

Le thermospray

Principe

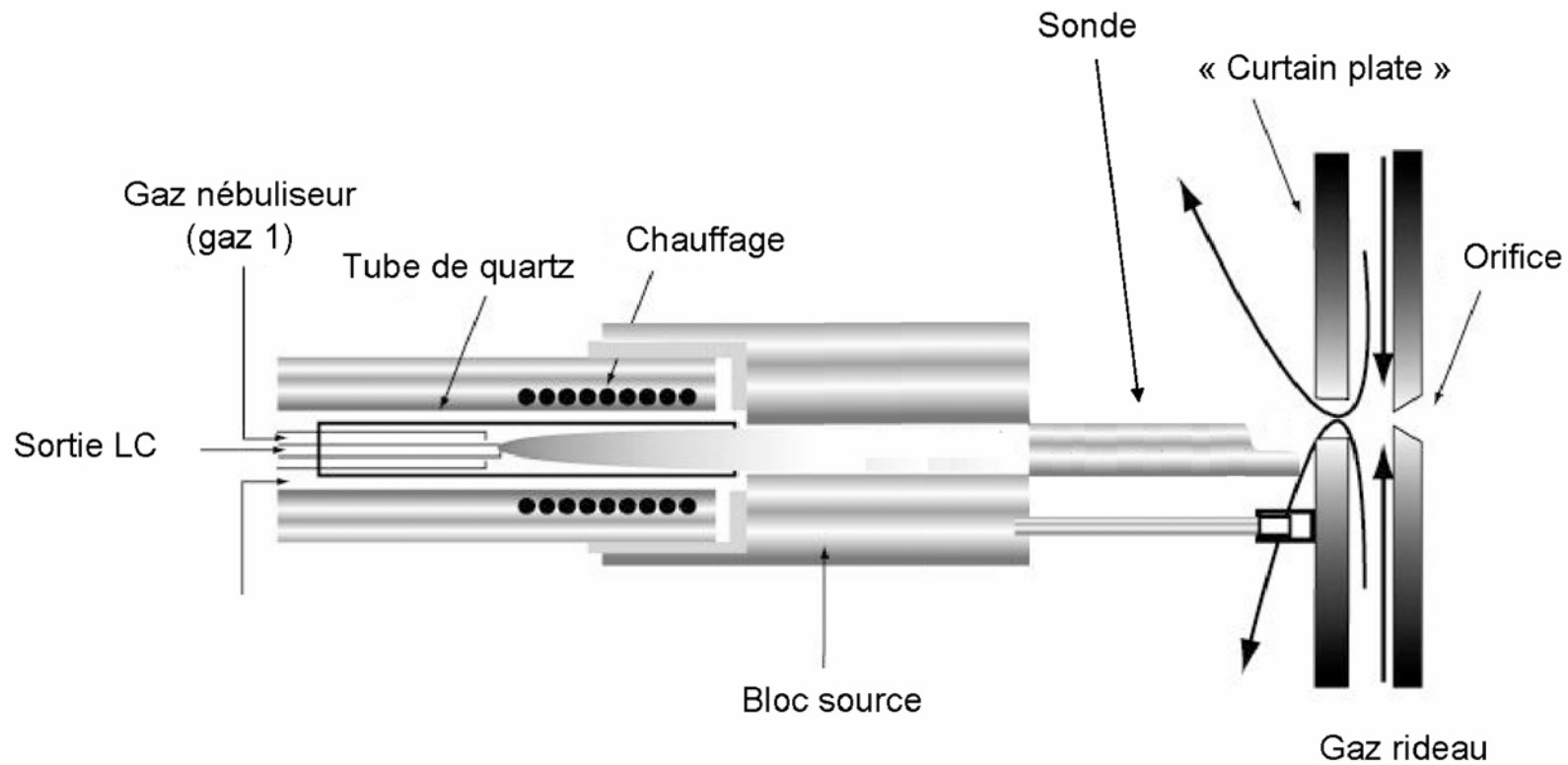
Caractéristiques

Applications

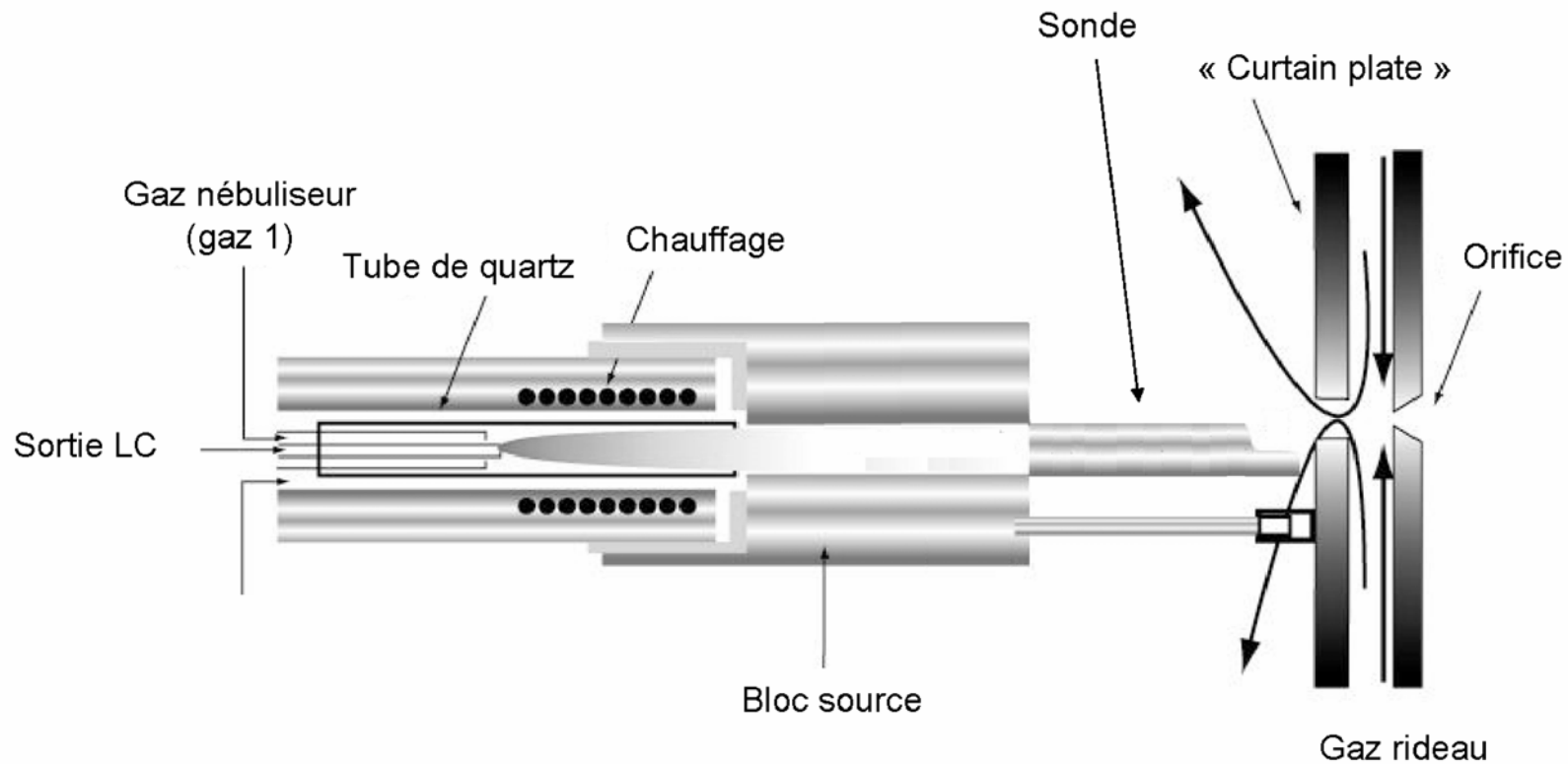
Alexandre Giuliani

DISCO / Cepia

SOLEIL / INRA

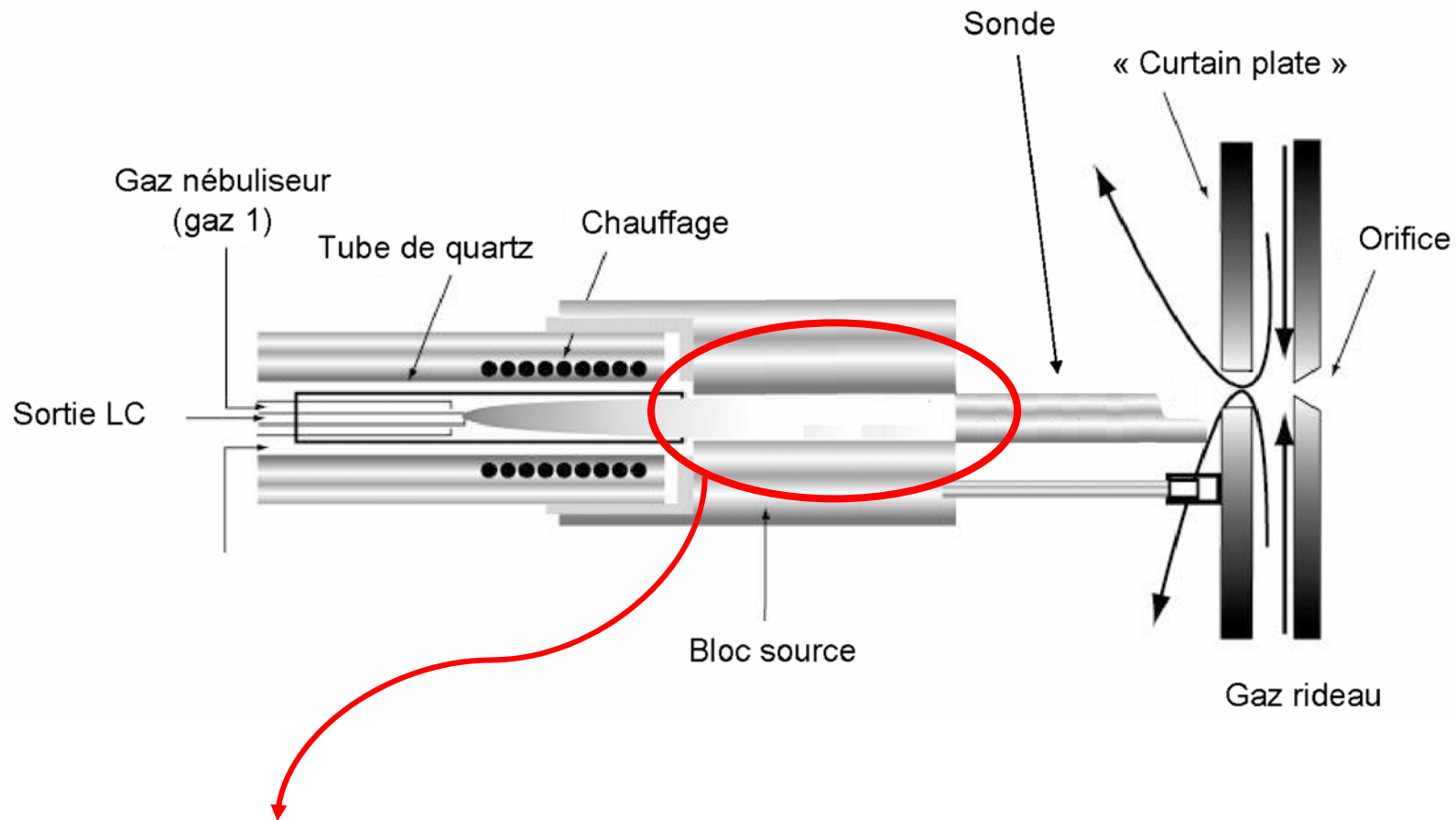


- Source d'ion à pression atmosphérique pour la spectrométrie de masse
- Société Applied Biosystems / Sciex
- Base pour les sources d'ionisation chimique et de photoionisation



