

Spectromètres de masse quadripolaires pour le couplage avec la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide : principaux appareils disponibles sur le marché français

A. Ensminger

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Avenue de Bourgogne, 54500 Vandœuvre, France

Les spectromètres de masse quadripolaires du marché français destinés au couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse et au couplage chromatographie liquide/spectrométrie de masse ont été comparés en se basant sur les informations fournies par les constructeurs. Préalablement, les techniques d'interfaçage et d'ionisation utilisées pour le couplage avec la chromatographie sont brièvement discutées, tout particulièrement pour le couplage chromatographie liquide/spectrométrie de masse.

Abréviations :

Certaines abréviations correspondent aux expressions anglaises lorsque celles-ci sont habituellement utilisées en français.

APCI : ionisation chimique à pression atmosphérique (ou interface correspondante)

CE : électrophorèse capillaire

CG : chromatographie gazeuse

CG/SM : couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse

CL : chromatographie liquide

CL/SM : couplage chromatographie liquide/spectrométrie de masse

ESI : ionisation electrospray (ou interface correspondante)

FAB : bombardement par atomes rapides

IC : ionisation chimique

IC+ : ionisation chimique positive

IC- : ionisation chimique négative

ID : introduction directe

IE : ionisation électronique

PB : interface particle beam

S/B : rapport du signal sur le bruit de fond

SFC : chromatographie en phase supercritique

SM : spectrométrie de masse

TSP : interface/ionisation thermospray

m/z : rapport de la masse d'un ion à sa charge.

Introduction

Les principes et technologies développés pour la séparation en masse des ions et leur détection ont abouti à la mise au point de cinq types principaux de spectromètres de masse : les quadripôles linéaires, les quadripôles à trappe d'ions, les analyseurs magnétiques, les analyseurs à temps de vol, les trappes d'ions à résonance cyclotronique d'ions (spectromètres de masse à transformée de Fourier). Les spectro-

mètres quadripolaires sont les plus courants et les moins onéreux.

L'introduction des échantillons organiques se fait par introduction directe ou après séparation des composants, à l'aide d'un chromatographe couplé au spectromètre de masse. Les deux systèmes chromatographiques les plus couramment couplés, actuellement, sont la chromatographie gazeuse (CG) et la chromatographie liquide haute performance (CL). Quelques constructeurs proposent également le couplage avec l'électrophorèse capillaire (CE) et la chromatographie supercritique (SFC).

Chaque type d'introduction nécessite une interface appropriée.

Les caractéristiques, les options, les prix varient suivant les appareils. Nous avons comparé les caractéristiques essentielles des principaux spectromètres quadripolaires couplés à la CG ou à la LC actuellement disponibles sur le marché français.

Interfaces chromatographe/spectromètre de masse

Couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse

L'utilisation de colonnes capillaires en couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM) s'est généralisée et les interfaces appropriées font partie de la configuration de base. Trois types d'interfaces pour colonnes capillaires sont généralement rencontrées :

- l'interface directe : la totalité de l'effluent sortant de la colonne arrive dans la source d'ionisation. Une bonne sensibilité est obtenue mais le diamètre interne maximal permis pour la colonne dépend du débit de pompage. Pour la majorité des appareils le diamètre interne de la colonne capillaire doit être faible (les colonnes mégabores ne peuvent généralement être utilisées). En outre, plus le diamètre interne est important, plus la résolution chromatographique est faible ;
- l'interface « open-split » : l'effluent sortant de la colonne chromatographique est dilué par un gaz de balayage additionnel ; une partie du mélange gazeux entre dans la chambre d'ionisation par un tube capillaire qui fait office de restricteur ; le reste du mélange est aspiré par la pompe ;

- le séparateur à jet : la plus grande partie du gaz vecteur est éliminée ; il en résulte un enrichissement relatif de l'effluent en molécules à analyser.

L'interface la plus simple et la plus courante est l'interface directe. L'interface « open-split » et le séparateur à jet sont habituellement utilisés pour les colonnes de type mégabore.

L'interface est indépendante de la chambre d'ionisation, dans laquelle les molécules sont ionisées par ionisation électronique (IE), ionisation chimique positive (IC+) ou ionisation chimique négative (IC-).

Couplage chromatographie liquide/spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (SM) et la chromatographie liquide sont deux techniques d'analyse de prime abord non compatibles : la première nécessite un vide poussé, la deuxième des pressions élevées. Pendant longtemps le couplage chromatographie liquide/spectrométrie de masse (CL/SM) n'était pas possible ou posait de nombreux problèmes, principalement au niveau de la jonction du chromatographe et du spectromètre. Les premières interfaces (ruban mobile, introduction directe d'une fraction de l'effluent) ne sont pratiquement plus employées car elles sont nettement moins performantes que les interfaces apparues ultérieurement. L'interface thermospray (TSP) était pendant longtemps l'interface la plus courante. Actuellement, elle est de moins en moins utilisée, au profit d'interfaces permettant l'ionisation à pression atmosphérique : l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et l'ionisation électrospray (ESI), qui ne présentent pas les inconvénients du TSP, tout en étant plus performantes.

Deux autres interfaces sont également utilisées : l'interface particle beam (PB) et l'interface à analyse continue par bombardement d'atomes rapides (FAB dynamique).

