



**Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de
Chimie Laser
Université Paul Verlaine – Metz**

***Centre de Compétence
en Spectrométrie de Masse***

Permanents: Gabriel KRIER, Ingénieur de Recherche HDR, Responsable du Centre
Lionel VERNEX-LOSET, Ingénieur d'Etudes

Jean-François MULLER, Professeur Emérite (50 %)

Contractuels: Cyril GUERANDEL, Doctorant 3 ans (CIFRE – ATILH)
Nawar SHENAR, Post-doctorante 1 an (TOTAL Gonfreville)
Xaviera PENNANEC, Post-doctorante 1 an (TOTAL Solaize)

Présentation à l'Institut Jean Barriol, le 2 novembre 2009

Organigramme du LSMCL 2009

Directeur J.J. GAUMET

A – Spectrométrie de masse de milieux complexes

F. AUBRIET, V. CARRE, P. CHAIMBAULT, O. DELHOMME, J.J. GAUMET (50%), J.F. MULLER (50%)

Resp. P. CHAIMBAULT

1 - Matrices végétales

Resp. F. AUBRIET

2 - Matrices environnementales complexes

B - Chimie laser, matériaux

N. CHAOUI, R. CHETY, J.J. GAUMET (50%)

Resp. J.J. GAUMET

Modification de propriétés de surfaces
par traitement laser, diagnostics plasmas
Elaboration de couches minces et de nanomatériaux

Resp. G. KRIER

C - Centre de Compétence en Spectrométrie de Masse - C2SM (Plate-forme Institut Jean Barriol)

G. KRIER, L. VERNEX-LOSET, J.F. MULLER (50%)

Réponses à des analyses
et problématiques de
partenaires industriels
et académiques

Centre de Compétence en Spectrométrie de Masse (2006)

Resp. G. KRIER

Centre de Compétence en Spectrométrie de Masse - C2SM (Plate-forme Institut Jean Barriol)

G. KRIER, L. VERNEX-LOSET, J.F. MULLER (50%)

Comité de suivi: (financeurs FTICR-MS)

- Etat
- Collectivités locales:
Région Lorraine, CG57, CA2M
- IJB
- Total
- Ligue contre le Cancer
- UPV – Metz
- Personnalités extérieures

Contrats avec l'industrie

ATILH Cifre C. Guérandel

Total 2 postdoctorantes:
N. Shenar (pétroles)
X. Pennanec (surfaces)

Nestlé, Essilor, Guerbet

Analyses pour l'IJB

LIMBP

LCME

UMR 7565

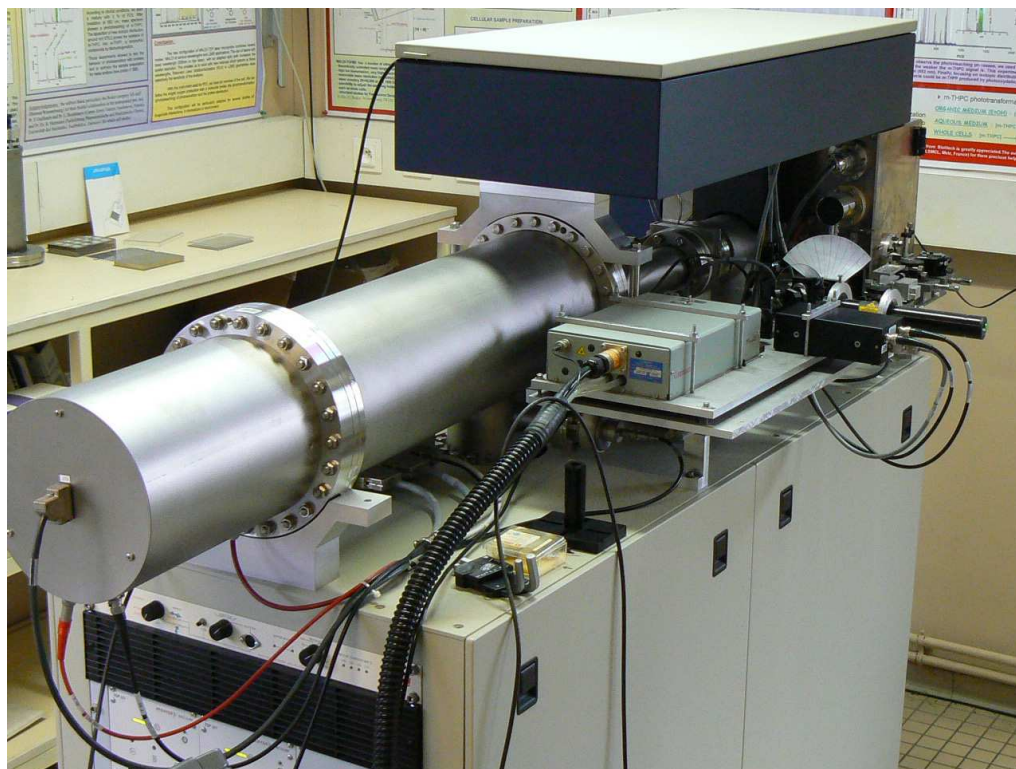
(Structure et Réactivité
des Systèmes Complexes)