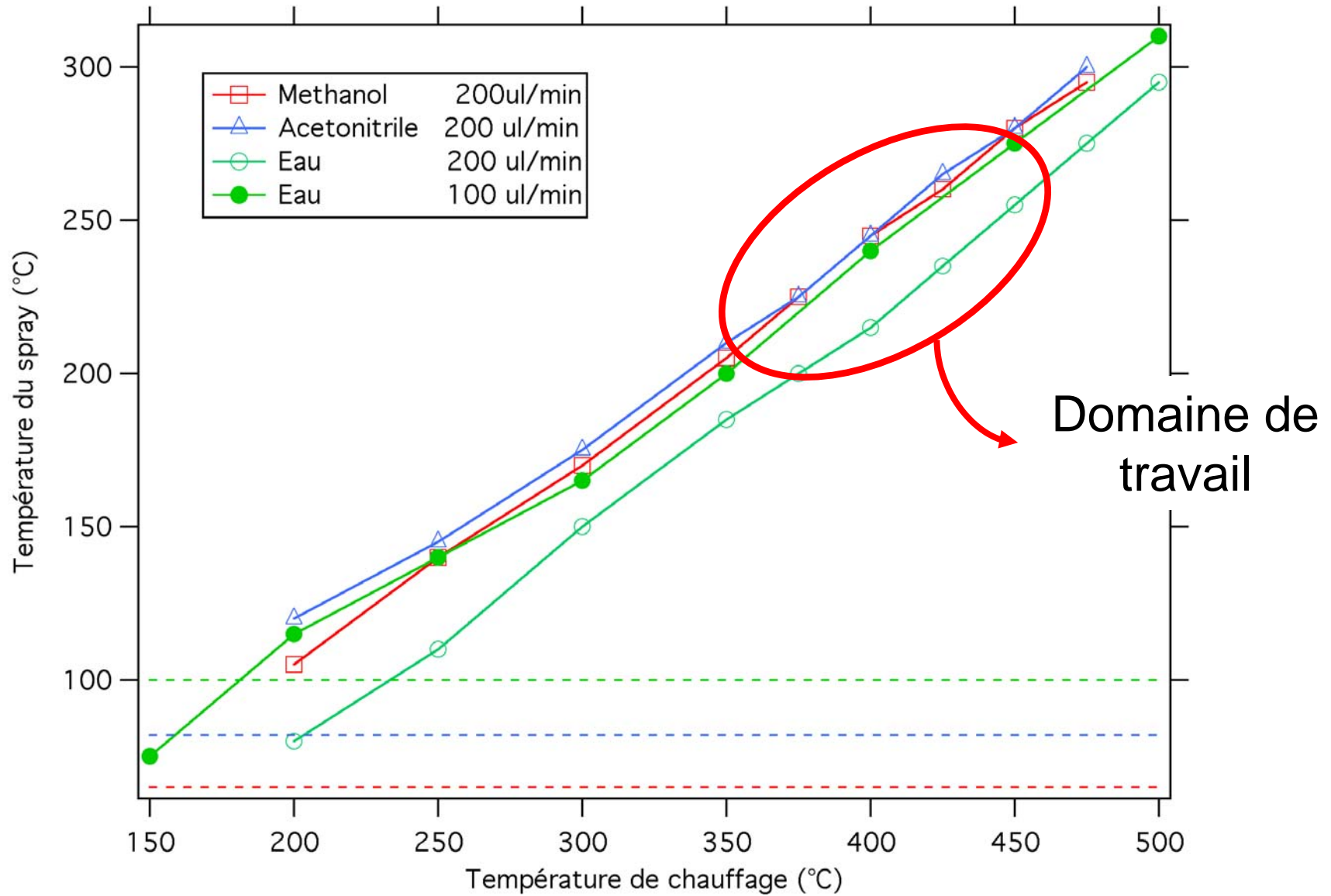
paramètres

- Débits : de 100 μ l/min à 1ml/min
- Débits de gaz: Gaz1 = 25 l/min
- Température: de 150°C à 500°C (max)
- Potentiel d'extraction: 100 à 1000 V



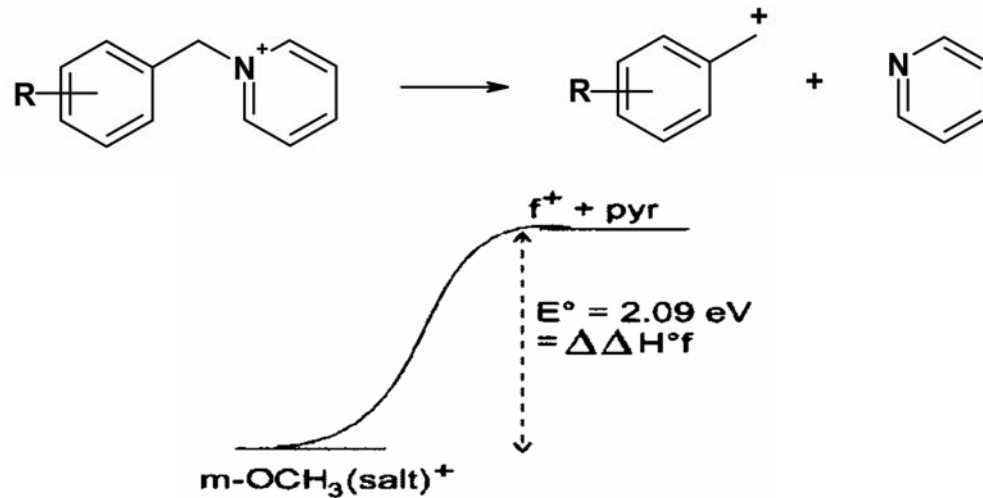
- Etat physique mal défini : brouillard ou phase vapeur
- Milieu dense (pression atmosphérique)
- Solvatation des espèces ?