Interfaces pour l'ionisation à pression atmosphérique et FAB dynamique

Les interfaces permettant l'ionisation à pression atmosphérique (APCI et ESI) et l'interface FAB dynamique nécessitent à la fois un système d'introduction de l'effluent liquide dans le spectromètre de masse et un système d'ionisation spécifique (le système d'ionisation peut faire partie intégrante de l'interface). Les interfaces APCI et ESI possèdent, pour la plupart des appareils, une partie commune installée en permanence. Le passage de l'une à l'autre se fait par un changement de sonde et ne nécessite pas la remise du spectromètre à pression atmosphérique.

Pour les interfaces APCI et FAB les principes d'introduction et d'ionisation de l'échantillon impliquent une ionisation de type chimique ; pour l'interface ESI, l'ionisation se fait en phase liquide et est induite par un champ électrique. Il en résulte que le nombre de fragmentations est réduit pour ces trois interfaces, mais que l'ion moléculaire est visible pour la majorité des molécules (ce qui n'est pas toujours le cas en IE). Toutefois, la fragmentation peut être augmentée par collision avec le gaz résiduel se trouvant dans la chambre d'ionisation (processus couramment désigné par le sigle CID). Mais l'élucidation des structures repose principalement sur l'interprétation des fragmentations (les condi-

tions opératoires étant difficilement reproductibles d'un appareil à l'autre, il n'est pas possible de constituer des bibliothèques de spectres, sauf des bibliothèques personnelles).

Interface PB

L'interface PB est une interface d'introduction de l'effluent liquide dans le spectromètre de masse, avec passage de l'état liquide à l'état gazeux ; l'ionisation est assurée par une source à ionisation électronique indépendante, identique à celle utilisée en CG/SM.

Par conséquent, les spectres sont pareils à ceux obtenus par CG/SM, c'est-à-dire que, dans le cas de l'IE, les spectres peuvent être comparés à ceux des bibliothèques. L'IC+ et l'IC- sont également possibles. Les appareils de CL et CG peuvent donc être couplés au spectromètre de masse en permanence, puisque les sources d'ionisation sont les mêmes et indépendantes du système d'introduction.

Note : nous utiliserons, par la suite, dans le cas du couplage CL/SM, indifféremment les termes « interface » ou « ionisation » pour désigner l'ensemble système d'introduction-système d'ionisation, même si les deux systèmes peuvent être physiquement séparés.

Suivant le type d'interface et sa géométrie il peut être recommandé d'utiliser des tampons volatils, pour éviter de former des dépôts et, par conséquent, de boucher certains orifices d'écoulement. Certaines interfaces APCI et ESI sont prévues ou peuvent être modifiées pour accepter des effluents non volatils. Le tableau I résume et compare quelques caractéristiques de ces différentes techniques de couplage (débit, type d'ionisation, nature physico-chimique des substances pour lesquelles l'interface est la plus appropriée, avantages, inconvénients). Les limites inférieures et supérieures des débits indiqués correspondent à des valeurs relevées dans la littérature ou dans les fiches de caractéristiques de certains appareils. Les domaines de débit préconisés par les fabricants peuvent légèrement varier suivant le modèle de spectromètre.

Les indications données sur la nature des substances correspondent à des observations moyennes.

Examen des principaux spectromètres de masse commercialisés en France

Les spectromètres de masse de laboratoire destinés à l'analyse organique, actuellement commercialisés, peuvent être arbitrairement classés en différentes catégories suivant les aspects pris en compte : principe de l'analyseur de masse, type d'utilisation envisagée, caractéristiques, performances, options, prix, etc. En tenant compte de la plupart de ces aspects, on pourrait regrouper les appareils existant actuellement sur le marché en trois catégories principales :

- les appareils de base, d'un coût « modéré » : le choix des couplages, des interfaces et des modes d'ionisation, les options, certaines performances, etc. sont souvent plus limités que pour les appareils de la gamme supérieure. La majorité de ces appareils sont dédiés, c'est-à-dire qu'ils

Tableau I. Comparaison de quelques caractéristiques des interfaces CL/SM.

Interface/ ionisation	Débit de l'effluent	Type d'ionisation	Substances	Avantages-Inconvénients
Particle Beam	0,1 – 1 ml/min	IE, IC+, IC-	– non ou modérément polaires – volatiles – thermiquement stables – domaine de masses moléculaires : 100–1400 (suivant volatilité)	– réponse non linéaire – variabilité de la réponse (suivant substance, volatilité...) – moins de sensibilité qu'avec les autres interfaces – nécessité d'utiliser des tampons volatils – bibliothèques de spectres, en IE
TSP	0,1 – 2 ml/min	IC+, IC-	– peu polaires à polaires – domaine de masses moléculaires : 100–2000	– fragmentation limitée et difficilement reproductible – pas de spectres de référence – instabilité de l'intensité du signal – conditions CL limitées
APCI	0,2 – 2 ml/min	IC+, IC-	– peu polaires à polaires – domaine de masses moléculaires : 100–1200	– fragmentation limitée – pas de spectres de référence – très bonne sensibilité – possibilité de dégradation de certaines molécules thermolabiles
ESI	1 µl/min – 2 ml/min	IC+, IC-	– peu polaires à très polaires – masses moléculaires faibles et élevées (formation d'ions multichargés)	– fragmentation limitée – pas de spectres de référence – très bonne sensibilité
ESI-Nanospray	20 nl/min – 5 µl/min	IC+, IC-	– peu polaires à très polaires – masses moléculaires faibles et élevées (formation d'ions multichargés)	– fragmentation limitée – pas de spectres de référence – utilisable avec colonnes capillaires
FAB dynamique	1 – 5 µl/min	IC+, IC-	– polaires à très polaires – masses moléculaires jusqu'à quelques milliers de daltons	– fragmentation limitée – pas de spectres de référence – le débit de l'effluent doit être faible

