

TECHNIQUE SOUVENT APPLIQUEE AUX PRODUITS DIFFICILES A ANALYSER "FRAGILES", NON VOLATILES, THERMOSENSIBLES.

## QUALITES D'UN COUPLAGE LC/MS

- LE BON FONCTIONNEMENT DE L'INTERFACE NE DOIT PAS DEPENDRE DES CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES.
- LES QUALITES CHROMATOGRAPHIQUES DOIVENT ETRE CONSERVEES.
- LIMITE DE TRANSMISSION DE L'ORDRE DU ng
- RENDEMENT (RAPPORT ENTRE LA QUANTITE ENTRANT DANS L'INTERFACE ET CELLE TRANSMISE AU SM DOIT-ETRE AU MOINS DE 30-50% ET NE PAS DEPENDRE DE LA NATURE DES SOLUTES ET DE LA PHASE MOBILE.
- L'INTERFACE NE DOIT PAS ENTRAINER DE DEGRADATIONS DES SOLUTES.

## COUPLAGES DIRECTS

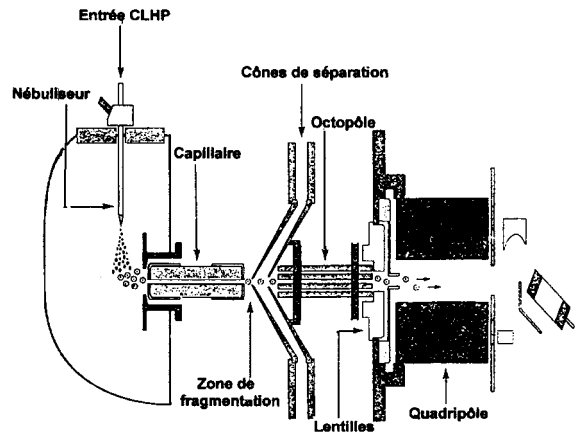
- LA PHASE MOBILE N'EST QUE PARTIELLEMENT ELIMINEE ET PENETRE DANS LE SM.
- DEBIT DE 5 A 50  $\mu\text{l}/\text{min}$ .
- NECESSITE DE TRAVAILLER AVEC DES COLONNES DE FAIBLE DI.
- LES DEBITS ELEVES IMPOSENT DE N'INTRODUIRE QU'UN TRES FAIBLE POURCENTAGE DE LA PHASE MOBILE ET DU SOLUTE.
- LES DIFFERENTS SYSTEMES REQUIERENT TOUS UNE NEBULISATION DE LA PHASE MOBILE AVANT SON ARRIVEE DANS LA SOURCE.

## INTERFACES UTILISEES

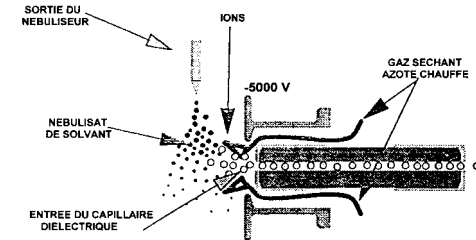
1-ELECTROSPRAY A PRESSION ATMOSPHERIQUE (API-ELECTROSPRAY)

2-IONISATION CHIMIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE (APCI)

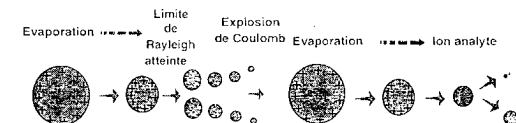
## ELECTROSPRAY A PRESSION ATMOSPHERIQUE (API-ELECTROSPRAY)



## ELECTROSPRAY :



## PRINCIPE :



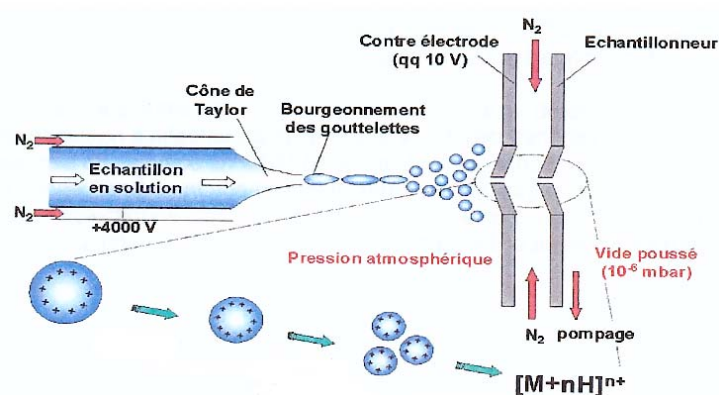


## ION SPRAY

SI DEBIT > A 500 ml/min. L'ELECTROSPRAY PRODUIT UN FLUX DE GROSSES GOUTTELETTES EN PLUS DU SPRAY SOUHAITE, CE QUI LE REND INSTABLE.