Relation entre la T. de chauffage et la T. du spray



Effet de la température

Les sels de benzylpyridinium ou
« thermomètres chimiques »

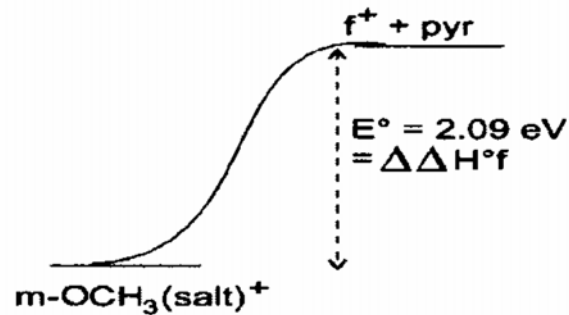
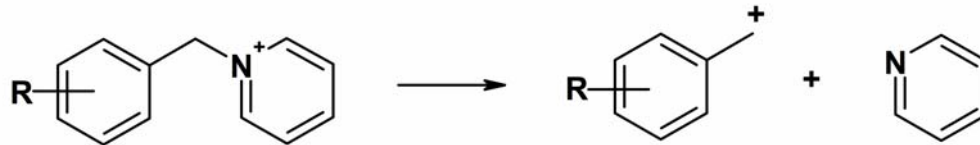


$$SY = I_{\text{Parent}} / (I_{\text{Parent}} + I_{\text{Fragment}})$$

Taux d'ions moléculaires qui ne possèdent pas assez d'énergie interne pour passer la barrière de dissociation E_0 pendant la constante de temps de l'expérience.

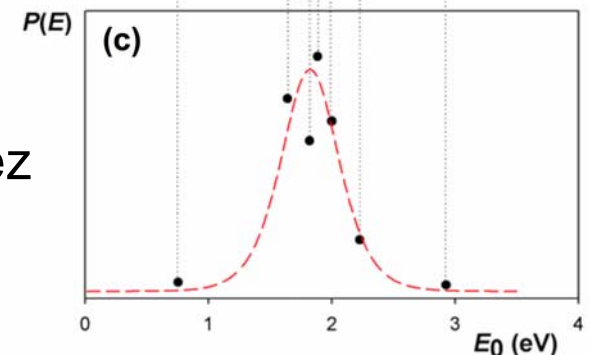
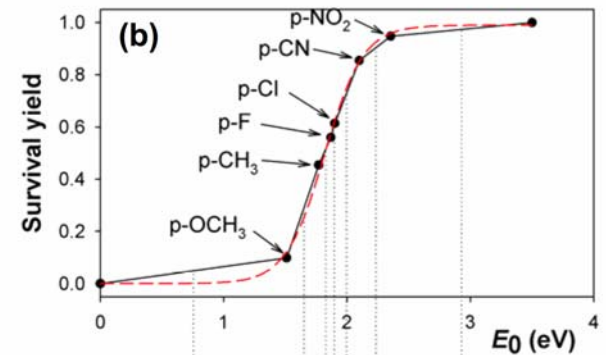
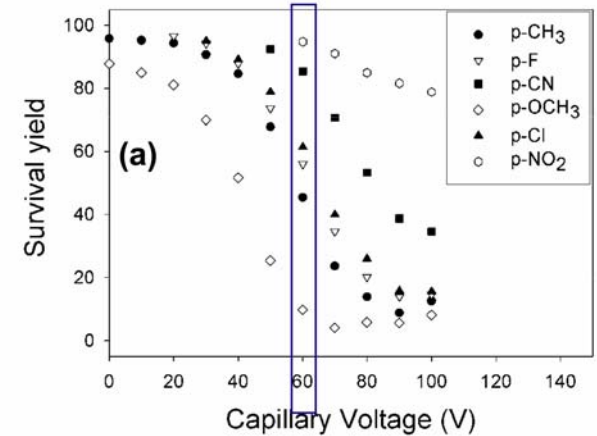
Effet de la température

Les sels de benzylpyridinium ou
« thermomètres chimiques »

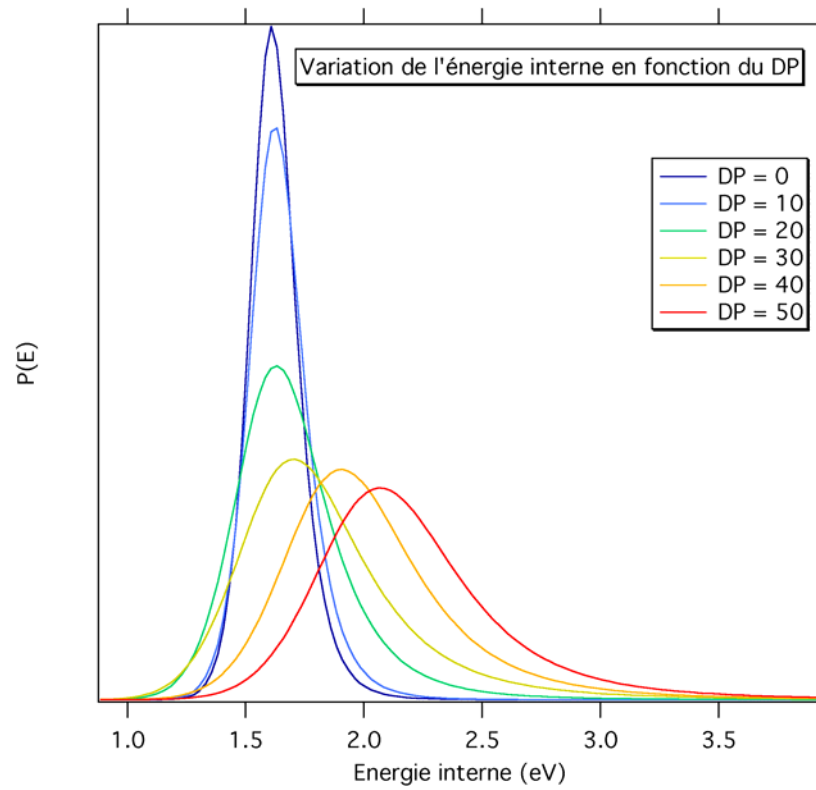


$$SY = I_{\text{Parent}} / (I_{\text{Parent}} + I_{\text{Fragment}})$$

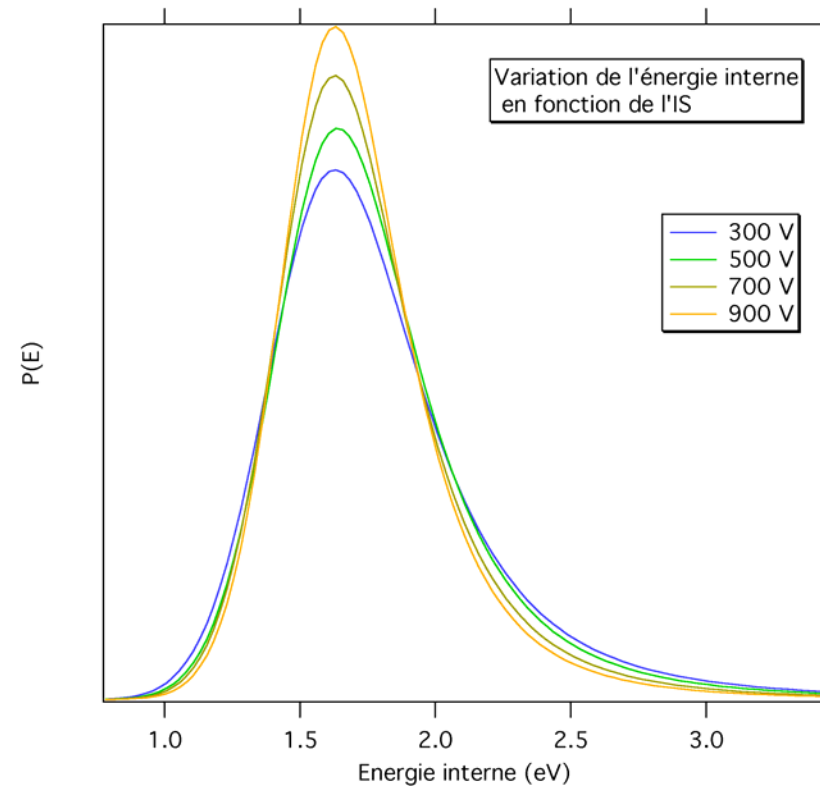
Taux d'ions moléculaires qui ne possèdent pas assez d'énergie interne pour passer la barrière de dissociation E_0 pendant la constante de temps de l'expérience.