ne sont prévus que pour un seul type de couplage chromatographique (CG ou CL), à choisir au moment de l'achat.

- les appareils de moyenne gamme : ils offrent plus de possibilités que les spectromètres de la catégorie précédente. Les alternatives de couplage, les interfaces, les options sont, en général, plus nombreuses. Certaines caractéristiques et certaines performances sont améliorées. Ils peuvent souvent être couplés à un chromatographe gaz ou à un chromatographe liquide à tout moment, et sont d'un prix plus élevé.
- les appareils destinés à des usages plus particuliers : dans cette catégorie se trouvent les appareils de conception moins courante (spectromètres magnétiques, à temps de vol, à résonance cyclotronique d'ions...) ou destinés à des analyses particulières (haute résolution, analyses à l'aide

de spectromètres multi-analyseurs, analyses de surfaces, ionisation laser...). Leur prix est en général élevé.

Cette division en trois catégories n'est pas toujours stricte. En effet, il existe parmi les appareils de base des spectromètres capables, par exemple, de faire des analyses MS/MS, du fait de leur principe (trappes d'ions).

Seuls les spectromètres de masse simple-quadrupôle du marché destinés à l'analyse organique, permettant le couplage avec la chromatographie gazeuse ou la chromatographie liquide, ont été examinés (première et deuxième catégories ci-dessus) en se basant sur les renseignements fournis par les constructeurs, dans leurs brochures techniques, sur site Internet et suite à des demandes d'informations complémentaires.

Certains fabricants fournissent des renseignements moins complets que d'autres.

Les spectromètres de masse à plusieurs quadripôles n'ont pas été examinés.

Le tableau II donne la liste des appareils retenus et leurs caractéristiques principales. Certaines particularités propres à chaque fabricant ou appareil (géométrie de l'interface, logiciels, etc.) n'ont pas été considérées.

Les tableaux III et IV indiquent les rapports signal/bruit (S/B) mesurés par le fabricant en CG/SM.

Certains modèles existent en plusieurs versions, différent par les options et/ou les performances. On peut souvent passer d'une version inférieure à une version supérieure par simple acquisition et installation des équipements supplémentaires. Toutefois, pour certains appareils il est préférable, voire nécessaire, de prévoir dès l'achat la configuration finale dont on voudra disposer, sous peine d'être fortement pénalisé par le surcoût de la transformation.

Notes :

- Hewlett Packard commercialise un chromatographe gaz équipé d'un petit détecteur de masse, aux performances limitées : ionisation électronique uniquement, limite supérieure du domaine de balayage de m/z 450 ; il est équipé d'une pompe à diffusion refroidie à l'air et coûte environ 250 KF. Cet appareil n'a pas été examiné.

- L'*Automass* commercialisé par Finnigan est un appareil de fabrication française.

Analyseur de masse

Quatre spectromètres sont des trappes d'ions : Bruker-Hewlett Packard/*Esquire*, Finnigan/*GCQ*, Finnigan/*LCQ* et Varian/*Saturn 2000*. Tous les autres appareils sont des quadripôles linéaires.

Couplage CL/SM

À l'exception d'un seul appareil (*Integrity System* de Waters), tous permettent l'ionisation APCI et ESI. Certains offrent également l'option ESI-nanospray et/ou la possibilité de couplage avec la SFC ou la CE.

Les instruments les plus complets (Finnigan/*SSQ 7000*, Micromass/*Platform II*) sont ou peuvent être également équipés des interfaces PB, TSP et FAB. Ce sont ces mêmes appareils qui permettent aussi le couplage CG/SM.

L'*Integrity System* de Waters occupe une place à part : c'est un appareil uniquement dédié à l'ionisation PB ; son interface PB (appelée *ThermaBeam*) est de conception un peu différente de celle des autres interfaces PB et permet l'emploi de phases 100 % aqueuses.

Introduction directe d'échantillons

- En CG/SM : un système d'introduction directe est disponible sur tous les instruments ; il est généralement optionnel. L'introduction directe se fait à l'aide d'une canne d'introduction, sauf pour Varian. Deux types d'introduction par canne existent : introduction de l'échantillon tel quel, sous forme solide ou liquide, puis volatilisation par chauffage (c'est le seul mode d'introduction pour Shimadzu) ou introduction de l'échantillon déposé sur un filament après dissolution dans un solvant, suivi d'une désorption thermique. Varian utilise une procédure diffé-

rente : l'échantillon, solide ou liquide, est introduit dans un injecteur CG relié directement à la source d'ions par une courte colonne (système *Chromatoprobe*).