Autres partenaires

UPV-Metz, Universités de
Nancy, Nantes, Orléans

MALDI TOF

Bruker Reflex IV (2001)



- Couplage de deux lasers 266nm et 337 nm
- Irradiance ajustable 10^5 à 10^8 W/cm²
- Diamètre d'impact 20 à 100 μ m
- Résolution $m/\Delta m$ 5 000 à 15 000
- Gamme de masses 0 à 300 000

Microsonde laser FTMS 3T (1985 – upgrades 1995 et 2006)



- Introduction de l'échantillon dans la cellule
- Couplage de différents types de laser UV (193 à 360 nm)
- Irradiance ajustable de 10^5 à 10^{10} W/cm²
- Diamètre d'impact ajustable de 10 à 400 μ m
- Visualisation de l'échantillon 300 X
- Déplacement de l'échantillon +/- 2 microns
- Résolution maximum : $m/Dm = 250\ 000$ à $m/z = 238$ Da

Spectromètre très haute résolution 9,4 T VARIAN (2005 – 2006)











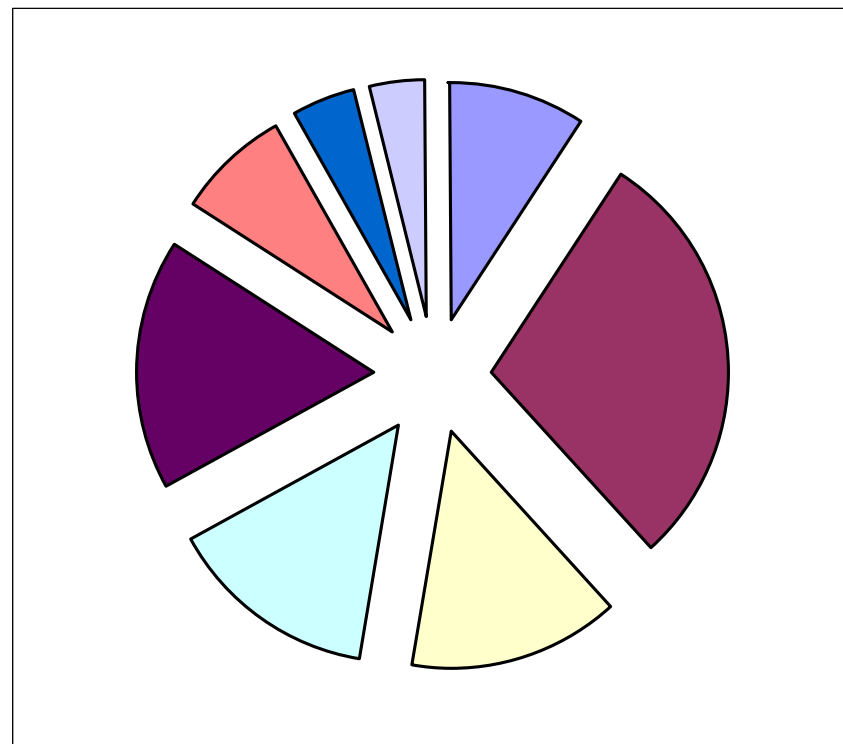
Modèle IonSpec/Varian Explorer FTMS comportant 2 Modules: ProMALDI et ESI

Expériences de MSⁿ par ECD, IRMPD, CID et SORI

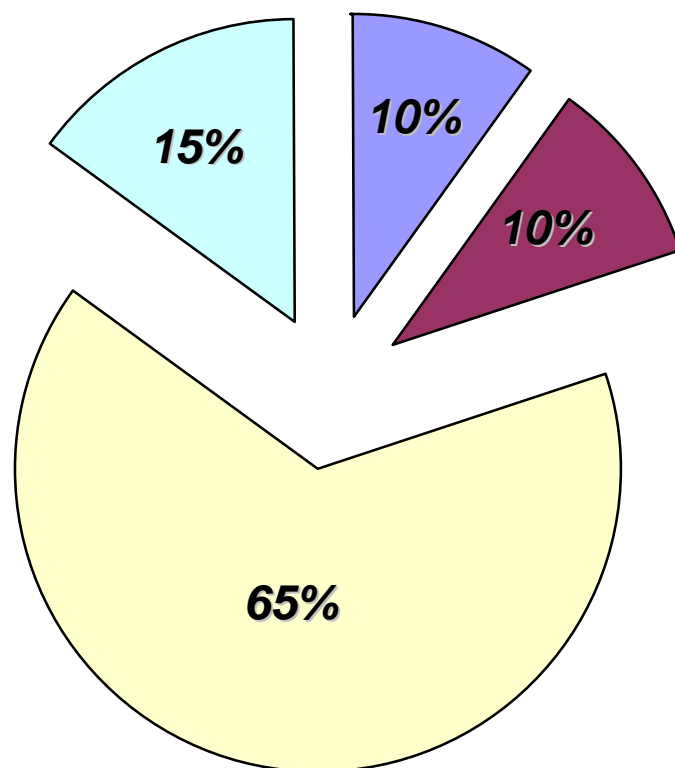
Résolution $m/Dm = 1\ 000\ 000$ à $m/z = 712,5$ Da (400 000 de $m/z = 50$ à 1000)