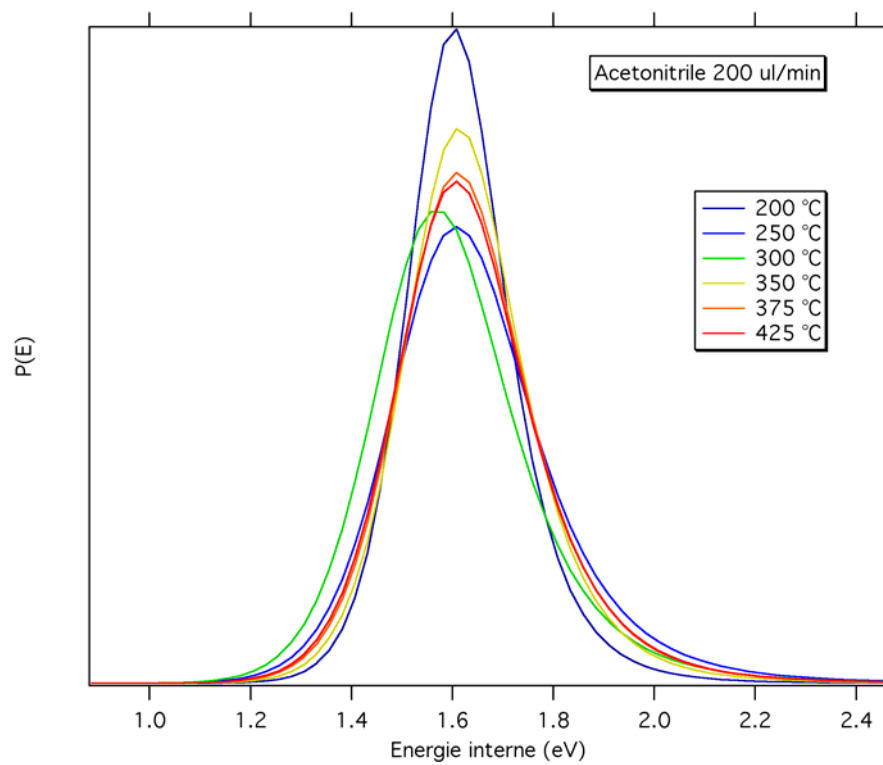
Tension de cône



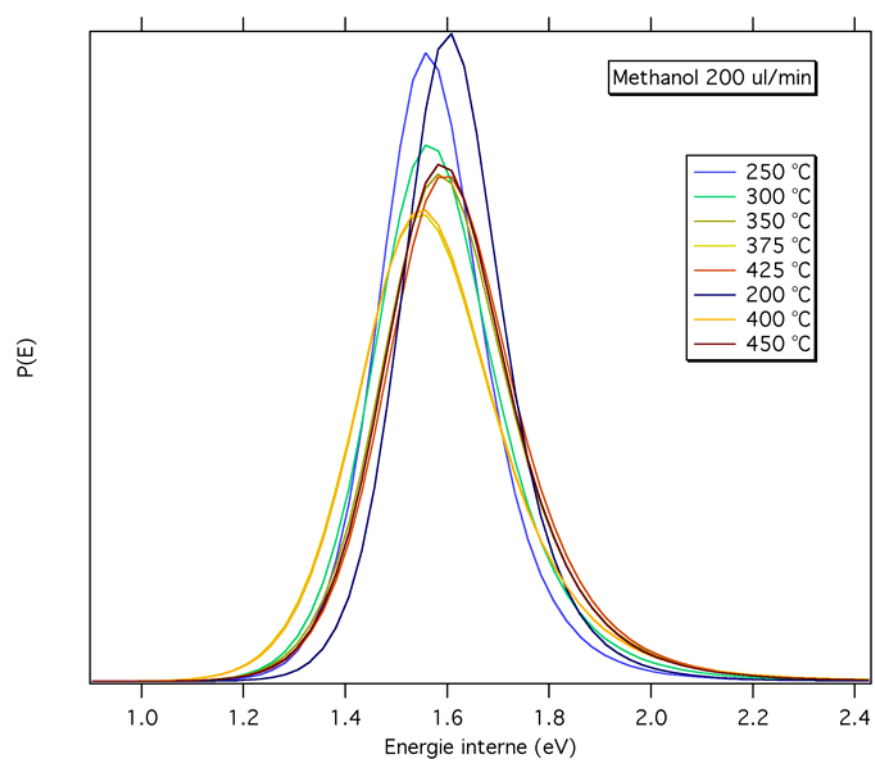
Potentiel d'extraction



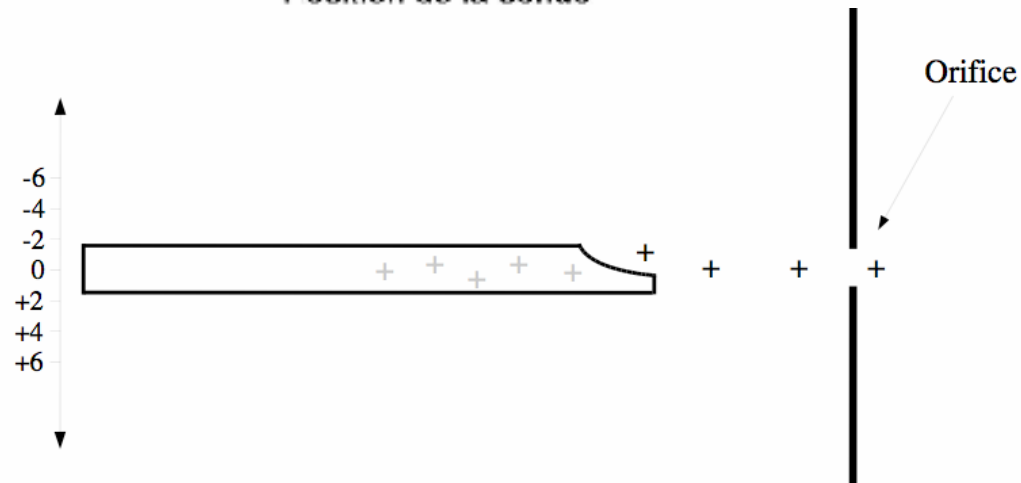
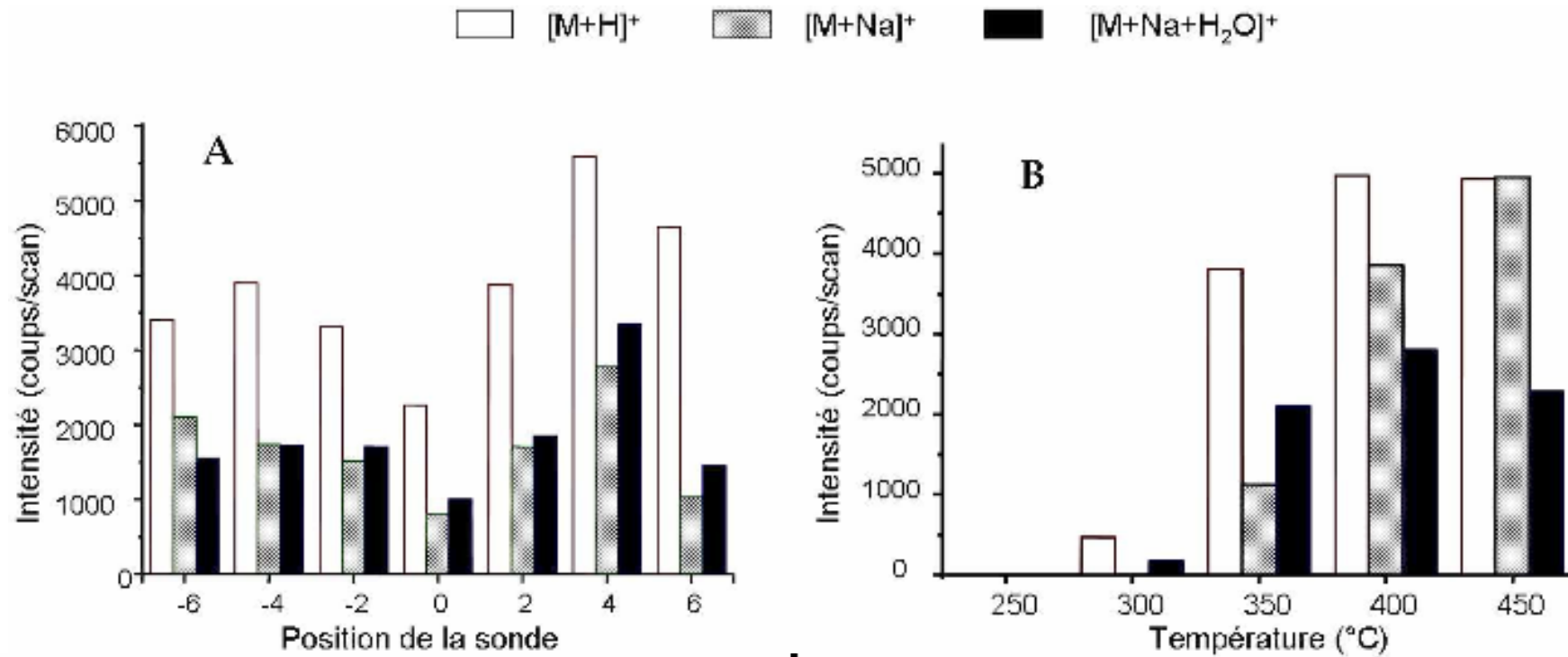
Acetonitrile



Methanol



Peptide YPLG H2O / MeOH (50:50)



Conclusion

Pas d'effet sur l'énergie interne

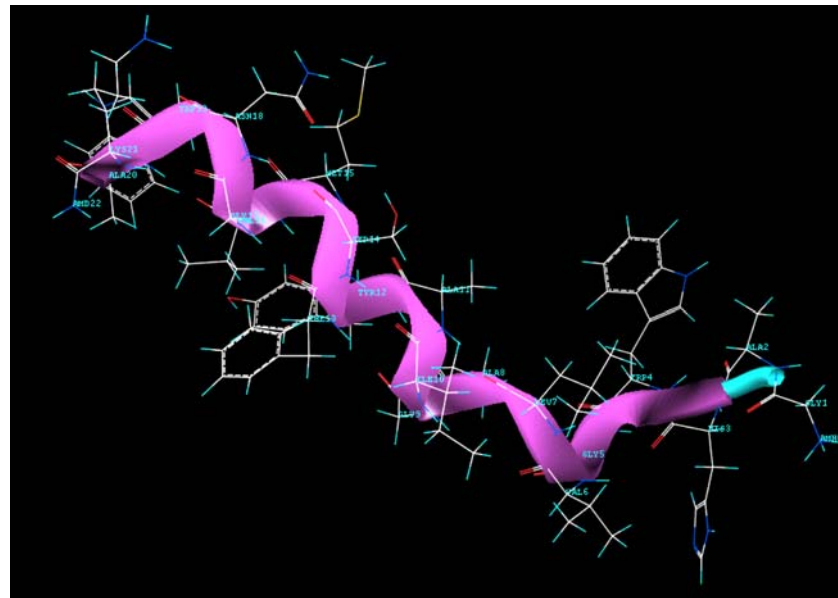
- du potentiel d'extraction
- de la température du spray
- du débit de solvant