Pour le *HP 5973* de Hewlett Packard, l'introduction directe d'échantillons nécessite d'enlever, au préalable, l'interface entre le chromatographe et le spectromètre ; cette procédure paraît peu pratique lorsque les deux systèmes d'introduction des échantillons (par CG et par introduction directe) doivent être fréquemment utilisés.

- En CL/SM : l'introduction directe d'un échantillon en phase liquide est possible grâce à une boucle d'injection et/ou par flux continu.

Domaine de balayage

Pour les appareils destinés uniquement au couplage avec la CG la limite supérieure du domaine de balayage se situe entre m/z 650 et 1000 suivant le modèle (une limite supérieure de m/z 1500 est proposée en option pour l'un des modèles) ; un domaine de masse plus grand n'aurait aucune utilité, puisque l'on est limité par la volatilité des substances.

Les spectromètres prévus pour le couplage avec la CL ont une limite supérieure du domaine de balayage plus élevée (m/z 1000 à 6000).

Ionisation chimique

L'*Integrity System* de Waters ne permet pas l'ionisation chimique. Varian ne propose que l'ionisation chimique positive. Tous les autres spectromètres offrent la possibilité d'ionisation chimique positive et négative, mais, en CG/SM, il faut choisir, le cas échéant, la version appropriée de l'appareil, qui possède un débit de pompage suffisant.

L'ionisation chimique peut être optionnelle.

Pompage

Une seule pompe ou deux pompes (pompage différentiel) sont utilisées.

En CG/SM, lorsque l'instrument est destiné à être utilisé en mode ionisation chimique, un débit de pompage suffisant ou un pompage différentiel doit être assuré. Un débit de pompage élevé permet également d'employer des colonnes de diamètre interne plus grand (0,32 mm).

Les appareils prévus pour le couplage CL sont tous équipés d'un pompage différentiel.

Gamme dynamique

La gamme dynamique est indiquée pour quelques appareils au tableau II. Elle n'a pas pu être obtenue pour les autres spectromètres.

L'amplitude de la gamme dynamique est une caractéristique à considérer lorsque l'on est en présence de mélanges renfermant des substances présentes à des concentrations très différentes.

MS/MS

Les quatre appareils qui sont des trappes d'ions ont la possibilité de faire de la MS/MS. Le Varian/*Saturn 2000*

Tableau II. Caractéristiques principales des spectromètres de masse du marché. Les appareils ont été regroupés d'après leurs possibilités de couplage en trois catégories, apparaissant dans l'ordre suivant : CG/SM exclusivement, CL/SM exclusivement (en grisé), CG/SM + CL/SM.

FABRICANT/ modèle	Couplage	Introduction directe	Domaine de balayage	Ionisation/ interface	Pompage	Dynamique	Prix (en KF)	Observations
FINNIGAN/ GCQ	CG	<ul style="list-style-type: none"> solide désorption introduction par membrane 	10 – 1000	<ul style="list-style-type: none"> IE IC + IC – 	100 L/s	information non disponible	<ul style="list-style-type: none"> 415 (avec chromatographe et MS/MS) ID (solide + désorption) : + 70 	<ul style="list-style-type: none"> trappe d'ions permet la MS/MS (en version de base) même source pour l'IE et l'IC
FINNIGAN/ Automass 30	CG	<ul style="list-style-type: none"> solide désorption 	<ul style="list-style-type: none"> 4 – 1000 extension à 1500 en option 	<ul style="list-style-type: none"> IE IC +(option) IC – (option) 	150 L/s	information non disponible	<ul style="list-style-type: none"> 350 (avec chromatographe) ID (solide + désorption) : + 105 IC+ et IC– : + 40 	même source pour l'IE et l'IC
FINNIGAN/ Automass 30+	CG	<ul style="list-style-type: none"> solide désorption 	<ul style="list-style-type: none"> 4 – 1000 extension à 1500 en option 	<ul style="list-style-type: none"> IE IC +(option) IC – (option) 	250 L/s	information non disponible	<ul style="list-style-type: none"> 415 (avec chromatographe) ID (solide + désorption) : + 105 IC+ et IC– : + 40 	même source pour l'IE et l'IC
FINNIGAN/ Automass 150	CG	<ul style="list-style-type: none"> solide désorption 	<ul style="list-style-type: none"> 4 – 1000 extension à 1500 en option 	<ul style="list-style-type: none"> IE IC + IC – 	différentiel : 250 + 70 L/s	information non disponible	<ul style="list-style-type: none"> 540 (avec chromatographe) ID (solide + désorption) : + 105 	même source pour l'IE et l'IC
FINNIGAN/ Voyager	CG	<ul style="list-style-type: none"> solide désorption 	2 – 1023	<ul style="list-style-type: none"> IE IC + (option) IC – (option) 	différentiel : 250 + 70 L/s	10 ⁴	<ul style="list-style-type: none"> 370 (avec chromatographe) IC+ et IC– : + 70 ID (solide + désorption) : + 110 	même source ou sources spécifiques pour l'IE et l'IC
HEWLETT PACKARD/ HP 5973	CG	<ul style="list-style-type: none"> solide désorption 	1,6 – 800	<ul style="list-style-type: none"> IE IC + (option) IC – (option) 	<ul style="list-style-type: none"> 90 L/s ou 250 L/s (nécessaire pour l'IC) 	10 ⁶	<ul style="list-style-type: none"> 380 (avec pompe 250 L/s + chromatographe) IC+ et IC– : + 100 ID : + 80 	<ul style="list-style-type: none"> l'option IC n'est possible que si la pompe à 250 L/s a été choisie au départ sources spécifiques pour l'IE et l'IC le couplage CG et l'ID ne peuvent être installés simultanément
PERKIN ELMER/ Turbo Mass	CG	non	2 – 1200	<ul style="list-style-type: none"> IE IC + (option) IC – (option) (nécessaire pour l'IC) 	<ul style="list-style-type: none"> 80 L/s ou 250 L/s (nécessaire pour l'IC) 	10 ⁵	<ul style="list-style-type: none"> 380 (avec pompe 80 L/s + chromatographe) IC+ et IC– (+ pompe 250 L/s) : + 60 	sources spécifiques pour l'IE et l'IC
SHIMADZU/ GC/MS-QP 5000	CG	solide	10 – 700	IE	50 L/s	information non disponible	<ul style="list-style-type: none"> 320 (avec chromatographe) ID : + 47 	sources spécifiques pour l'IE et l'IC

