

**Exercices**  
**CAN 400 Analyse instrumentale**

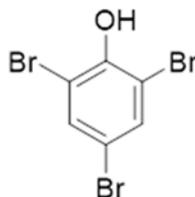
**Spectrométrie de masse (partie I)**

1. Dessiner le spectre de masse de l'ion  $\text{BrCl}^+$

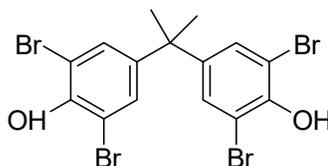
**Abondance des isotopes**

| Classification     | Atomic symbol | Atomic number<br>Z | Mass number<br>A | Isotopic composition | Isotopic mass [u]      | Relative atomic mass<br>[u] |
|--------------------|---------------|--------------------|------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------|
| (X) <sup>a</sup>   | H             | 1                  | 1                | 100                  | 1.007825               | 1.00795                     |
|                    |               |                    | 2                | 0.0115               | 2.014101               |                             |
| X+1                | C             | 6                  | 12               | 100                  | 12.000000 <sup>b</sup> | 12.0108                     |
|                    |               |                    | 13               | 1.1                  | 13.003355              |                             |
| (X+2) <sup>a</sup> | O             | 8                  | 16               | 100                  | 15.994915              | 15.9994                     |
|                    |               |                    | 17               | 0.038                | 16.999132              |                             |
|                    |               |                    | 18               | 0.205                | 17.999116              |                             |
| X+2                | Cl            | 17                 | 35               | 100                  | 34.968853              | 35.4528                     |
|                    |               |                    | 37               | 31.96                | 36.965903              |                             |
| X+2                | Br            | 35                 | 79               | 100                  | 78.918338              | 79.904                      |
|                    |               |                    | 81               | 97.28                | 80.916291              |                             |

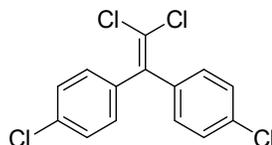
2. Dessiner le spectre de masse, obtenu par ESI dans le mode négatif, du 2,4,6-tribromophénol. Masse du proton = 1.007276 u



3. Dessiner le spectre de masse de l'ion  $[\text{M}-\text{H}]^-$  du tetrabromobisphénol A (additif ignifuge) obtenu par ESI-.



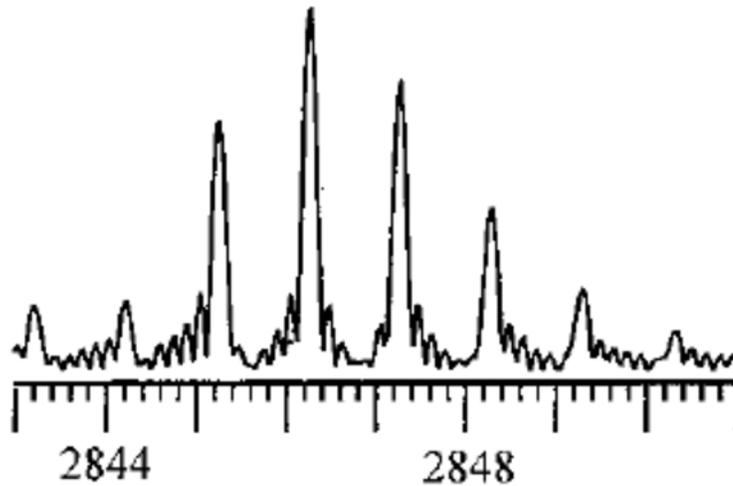
4. Dessiner le spectre de masse de l'ion  $\text{M}^{++}$  du dichlorodiphényldichloroéthylène (produit de dégradation de l'insecticide DDT) obtenu par EI.



5. À l'aide du spectre de masse du peptide melittin obtenu par MALDI avec un MS de haute résolution :

**Exercices**  
**CAN 400 Analyse instrumentale**

- a. Mesurer la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense du spectre de masse ci-dessous et calculer la résolution du spectromètre de masse.
- b. D'après le résultat obtenu, peut-on distinguer un pic à  $m/z$  10 000 d'un autre à  $m/z$  10 001 avec la résolution calculée en 5a?