⇒ Protection du solvant

Peptides

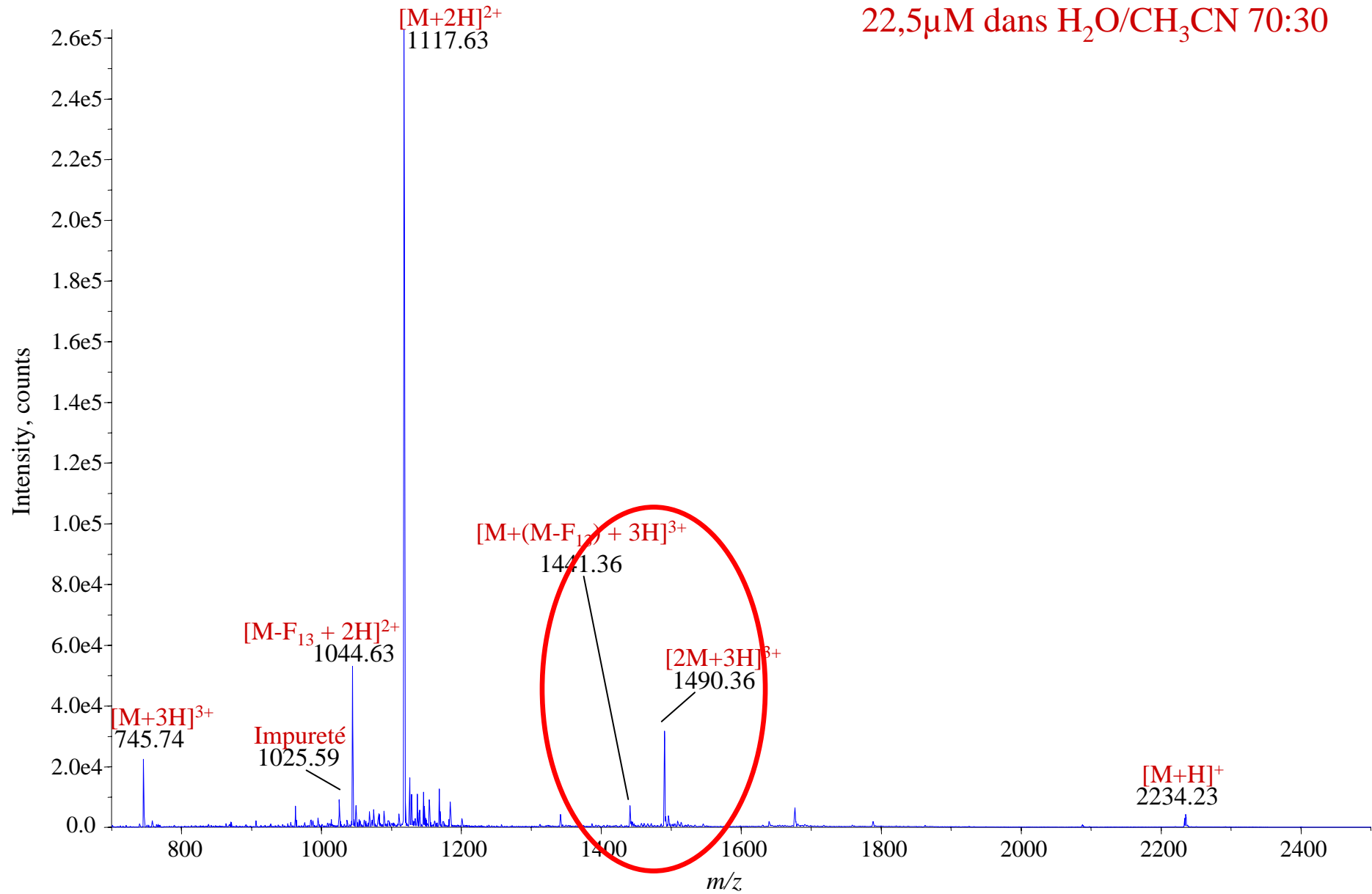
Comparaison avec l'electrospray (ESI)