AMELIORATION : NEBULISEUR PNEUMATIQUE + D.D.P.

⇒ L'ION SPRAY



## UN SPECTRE DE MASSE ELECTROSPRAY

→ GENERALEMENT UN ENSEMBLE DE PICS CONSECUTIFS RESULTANT D'IONS MOLECULAIRES MULTIPLEMENT CHARGES PAR PROTONATION:  
 $(M + nH)^{n+}$

LA CHARGE DES IONS PEUT-ETRE ASSEZ FACILEMENT DETERMINEE EN SE BASANT SUR CES IONS MULTIPLEMENT CHARGES.

EXEMPLE:

SOIT UN ION DE CHARGE  $z_1$  ET DE RAPPORT MASSE/CHARGE =  $m_1$  QUI PROVIENT D'UN ION MOLECULAIRE M QUI A FIXE  $z_1$  PROTONS :

$$(1) \quad z_1 \times m_1 = M + z_1 \times m_p \quad m_p = \text{masse de l'hydrogène}$$

$$M = z_1(m_1 - m_p)$$

SI ON PREND UN ION SEPRE DU PRECEDENT PAR UNE CHARGE  $j$  DANS LE SENS DES MASSES CROISSANTES AVEC UNE MASSE  $m_2$  ET UNE CHARGE  $(z_1 - j)$  ON OBTIENT :

$$(2) \quad m_2(z_1 - j) = M + (z_1 - j) \times m_p$$

$$m_2 \times z_1 - m_2 \times j - m_p \times z_1 + m_p \times j = M$$

A PARTIR DE (1) ET (2) ON PEUT ECRIRE :

$$m_2 \times z_1 - m_2 \times j - m_p \times z_1 + m_p \times j = z_1 \times m_1 - z_1 \times m_p$$

$$m_2 \times z_1 - z_1 \times m_1 = m_2 \times j - m_p \times j$$

$$\Rightarrow \boxed{z_1 = \frac{j(m_2 - m_p)}{(m_2 - m_1)}}$$

EN MODE IONS NEGATIFS ON OBTIENT UN ENSEMBLE DE PICS CONSECUTIFS RESULTANT D'IONS MOLECULAIRES MULTIPLEMENT CHARGES PAR DEPROTONATION:

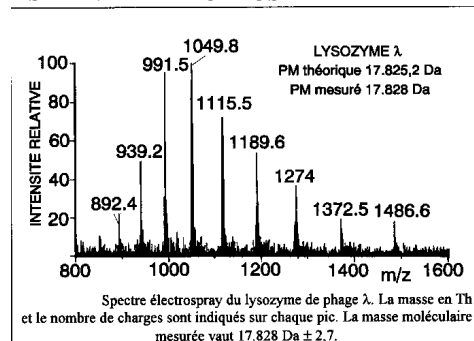
$$(M - nH)^{n-}$$

EN UTILISANT LE MÊME RAISONNEMENT QUE PRECEDEMENT ON OBTIENT :

$$\Rightarrow \boxed{z_1 = \frac{j(m_2 + m_p)}{(m_2 - m_1)}}$$

### EXEMPLE :

#### SM EN API-ELECTROSPRAY



EN PRENANT LES PICS  $m/z$ : 991,5 ( $m_1$ ) ET  $m/z$ : 1486,6 ( $m_2$ ) -(DIFFERENCE DE CHARGE  $j=6$ ) ON OBTIENT PAR EXEMPLE :

$$z_1 = \frac{6(14866 - 1,0073)}{(14866 - 991,5)} = \frac{89135562}{4951} = 18,0035$$

DONC  $z_1 = 18$ .

AVEC  $m_1 = 991,5$  :

$$M = 18(991,5 - 1,0073) = 17828,86 \text{ Da}$$

### ELECTROSPRAY AVEC DES MOLECULES DE FAIBLE P.M.

DANS LE PLASMA D'IONS LES MOLECULES POLAIRES PEUVENT FORMER DES "ADDUITS".