Tableau II. (suite)

FABRICANT/ modèle	Couplage	Introduction directe	Domaine de balayage	Ionisation/ interface	Pompage	Dynamique	Prix (en Kf)	Observations
SHIMADZU/ GC/MS-QP 5050	CG	solide	10 – 900	<ul style="list-style-type: none"> • IE • IC+ • IC- (option) 	151 L/s	information non disponible	<ul style="list-style-type: none"> • 355 (avec, chromatographe) • IC+ : + 40 • IC- : + 25 • ID : + 47 	sources spécifiques pour l'IE et l'IC
VARIAN/ Saturn 2000	CG	solide et liquide par un injecteur CG	10 – 650	<ul style="list-style-type: none"> • IE • IC+ (option) 	70 L/s	10 ⁴	<ul style="list-style-type: none"> • 357 (avec chromatographe) • IC+ : + 30 • MS/MS et MS³ : + 42,5 	<ul style="list-style-type: none"> • trappe d'ions • possibilité de MS/MS et MS³ • même source pour l'IE et l'IC • pas d'IC- • l'ID se fait par un injecteur CG relié à la source d'ions par une courte colonne de transfert
BRUKER et HEWLETT PACKARD/ Esquire	<ul style="list-style-type: none"> • CL • CE 	<ul style="list-style-type: none"> • boudle • flux continu 	50 – 6000	<ul style="list-style-type: none"> • APCI • ESI • Nanospray 	différentiel	10 ³	1350 (avec ESI, sans APCI, sans chromatographe)	<ul style="list-style-type: none"> • trappe d'ions • permet la MSⁿ • commercialisé par Bruker et Hewlett Packard
FINNIGAN/ LCQ	<ul style="list-style-type: none"> • CL • CE (option) 	<ul style="list-style-type: none"> • boudle • flux continu 	<ul style="list-style-type: none"> • 20 – 2000 • extension à 4000 en option 	<ul style="list-style-type: none"> • APCI • ESI 	différentiel	information non disponible	1080 (avec APCI et ESI, sans chromatographe)	<ul style="list-style-type: none"> • trappe d'ions • permet la MSⁿ
FINNIGAN/ Navigator	CL	<ul style="list-style-type: none"> • boudle • flux continu 	2 – 1600	<ul style="list-style-type: none"> • APCI • ESI 	différentiel	information non disponible	500 (avec APCI et ESI, sans chromatographe)	<ul style="list-style-type: none"> • trappe d'ions • permet la MSⁿ
HEWLETT PACKARD/ HP 1100 LC/MS	CL	<ul style="list-style-type: none"> • boudle • flux continu 	50 – 3000	<ul style="list-style-type: none"> • APCI • ESI 	différentiel	différentiel : 10 ⁶ 250 + 70 L/s	<ul style="list-style-type: none"> • 600 (une interface, sans chromatographe) • interface supplémentaire : + 60 	couplage avec la CE prévu
MICROMASS/ Platform LC	CL	<ul style="list-style-type: none"> • boudle • flux continu 	2 – 1600	<ul style="list-style-type: none"> • APCI • ESI 	différentiel	différentiel : 4 × 10 ⁶ 250 + 70 L/s	<ul style="list-style-type: none"> • 750 (avec APCI, ESI, sans chromatographe) 	
PERKIN ELMER SCIEX/ API 150 LC/MS	<ul style="list-style-type: none"> • CL • CE • SFC 	<ul style="list-style-type: none"> • boudle • flux continu 	30 – 1200	<ul style="list-style-type: none"> • APCI • ESI • ESI nanospray 	différentiel	différentiel : 9 × 10 ⁶ 50 + 50 L/s	<ul style="list-style-type: none"> • 650 (avec une interface, sans chromatographe) • interface supplémentaire : + 72 	
PERKIN ELMER SCIEX/ API 165 LC/MS	<ul style="list-style-type: none"> • CL • CE • SFC 	<ul style="list-style-type: none"> • boudle • flux continu 	30 – 3000	<ul style="list-style-type: none"> • APCI • ESI • ESI nanospray 	différentiel	différentiel : 9 × 10 ⁶ 50 + 50 L/s	<ul style="list-style-type: none"> • 850 (avec une interface, sans chromatographe) • interface supplémentaire : + 72 	