GAHWGVLAGIAYF**SMVGNWAK**-NH₂



Spectre de masse ESI d'un peptide

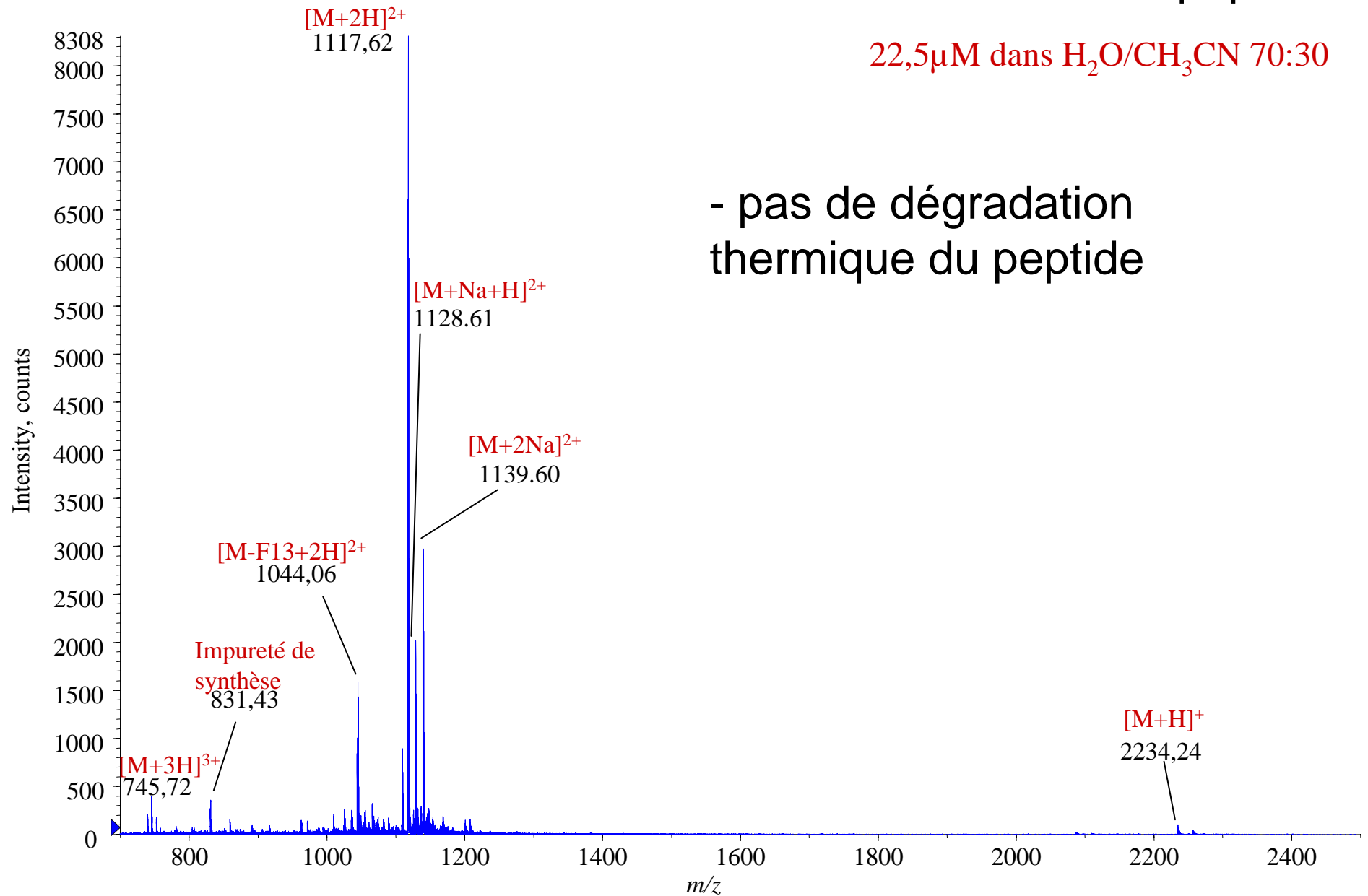
22,5 μ M dans H₂O/CH₃CN 70:30



Spectre de masse Thermospray du même peptide

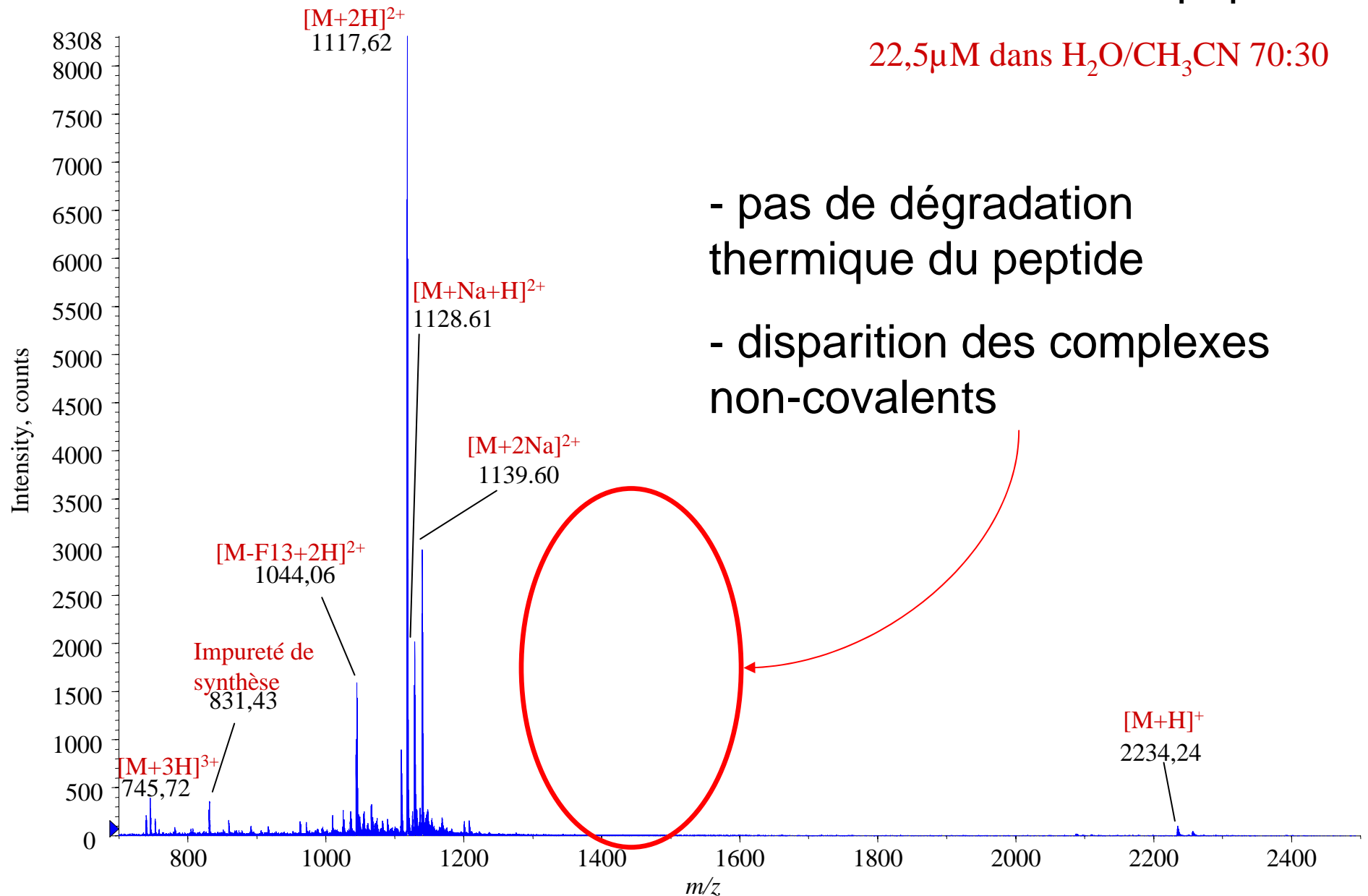
22,5 μ M dans H₂O/CH₃CN 70:30

- pas de dégradation thermique du peptide



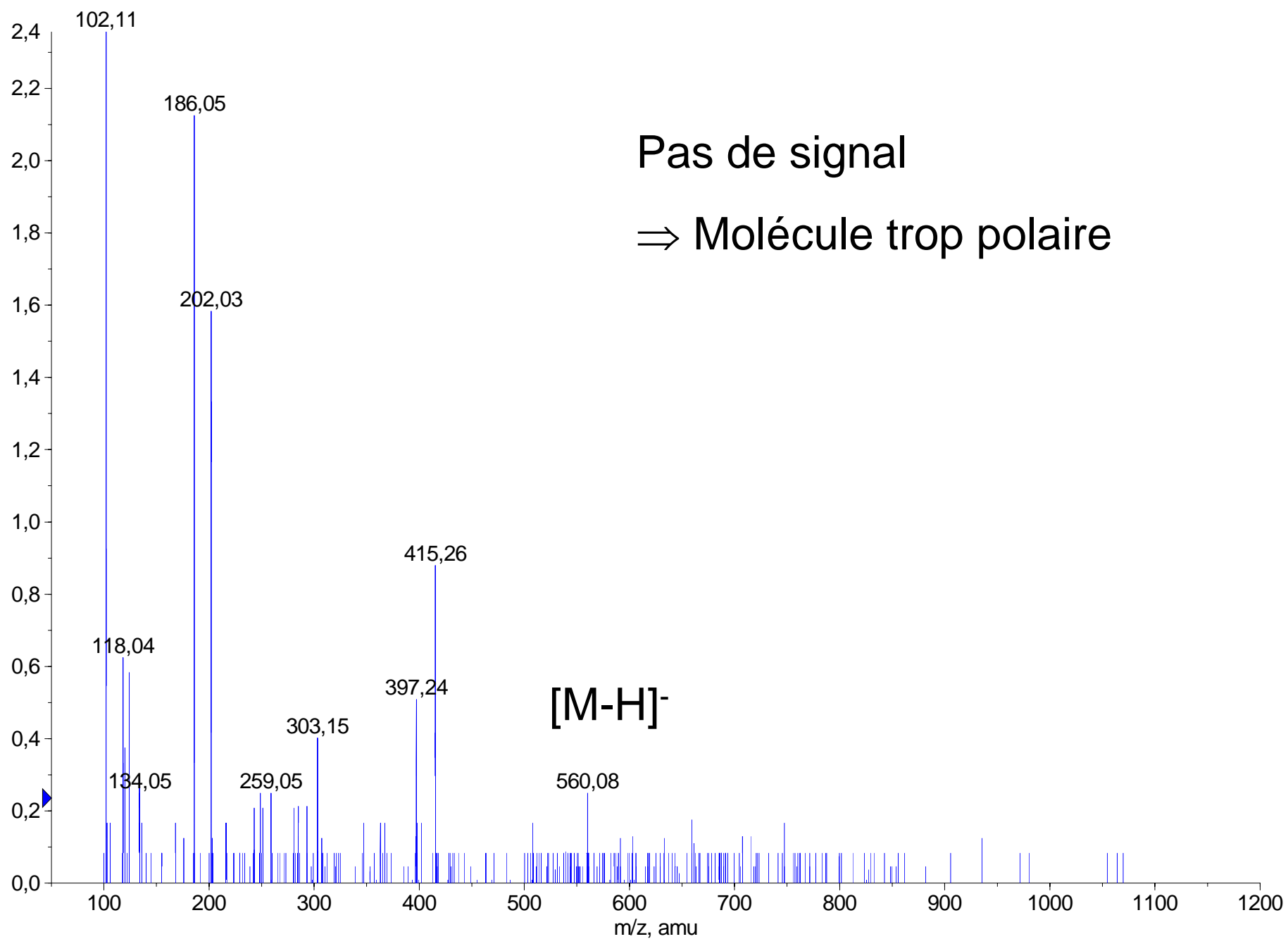
Spectre de masse Thermospray du même peptide