OUTRE LA PRESENCE D'UN ION PSEUDO MOLECULAIRE  $[M+H]^+$  OU  $[M-H]^-$  ON PEUT OBSERVER SELON LES CONSTITUANTS DE LA PHASE MOBILE LES IONS  $MK^+$ ,  $MNa^+$ ,  $MNH_4^+$ .

L'AJOUT, DANS LA PHASE MOBILE, D'ACIDE ACETIQUE OU DE SELS D'AMMONIUM FAVORISE, EN GENERAL, LA FORMATION DES IONS  $[M+H]^+$  ET  $[M+NH_4]^+$ .

L'ADDITION EN FAIBLE CONCENTRATION D'IONS METALLIQUES EST UTILISEE POUR AUGMENTER LA CATIONISATION.

L'AJOUT DE CES IONS PERMET D'APPLIQUER LA TECHNIQUE D'ELECTROSPRAY A DES MOLECULES PEU IONISABLES.

### ELECTROSPRAY AVEC DES MOLECULES DE FAIBLE P.M.

#### IONS POSITIFS

$[M+H]^+$ ,  $[M+NH_4]^+$ ,  $[M+K]^+$ ,  $[M+Na]^+$ ,  $[2M+H]^+$

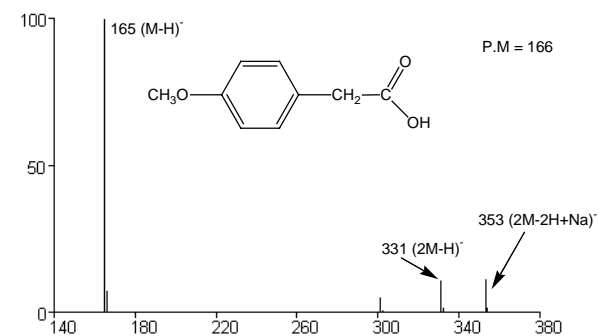
#### IONS NEGATIFS

$[M-H]^-$ ,  $[M+HCOO]^-$ ,  $[(M-H)+Na]^-$ ,  $[(2M-2H)+Na]^-$

### ELECTROSPRAY AVEC DES MOLECULES DE FAIBLE P.M.

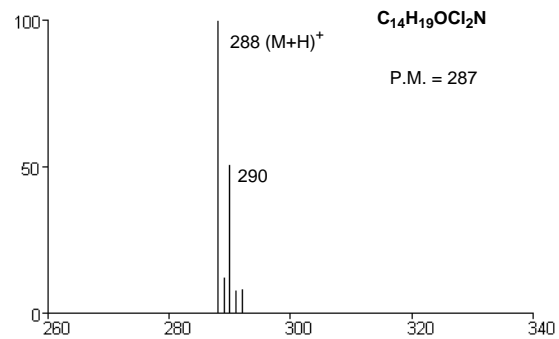
#### EXEMPLES:

#### IONS NEGATIFS



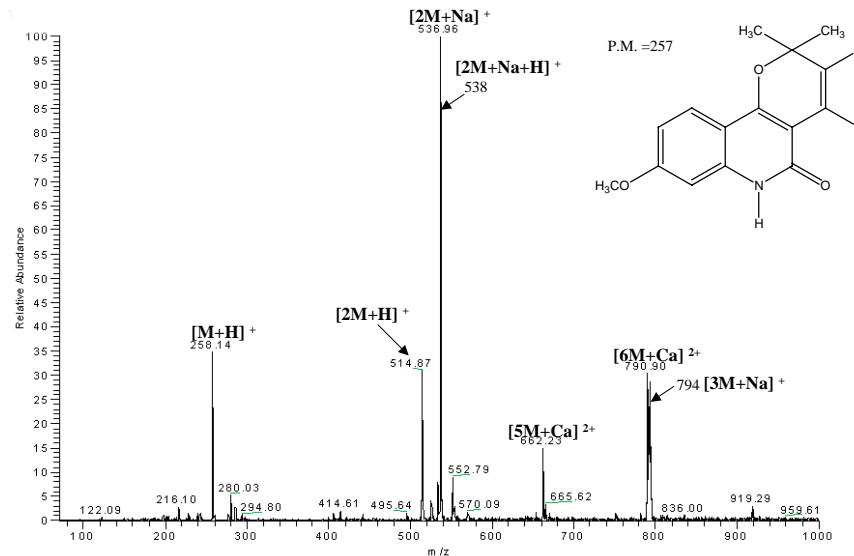
**ELECTROSPRAY AVEC DES MOLECULES DE FAIBLE P.M.**