Tableau II. (suite)

FABRICANT/ modèle	Couplage	Introduction directe	Domaine de balayage	Ionisation/ interface	Pompage	Dynamique	Prix (en KF)	Observations
WATERS/ Integrity System	CL	flux continu	10 – 1000	PB	220 L/s	10 ²	520 (sans chromatographe)	<ul style="list-style-type: none"> • interface ThermoBeam • pas d'IC
FINNIGAN/ Automass 300 GC/MS-LC/MS (option)	<ul style="list-style-type: none"> • CG • CL • CE 	<ul style="list-style-type: none"> • solide • désorption • boucle • flux continu 	4 – 1500	<ul style="list-style-type: none"> • IE • IC + • IC – • APCI • ESI • ESI nanospray 	différentiel	information non 250 + 70 L/s disponible	690 (avec chromatographe CG, IC+, IC-, APCI, ESI)	<ul style="list-style-type: none"> • même source pour l'IE et l'IC • ID (solide + désorption) : + 105
FINNIGAN/ SSQ 7000	<ul style="list-style-type: none"> • CG • CL • SFC 	<ul style="list-style-type: none"> • solide • désorption • boucle • flux continu 	10 – 2500	<ul style="list-style-type: none"> • IE • IC + • IC – • PB • TSP • APCI • ESI • FAB statique • FAB dynamique 	différentiel	2,5 × 10 ⁸	1170 (IC+, IC-, sans chromatographe)	<ul style="list-style-type: none"> • même source pour l'IE et l'IC • ID solide: + 65 • ID désorption: + 57 • APCI + ESI : + 450
MICROMASS/ Platform II	<ul style="list-style-type: none"> • CG • CL • CE • SFC 	<ul style="list-style-type: none"> • solide • désorption • boucle • flux continu 	2 – 3000	<ul style="list-style-type: none"> • IE • IC + • IC – • PB • TSP • APCI • ESI • ESI nanospray • FAB statique • FAB dynamique 	différentiel	4 × 10 ⁶ 250 + 70 L/s	1100 (avec IC+, IC-, chromatographe CG, APCI, ESI)	<ul style="list-style-type: none"> • même source pour l'IE et l'IC • couplage SFC : ionisation de type APCI avec sonde spécifique, avec split d'entrée, débit de 200 – 300 ml/min • ID : + 50 • PB : + 125 • nanospray : + 100 • SFC : + 62

Tableau III. Rapports S/B en CG/SM en ionisation électronique.

FABRICANT / modèle	Substance d'essai	Rapport S/B	Quantité injectée	Conditions de balayage
FINNIGAN/ GCQ	Décafluorobenzophénone	25 à m/z 362 (RMS ou hauteur de pic ?)	10 pg	m/z 60 à 400 en 0,5 s
FINNIGAN/ Automass 30, 30+, 150 et 300	Hexachlorobenzène	10 à m/z 284	2 pg	m/z 50 à 300 en 0,5 s
FINNIGAN/ Voyager	Octafluoronaphtalène	50 à m/z 272 (RMS)	1 pg	m/z 200 – 300 en 0,2 s
FINNIGAN/ SSQ 7000	Hexachlorobenzène	100 à m/z 284	50 pg	m/z 50 à 300 en 0,5 s
HEWLETT PACKARD/ HP 5973	Octafluoronaphtalène	10 à m/z 272 (RMS)	1 pg	m/z 50 – 300 en 1 s
MICROMASS/ Platform II	Hexachlorobenzène	20 à m/z 284	10 pg	m/z 300 par s
PERKIN ELMER/ Turbo Mass	Octafluoronaphtalène	10 à m/z 272 (RMS)	1 pg	m/z 600 par s
SHIMADZU/ GC/MS-QP 5000 et GC/MS-QP 5050	Stéarate de méthyle Hexachlorobenzène	30 à m/z 298 20 à m/z 284	100 pg 10 pg	m/z 60 – 310 en 0,5 s m/z 60 – 310 en 0,5 s
VARIAN/ Saturn 2000	Hexachlorobenzène Tétrachlorobenzène	10 à m/z 284 ou 286 10 à m/z 214 ou 216	2 pg 0,5 pg	m/z 50 – 300 m/z 175 – 225

Note : lorsque le rapport S/B est déterminé par le mode de calcul RMS, la mention en est faite. Si aucune indication n'est donnée, la détermination du rapport S/B a été effectuée d'après la hauteur des pics. Pour le CGQ de FINNIGAN le mode de détermination du rapport S/B n'est pas précisé par le fabricant.

permet également la MS/MS/MS. Le CGQ de Finnigan et l'Esquire de Bruker-Hewlett Packard permettent la MSⁿ. Cette possibilité fait partie de la version de base ou est proposée en option à un coût modéré.

La MS/MS permet souvent d'obtenir des informations spectrales tout en réduisant le nombre des étapes de purification. Elle peut également être très utile en CL/SM où le nombre de fragmentations est réduit (sauf pour le mode PB) : des dissociations complémentaires caractéristiques peuvent ainsi être obtenues.

