

Détection temps réel de toxiques à l'état de traces par spectrométrie de masse Haute Résolution

Clotilde Le Vot, Hélène MESTDAGH¹, Christophe DEHON¹, Joël LEMAIRE¹

Gérard MAUCLAIRE², Pierre BOISSEL², Aurélie CHAPUT², Michel HENINGER²

¹LCP, CNRS-Université de Paris Sud 11, bat 350, Centre Universitaire d'Orsay, 91405 Orsay Cedex

²ALYXAN, Bat 207B, Centre Universitaire d'Orsay, 91405 Orsay Cedex

Résumé – La surveillance des composés présents dans l'air des espaces fermés afin de réagir quasi instantanément en cas de présence de composés toxiques nécessite des instruments capables de détecter des produits à l'état de trace et de les identifier avec précision en les distinguant des autres composés volatils éventuellement présents. Pour éviter de générer des faux positifs l'instrument d'analyse doit avoir un pouvoir de résolution très élevée.

Nous présentons ici le développement d'un instrument basé sur la spectrométrie de masse FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) associé à une méthode d'ionisation à pression atmosphérique.

Abstract – *In order to monitor the compounds present in closed spaces and to react immediately when toxic compounds are detected we need detectors with a very high sensitivity able to identify the many potential toxic compounds and to distinguish them from the other volatile compounds potentially present. Crucial to avoid false positive is the resolution power of the analytical instrument.*

We present here the development of an instrument based on FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometry coupled with an ion source operated at atmospheric pressure.

1. Introduction

La surveillance de l'air des espaces fermés pouvant accueillir du public avec pour objectif de réagir en temps réel à la présence de composés toxiques nécessite la mise en œuvre de détecteurs extrêmement sensibles, avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde. Il faut être en mesure d'identifier avec précision un très grand nombre de composés présentant des risques potentiels (agents chimiques, stupéfiants, explosifs.) et de les discriminer efficacement des composés inoffensifs pouvant également être présents.

C'est aujourd'hui un défi technologique, les méthodes existantes étant soit limitées à un petit nombre de composés (détecteurs spécifiques) soit très sensibles mais trop lentes (par exemple lorsqu'on réalise une préconcentration ou séparation chromatographique) soit pas assez résolutive (et risquant de conduire à de nombreux faux positifs).

L'approche que nous avons retenue repose sur l'utilisation d'un spectromètre de masse haute résolution, avec une technologie assurant la compacité et l'autonomie de l'instrument qui sera utilisé en injection d'ions formés à pression atmosphérique par une méthode d'ionisation douce (afin de pouvoir identifier les composés par la mesure de leur masse exacte).

2. Instrument développé

La solution proposée associe une source à pression atmosphérique et un spectromètre de masse haute résolution de type FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance).

La FTICR est une technique en piège, utilisant un champ magnétique. Des performances ultimes sont obtenues avec des aimants supraconducteurs, mais ceux-ci ont une taille, un poids et un coût qui les limitent à des applications particulières (comme la protéomique et la pétroléomique).

Pour notre part, nous utiliserons un spectromètre original, travaillant à champ relativement faible (de l'ordre de 1 Tesla) et dans lequel le champ magnétique sera produit par un aimant permanent structuré.

Nous avons déjà démontré que ce type de champ est bien adapté à une détection en masse dans la gamme 10-300 Dalton (qui correspond au domaine de masse des Composés Organiques Volatils potentiellement présents dans l'air). Ceci avec un pouvoir de résolution en masse élevé ($m/\Delta m = 100\,000$ à la masse 100 Dalton), qui permet de différencier les composés suivant leur formule moléculaire brute.

L'instrument doit être compact et autonome : cela fait tout l'intérêt d'un aimant permanent qui ne nécessite pas d'alimentation électrique ni de fluide de refroidissement

Les sources d'ionisation à pression atmosphérique ont donné lieu à de nombreux développements récents qui montrent qu'il est possible d'obtenir une sensibilité très grande y compris pour des composés de faible volatilité ce qui fait de ce type de source un élément de choix pour un dispositif de surveillance de l'air.

3. Spectrométrie de masse Haute Résolution

La résolution est l'élément crucial lorsqu'il s'agit d'analyser un mélange complexe pouvant contenir un très grand nombre de composés inoffensifs en plus de la longue liste des toxiques potentiels qu'il faut discriminer et identifier avec précision.

Dans la catégorie 'haute résolution' en spectrométrie de masse, on trouve des appareils imposants par la taille et le poids comme les secteurs magnétiques et les FTICR supra, mais aussi les temps de vol, la haute résolution imposant un tube de temps de vol assez grand.

La haute résolution dans un dispositif de taille réduite peut être obtenue dans un piège. En FTICR nous caractérisons les ions par leur fréquence de rotation dans le champ magnétique. Après excitation cohérente du mouvement des ions, on enregistre le courant image que leur mouvement induit dans le circuit de détection.

La fréquence caractéristique du mouvement (fréquence cyclotron) est obtenue par transformée de Fourier et renseignée sur la masse des ions présents. Plus le temps d'écoute est grand et meilleure sera la précision sur la masse. Dans la pratique le temps d'écoute maximum sera de l'ordre de la seconde (ce qui correspond à une trajectoire de 10 km pour un ion de masse 100 excité dans le piège).

4. Détection temps réel

Avec une détection à transformée de Fourier l'ensemble du spectre de masse c'est-à-dire l'ensemble des composés est détecté à chaque séquence expérimentale. On ne cible donc pas de composés particuliers, la détection est large bande et la liste des composés présents dans la bibliothèque peut facilement être mise à jour. La durée d'une séquence expérimentale est typiquement de l'ordre de quelques secondes, limitée principalement par le temps de pompage nécessaire pour que la pression dans la cellule soit suffisamment faible lors de la détection des ions. Un moyennage sur plusieurs séquences est évidemment possible pour gagner en rapport signal/bruit, mais au prix d'une moins bonne résolution temporelle.

5. Conclusion

La spectrométrie de masse est appelée à jouer un rôle important dans la surveillance de l'air des espaces fermés en temps réel. Les avantages qu'elle apporte sont:

-la grande sensibilité qui peut être obtenue lorsque l'ionisation est réalisée à pression atmosphérique.

-Le temps de réponse des instruments, de l'ordre de la seconde

-Le pouvoir de résolution des instruments, crucial pour l'analyse de mélange complexes ou il faut détecter des composés toxiques en présence de nombreux autres produits volatils à l'état de trace

-une identification basée sur la masse exacte qui permet de différencier des produits de formules brutes différentes.

La réalisation d'un dispositif associant un petit spectromètre de masse FTICR et une source à pression atmosphérique permettra de réaliser un instrument robuste capable de réagir dans la seconde à une vaste gamme de composés toxiques.

Références

[1] M. Heninger, L. Clochard, H. Mestdagh, G. Mauclaire, P. Boissel and J. Lemaire. FTICR-MS transportable, *Spectra Analyse* 248, 44 (2006)

[2] G. Mauclaire, J. Lemaire, P. Boissel, G. Bellec, M. Heninger, *Eur. J. Mass Spectrom* 10(2), 155-162 (2004)

[3] M. Heninger, J. Leprovost, L. Courthaudon, H. Mestdagh, J. Lemaire, *Analyse en temps réel de molécules à l'état de trace par ionisation chimique dans un spectromètre de masse à Haute Résolution, L'actualité Chimique* (avril 2009).