6. Quelle résolution minimale est nécessaire pour séparer l'ion monoisotopique  $[M+H]^+$  du clenpentérol ( $C_{13}H_{20}Cl_2N_2O$ ,  $m/z_{théo}$  291.1025) de celui du triméthoprime ( $C_{14}H_{18}N_4O_3$ ,  $m/z_{théo}$  291.1452)?
7. Quelle est l'exactitude sur la masse (en mDa) de la mesure du  $m/z$  du clenpentérol si la valeur expérimentale est  $m/z$  291.1035? Et en ppm? (Utiliser la valeur théorique du clenpentérol donnée à l'exercice #6)

**Spectrométrie de masse (partie II)**

8. Expliquer les différences entre les spectres de masse obtenus par EI du  $CHBr_3$  et  $C_{60}$  (consulter les notes des cours pour la partie II : sources d'ionisation)
9. Pour une source d'électronébulisation :
  - a. Calculer le champ électrique généré par un voltage de 2 kV appliqué entre un capillaire de rayon de 0.2 mm et la contre-électrode (située à l'entrée du spectromètre de masse), placés à une distance de 2 cm.

$$E_c = \frac{2V_c}{r_c \ln\left(\frac{4d}{r_c}\right)}$$

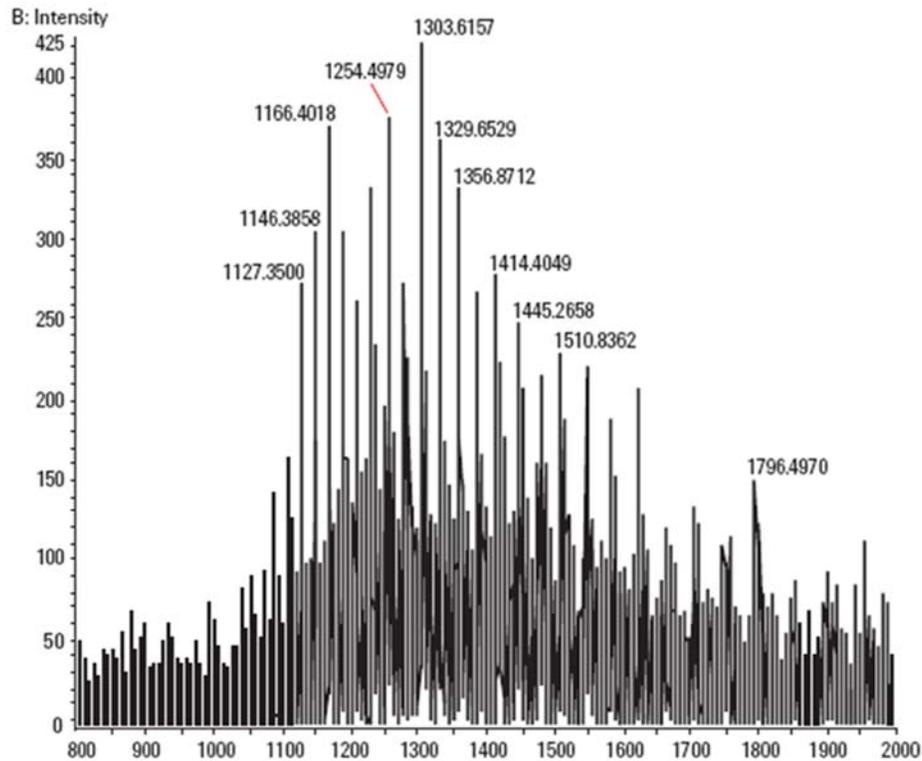
- b. Comparer le voltage minimal d'émission des gouttelettes pour l'eau ( $\gamma=0.073 \text{ Nm}^{-2}$ ) et le méthanol ( $\gamma=0.0226 \text{ Nm}^{-2}$ ) pour le montage décrit à la question #9.

$$V_{min} = 2 \times 10^5 \ln\left(\frac{4d}{r_c}\right) \sqrt{\gamma r_c}$$

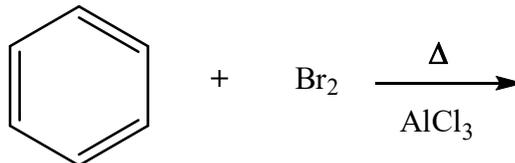
**Exercices**  
**CAN 400 Analyse instrumentale**

c. Que pouvez-vous conclure du résultat obtenu en b.?

10. Identifier les pics observés dans le spectre de masse de l'azithromycine ( $m/z$  375.3531,  $m/z$  749.5188 et  $m/z$  771.4997, voir diapositives du cours) et expliquer leur formation.
11. Expliquer la différence entre les spectres de masse du triméthoprime obtenus par ESI et EI (voir diapositives du cours pour la partie II : sources d'ionisation).
12. Déterminer la masse moléculaire de l'albumine de sérum bovin en utilisant son spectre de masse obtenu par ESI.  $m_{H^+}$ : masse du proton=1.00728 Da  $\approx$ 1 Da.