**IONS POSITIFS**



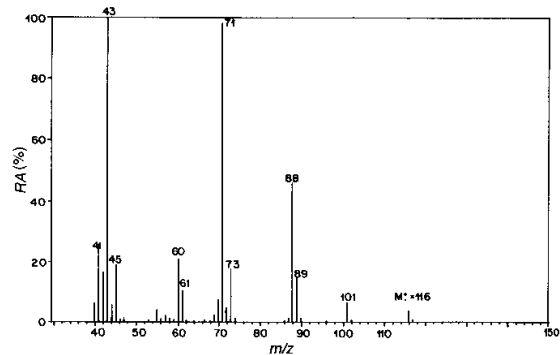
**EXEMPLE : mode positif**

INJECTION DIRECTE : 1ul/min. ; SOLVANT : CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (50v/50v)



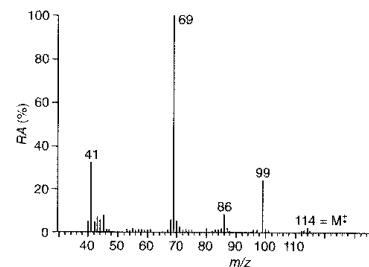
**ESTER**

EXO : ETHYL BUTANOATE



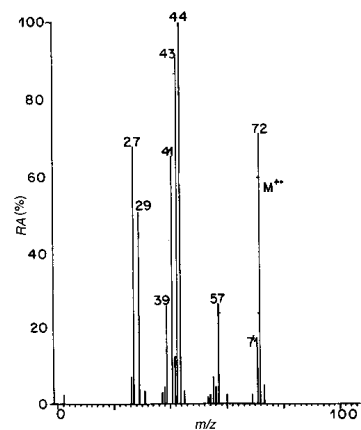
**ESTER**

EXO:



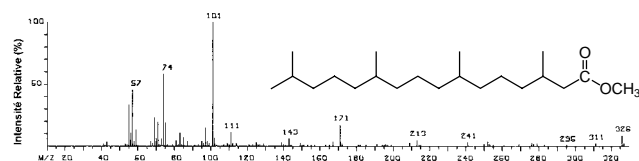
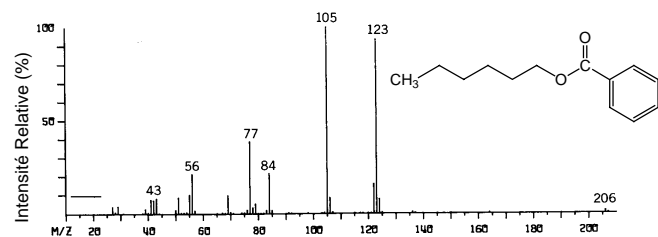
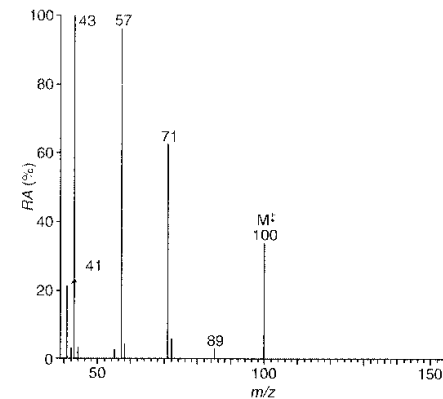
## ALDEHYDE

EXO : BUTANAL



## CETONE

EXO :



## PARITE EN MASSE

EN GENERAL LES MOLECULES ORGANIQUES SONT CONSTITUEES DE **C, H, N, O, S, P ET D'HALOGENES.**

PARTICULARITE : **REGLE DE L'AZOTE**

**LA MASSE MOLECULAIRE SERA TOUJOURS PAIRE SI LE NOMBRE DE N EST PAIR OU NUL :**

CAR N A UNE **PARITE DIFFERENTE** DE MASSE ATOMIQUE ET D'ELECTRONS DE VALENCE.

EXEMPLE :

ATOME	MASSE ATOMIQUE	ELECTRONS PERIFERIQUES
-------	----------------	------------------------

C.....	12.....	4
O.....	16.....	6
Cl.....	35.....	7
P.....	31.....	5
N.....	14.....	5
.....	.....	.....