Informatique

Suivant les fabricants ou les modèles de spectromètres les caractéristiques de l'équipement informatique peuvent varier. Un examen comparatif de cet équipement n'a pas été effectué.

Les logiciels sont susceptibles d'être plus ou moins performants et conviviaux. La prise en compte de cet aspect est

toutefois difficile sur simple examen des informations fournies par le constructeur. Elle doit se faire « de visu ».

Les bibliothèques de spectres et les imprimantes sont souvent proposées en option.

Prix

Un ordre de grandeur des prix hors taxes est indiqué au tableau II. Pour les appareils fabriqués à l'étranger, ils sont susceptibles de varier suivant le cours des devises.

Ils sont difficilement comparables car les possibilités offertes, les performances, les options, etc. varient avec les modèles. Pour les spectromètres dédiés à la CG/SM, le chromatographe est inclus dans les prix. Par contre, pour les appareils permettant la CL/SM le chromatographe est toujours en sus du prix indiqué.

L'équipement informatique (ordinateur, logiciels) est compris dans les prix indiqués au tableau II. Les bibliothèques de spectres et les imprimantes sont généralement proposées en option.

Tableau IV. Rapports S/B en CG/SM en ionisation chimique.

FABRICANT / modèle	Substance d'essai	Rapport S/B	Quantité injectée	Conditions de balayage
FINNIGAN/ GCQ	Décafluorobenzophénone	IC+ : 10 à m/z 363 (RMS ou hauteur de pic ?)	100 pg	m/z 60 à 400 en 0,5 s ; gaz : CH ₄
		IC- : 50 à m/z 362 (RMS ou hauteur de pic ?)	1 pg	m/z 60 à 400 en 0,5 s ; gaz : CH ₄
FINNIGAN/ Automass 50	Benzophénone	IC+ : 50 à m/z 183	100 pg	m/z 100 à 300 en 0,5 s ; gaz : CH ₄
FINNIGAN/ Automass 150 et 300	Benzophénone	IC+ : 50 à m/z 183	100 pg	m/z 100 à 300 en 0,5 s ; gaz : CH ₄
	Hexachlorobenzène	IC- : 100 à m/z 284	2 pg	m/z 100 à 300 en 0,5 s
FINNIGAN/ Voyager	Benzophénone	IC+ : 10 à m/z 183 (RMS)	10 pg	m/z 50 – 350 en 0,2 s
	Octafluoronaphtalène	IC- : 100 à m/z 272 (RMS)	1 pg	m/z 200 – 300 en 0,2 s
FINNIGAN/ SSQ 7000	Benzophénone	IC+ : 25 à m/z 183	100 pg	m/z 90 à 240 en 0,5 s ; gaz : CH ₄
HEWLETT PACKARD/ HP 5973	Benzophénone	IC+ : 20 à m/z 183 (RMS)	100 pg	non communiquées
	Octafluoronaphtalène	IC- : 100 à m/z 272 (RMS)	1 pg	non communiquées
MICROMASS/ Platform II	Benzophénone	IC+ : 75 à m/z 183	100 pg	m/z 300/s ; gaz : CH ₄
	Octafluoronaphtalène	IC- : 50 à m/z 272	1 pg	m/z 300/s ; gaz : CH ₄
PERKIN ELMER/ Turbo Mass	Benzophénone	IC+ : 10 à m/z 183 (RMS)	10 pg	non communiquées
	Octafluoronaphtalène	IC- : 20 à m/z 272 (RMS)	1 pg	non communiquées
SHIMADZU/ GC/MS-QP 5000 et GC/MS-QP 5050	Benzophénone	IC+ : 100 à m/z 183	100 pg	m/z 100 à 250 ; gaz : CH ₄
		Renseignements non fournis pour l'IC-		
VARIAN/ Saturn 2000	Benzophénone	IC+ : >10 à m/z 183	10 pg	m/z 60 – 200 ; gaz : CH ₄

Note : lorsque le rapport S/B est déterminé par le mode de calcul RMS, la mention en est faite. Si aucune indication n'est donnée, la détermination du rapport S/B a été effectuée d'après la hauteur des pics. Pour le CGQ de FINNIGAN le mode de détermination du rapport S/B n'est pas précisé par le fabricant.

Appareils destinés à la CG/SM uniquement : les prix d'un spectromètre de base, équipé d'un chromatographe et de l'ionisation électronique, sans options, varient d'environ 320 KF (Shimadzu/GC/MS-QP 5000) à environ 540 KF (Finnigan/Automass 150).

Appareils destinés à la CL/SM uniquement : les prix d'un spectromètre de base, sans chromatographe, équipé des interfaces APCI et ESI, varient d'environ 540 KF (Finnigan/Navigator) à environ 1350 KF (Bruker-Hewlett Packard/Esquire).

Appareils destinés à la CG/SM et à la CL/SM : les prix d'un spectromètre équipé d'un chromatographe CG, de l'IE, de l'IC+, de l'IC-, des interfaces APCI et ESI, varient d'environ 690 KF (Finnigan/Automass 300) à plus de 700 KF (Finnigan/SSQ 7000).