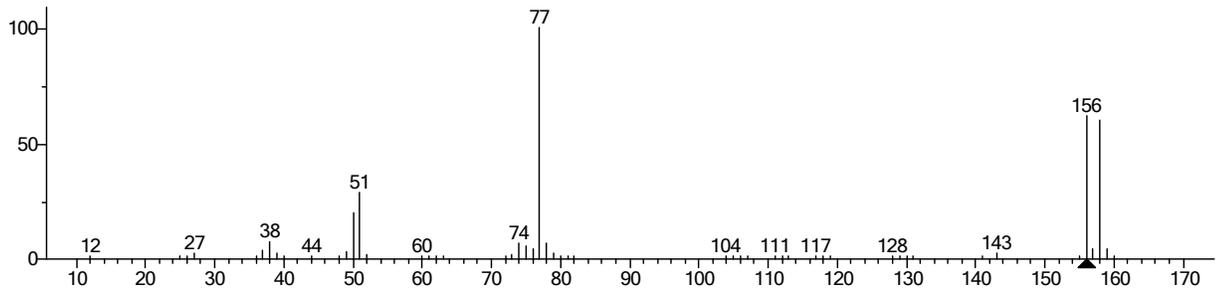
13. Vous faites un suivi de la réaction de substitution électrophile aromatique suivante par GC-MS :



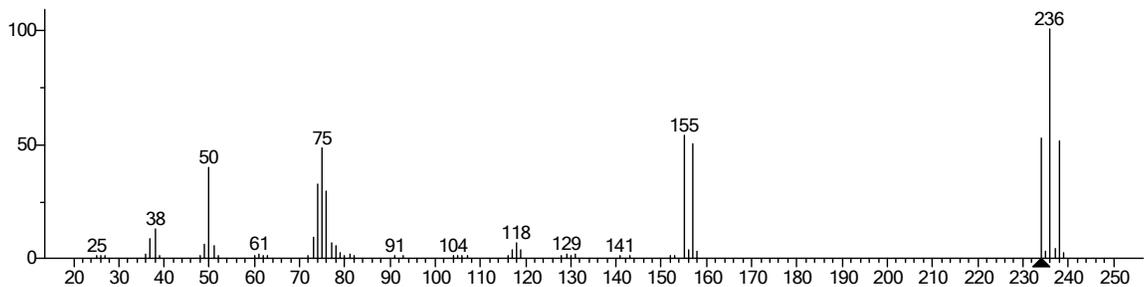
Dans le spectre de masse du mélange après la réaction vous observez deux pics chromatographiques avec les spectres de masse suivants :

**Exercices**  
**CAN 400 Analyse instrumentale**

**Pic #1**



**Pic #2**



Vous constatez que le pic #1 a un signal plus élevé que le pic #2. Quel composé est le produit majoritaire de la réaction? Expliquez

14. Quelle est la source d'ions dans un ICP-MS ? Expliquer.
15. Identifier les ions susceptibles de causer une interférence spectrale dans un ICP-MS pour l'analyse des éléments suivants en supposant que l'instrument peut séparer des  $m/z$  d'une différence de  $\pm 0.5$  Da :

| Analytes  | Ions potentiellement présents dans le système   |
|---|---|
| $^{75}\text{As}$ , $^{114}\text{Cd}$ , $^{98}\text{Mo}$ , $^{208}\text{Pb}$ , $^{51}\text{V}$ | $^{41}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ , $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$ ,<br>$^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$ , $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$ ,<br>$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^+$ , $^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2^+$ ,<br>$^{37}\text{Cl}^+$ , $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$ , $^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ , $^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+$ ,<br>$^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , |

**Exercices**  
**CAN 400 Analyse instrumentale**

**Spectrométrie de masse (partie III)**

16. Calculer la vitesse de l'ion moléculaire de  $C_{60}^+$  ( $m/z$  720) dans un TOF en sachant que la vitesse d'accélération est de 19.5 kV et la distance d'envol est de 1m.

$$t = \frac{s}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{q}}$$

17. Expliquer le rôle du réflectron dans un TOF.
18. En quoi consiste l'accélération orthogonale dans un TOF?
19. Parmi les ions  $m/z$  51,  $m/z$  102 et  $m/z$  199, lesquels seront transmis par le quadripôle de  $r_0 = 0.26$  cm fonctionnant avec les conditions suivantes :  $U = 166$  V,  $V = 993$  V,  $\omega = 14.2 \times 10^6$  rad  $s^{-1}$ .
- a. Quels ions seraient transmis si l'on utilise les mêmes paramètres sauf  $U = 0$  V et  $V = 300$  V?

$$a_x = -a_y = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2} \quad q_x = -q_y = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2}$$

20. À l'aide du diagramme de stabilité, expliquer comment on fait un balayage des ions dans un quadripôle.
21. Quelle est l'avantage d'un Orbitrap par rapport à un TOF?
22. Comment peut-on obtenir un spectre de balayage des ions produits dans un QqQ?
23. Quel analyseur de masse parmi, ceux vus en classe, est plus adéquat pour déterminer la formule moléculaire d'un composé à partir de sa masse?
24. Pourquoi a-t-on besoin des systèmes de vide dans les spectromètres de masse?
25. Pourquoi le QqQ est le spectromètre de masse plus utilisé pour la quantification de faibles concentrations des composés?
26. Expliquer le fonctionnement des détecteurs suivants :
- a. SEM
- b. MCP