22,5 μ M dans H₂O/CH₃CN 70:30



Oligonucléotides

dCT



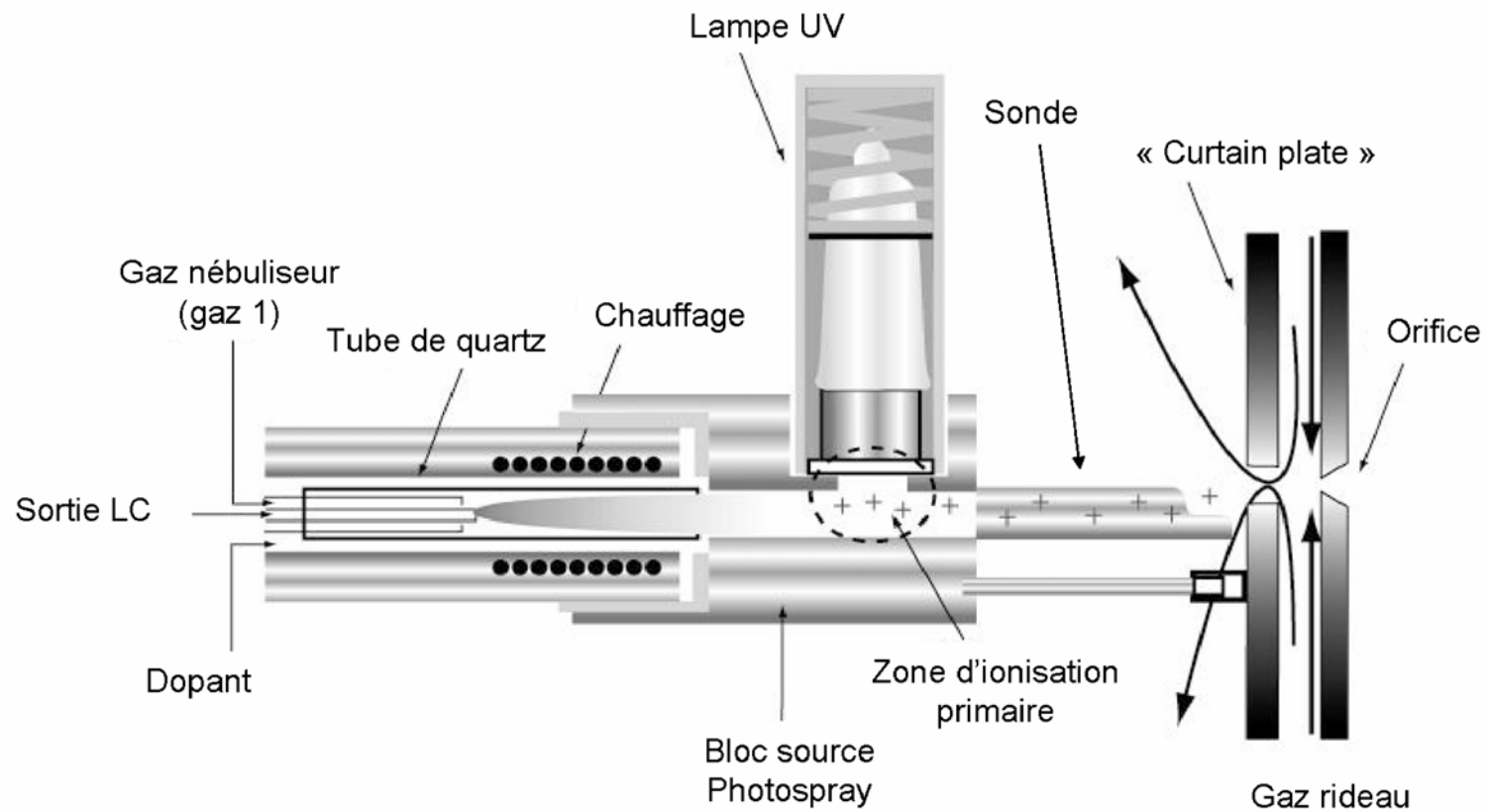
Pas de signal

⇒ Molécule trop polaire

[M-H]⁻

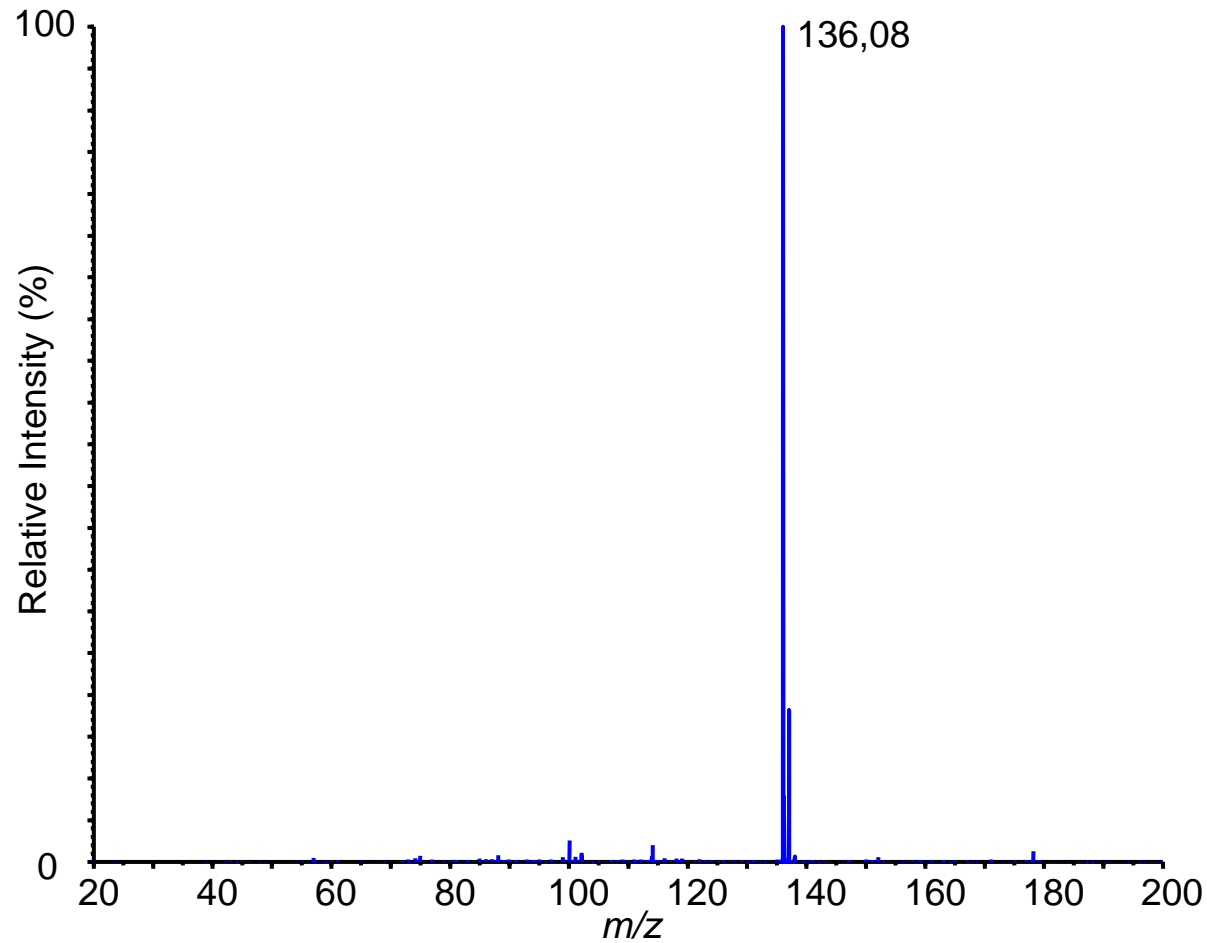
Applications

Source pour la photoionisation



Photoionisation de l'adénine

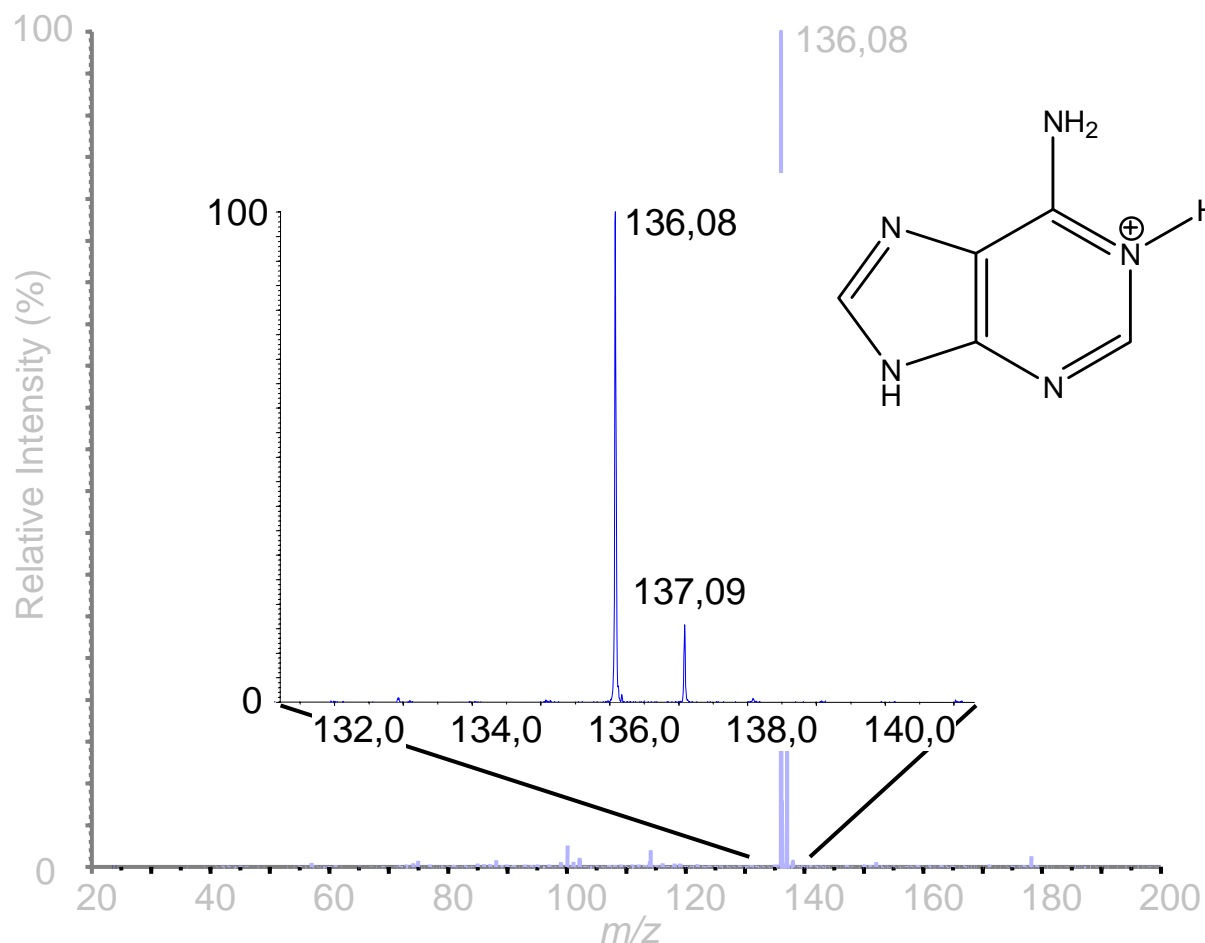
H₂O solution 10⁻⁴ M



→ Pas de fragmentation à 10 eV

Photoionisation de l'adenine

H₂O solution 10⁻⁴ M



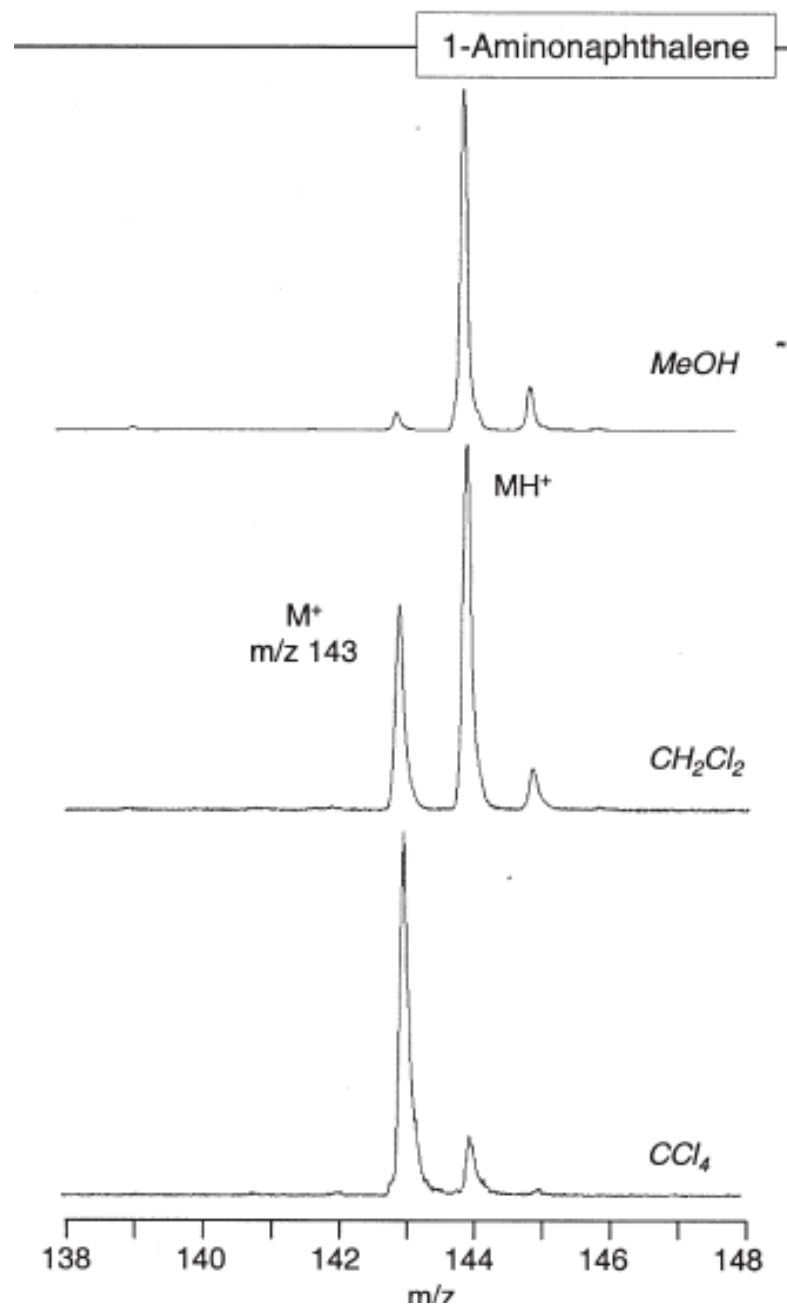
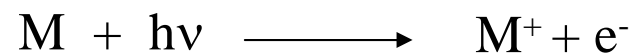
→ Pas de fragmentation à 10 eV

→ Seule la molécule protonée est observée

Différents des résultats de
Leach *et al.* Chem. Phys.
314 (2005) 263

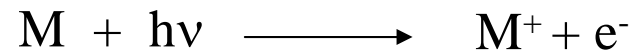
Mécanismes d'ionisation

Photoionisation:

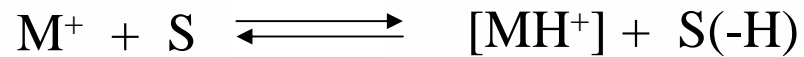


Mécanismes d'ionisation

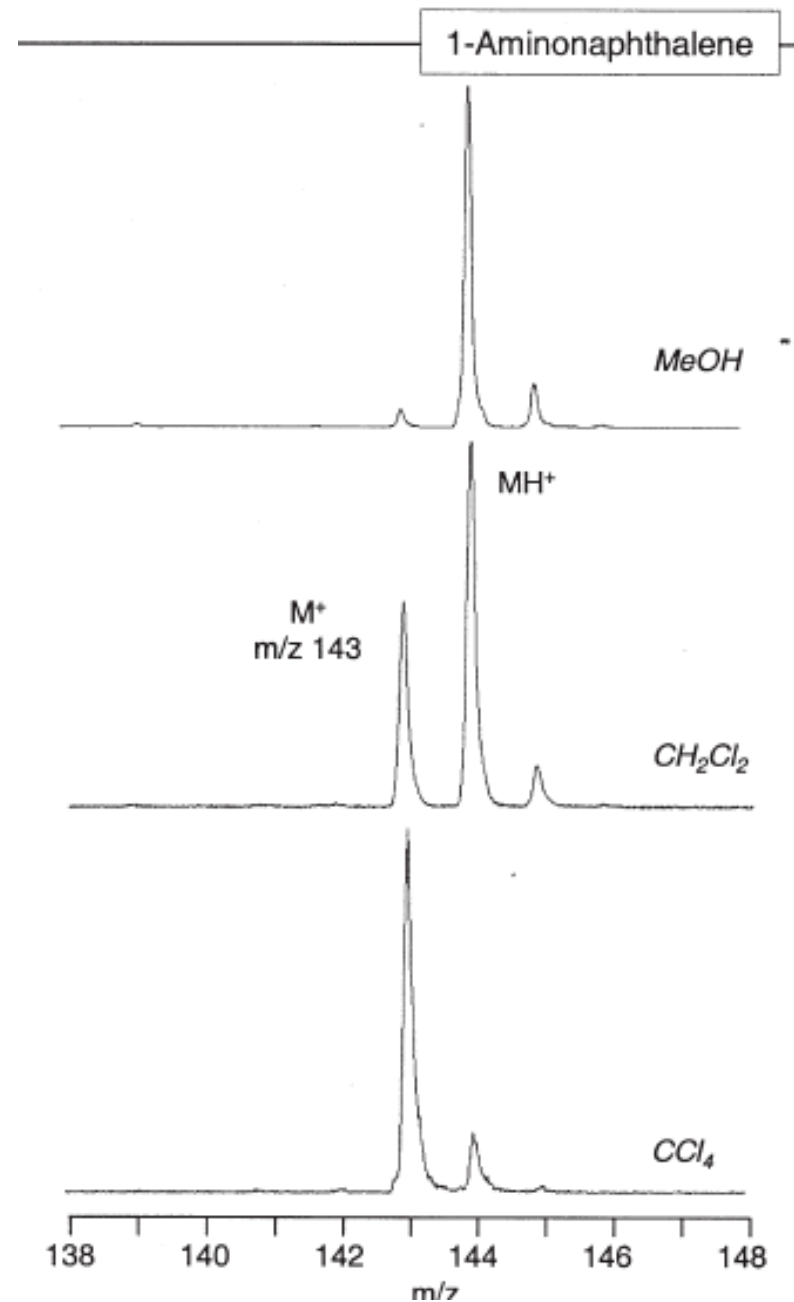
Photoionisation



Mais $[M+H]^+$ observé majoritairement



Effet du solvant !



Conclusion

- Source d'ionisation douce
- Restriction aux molécules moyennement polaires
- Mise en phase gazeuse d'espèce haute masse moléculaire

Conclusion

- Accordabilité en longueur d'onde
- Mesure des énergies d'ionisation de composés non volatils qui restent inconnues
- Etude des mécanismes d'ionisation en fonction de λ



- Photochimie
- Chimie analytique :
 - LC - APPI - MS et MS/MS : λ une quatrième dimension en LC/MS

Perspectives

- Vérifier la solvataion des analytes dans le spray: mesure de spectre d'absorption dans l'UV ?
- Mise en place de la source + spectromètre de masse sur DISCO
 - Ligne de phase 2 sur aimant de courbure
 - Domaine 5 à 20 eV

Remerciements

ICSN - CNRS

Aicha Bagag

Delphine Debois

Olivier Laprèvote

Université de Liège

Valérie Gabélica

Edwin De Pauw

DISCO

Matthieu Reffregiers

Valérie Rouam

Frank Wien