Sensibilité

Elle doit être mesurée pour chaque type de couplage et d'ionisation.

Les fabricants utilisent généralement le rapport signal/bruit (S/B) comme indicateur de sensibilité.

Les rapports S/B obtenus par le fabricant en CG/SM, ainsi que les conditions d'essai, sont indiqués aux tableaux III et IV, pour l'IE et l'IC respectivement. Ces résultats sont à prendre à titre indicatif, car certains paramètres pouvant avoir une influence importante sur les résultats (par exemple, la résolution de l'analyseur de masse, la longueur de la colonne chromatographique, les températures utilisées pour la programmation du four du chromatographe...) ne sont pas communiqués la plupart du temps.

En outre, suivant les fabricants ou les appareils, des molécules diverses ont été utilisées, et les paramètres opératoires varient, aussi bien pour le chromatographe que le spectromètre de masse. De plus, deux méthodes peuvent être employées pour calculer l'intensité du signal et du bruit de fond : la mesure des hauteurs de pics ou le calcul de la racine carrée du carré moyen des intensités (désigné habituellement par le sigle RMS). Ces deux procédures ne donnent pas la même valeur et les brochures techniques ne mentionnent pas toujours le mode de calcul du rapport S/B. La méthode de calcul utilisée (ou supposée utilisée) est indiquée aux tableaux III et IV.

Note : l'utilisation par les fabricants d'une méthode normalisée pour déterminer les rapports S/B serait souhaitable.

Il est donc difficile de mettre en parallèle les résultats. La seule façon de vraiment comparer les spécifications est d'effectuer des essais personnels avec des conditions expérimentales identiques : les substances, leurs concentrations, la colonne chromatographique, les conditions de chromatographie, les réglages du spectromètre de masse, les paramètres d'acquisition et de traitement des données, etc. ne doivent pas changer d'un appareil à l'autre.

Note : en utilisation de routine, la sensibilité d'un spectromètre de masse, à un moment donné, ne dépend pas uniquement de ses caractéristiques intrinsèques, mais beaucoup de l'état de propreté de ses éléments et d'une maintenance préventive régulière.

Éléments à prendre en compte pour le choix d'un spectromètre de masse

Les points suivants doivent tout d'abord être considérés pour déterminer le choix du matériel :

- les problèmes analytiques du laboratoire peuvent-ils être résolus par un seul type de couplage (CG/SM ou LC/SM) ou est-il nécessaire de posséder les deux types de couplage (CG/SM et LC/SM) ?
- est-il préférable de travailler avec un spectromètre dédié à un seul type de couplage ou avec un spectromètre permettant d'utiliser alternativement les deux types de couplage ?
- quelles sont les interfaces et techniques d'ionisation qu'il est souhaitable de posséder ?

Type de couplage

Le type de couplage à employer dépend de la nature des analyses à effectuer et des propriétés physico-chimiques des substances à analyser. Lorsque les substances sont chromatographiables en CG, il est préférable d'utiliser la CG/SM car l'interface est simple et nécessite peu de réglages. De

plus, il est possible d'obtenir des spectres d'IE, plus riches en informations que les spectres d'IC obtenus par la plupart des couplages avec la LC, et comparables à des spectres de référence de bibliothèques. En LC/SM seul l'interface PB permet d'obtenir des spectres d'IE, mais l'optimisation de l'interface peut être délicate.

Appareil dédié ou appareil multi-couplages

- Durée d'utilisation et volume de travail : c'est le premier point à considérer. Si les durées d'utilisation prévues pour la CG/SM et pour la CL/SM se recouvrent, il faudra acquérir deux appareils.
- Périodicité d'utilisation et délais pour les analyses : si un seul spectromètre est acquis, il faudra regrouper les analyses pour chaque type de couplage, et travailler par campagnes, afin de réduire le plus possible le temps passé à la mise en place des interfaces de couplage et à l'optimisation des paramètres de réglage. Les délais seront donc rallongés et en cas d'analyse urgente il pourra être nécessaire de passer d'un type de couplage à l'autre avant de pouvoir commencer l'analyse.

Interfaces et techniques d'ionisation

Suivant le choix des interfaces, des techniques d'ionisation, des systèmes d'introduction, les modèles de spectromètres à prendre en compte ne seront pas les mêmes : les interfaces PB, SFC, CE par exemple ne sont pas disponibles sur tous les instruments.

Après avoir opté pour la configuration, les spectromètres susceptibles de correspondre aux exigences devront être pré-sélectionnés. Le choix final devra se faire en prenant en considération les caractéristiques techniques, les spécifications, les performances du système informatique, le prix, les résultats des essais, etc. Certains critères pratiques pourront également entrer en ligne de compte : facilité de changement de source ou d'interface, contraintes de maintenance...

Essais

Des essais devront être réalisés sur les appareils sélectionnés. Ils pourront par exemple comporter les analyses suivantes :

- détermination du rapport S/B, en veillant bien sûr à utiliser les mêmes conditions opératoires d'un modèle à l'autre, pour un même type de couplage et une même méthode d'ionisation ;
- analyse de mélanges de substances connues, à des concentrations différentes (faible, élevée, intermédiaire) ;
- étude de la tendance à l'adsorption des substances polaires ;
- analyse de substances « difficiles » ou de cas particuliers.