Financement du FTICR-MS 9.4 T (2005 - 2006)

Organismes	Montants en € TTC	%	
Ministère	100 000	9,6	
Région	300 000	28,7	
CG 57	150 000	14,3	
CA2M	150 000	14,3	
TOTAL	179 400	17,2	
La Ligue	80 000	7,7	
J. Barriol	45 000	4,3	
LSMCL	40 600	3,9	
Total	1 045 000	100	



Activités du centre de compétence



■ **prestations** (Universités, CNRS, PME, PMI, CEA)

■ **études de faisabilité** (Guerbet)

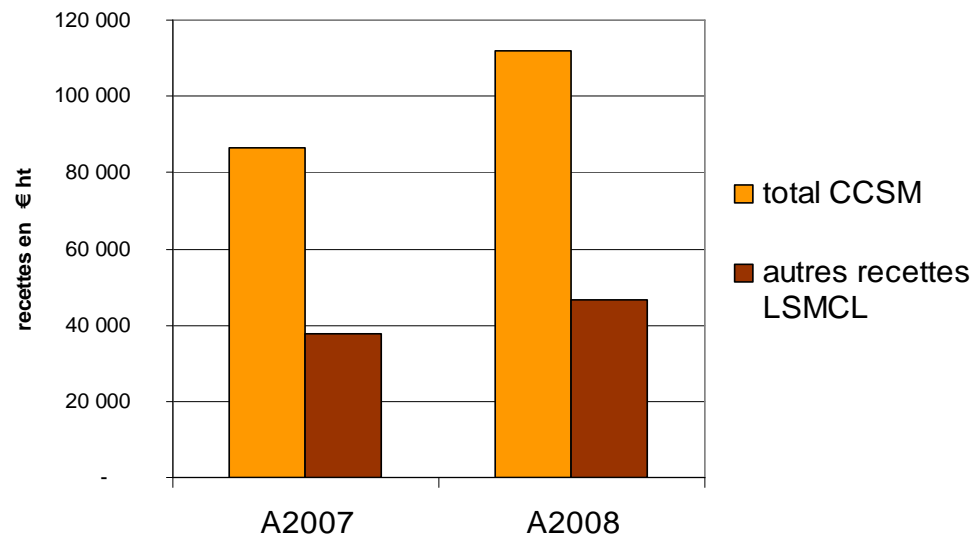
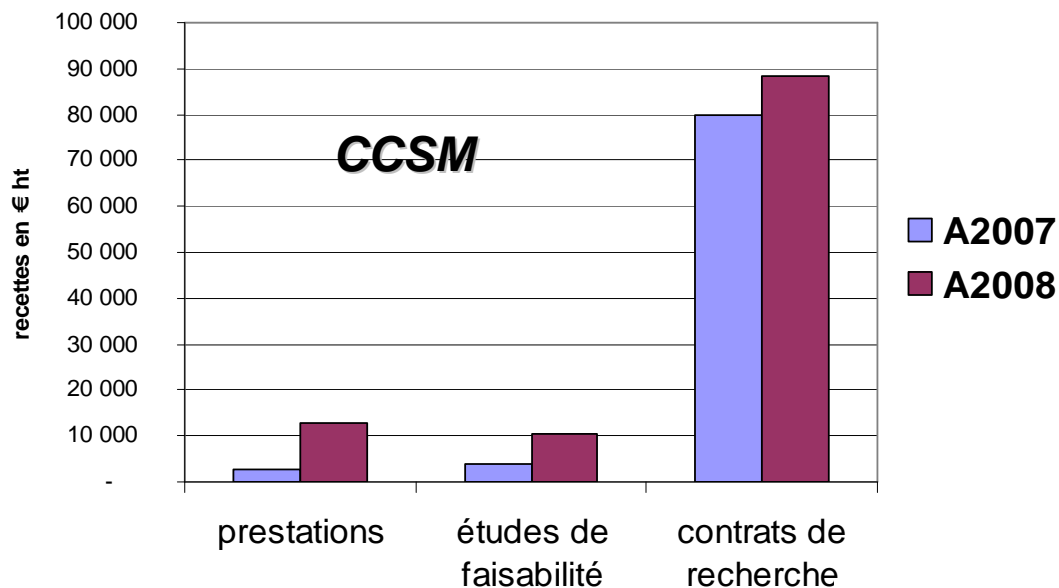
■ **contrats de recherche** (Total CREG et CRES, ATILH, Nestlé Waters, Essilor, CRPGL)

■ **instrumentation: développement et maintenance**

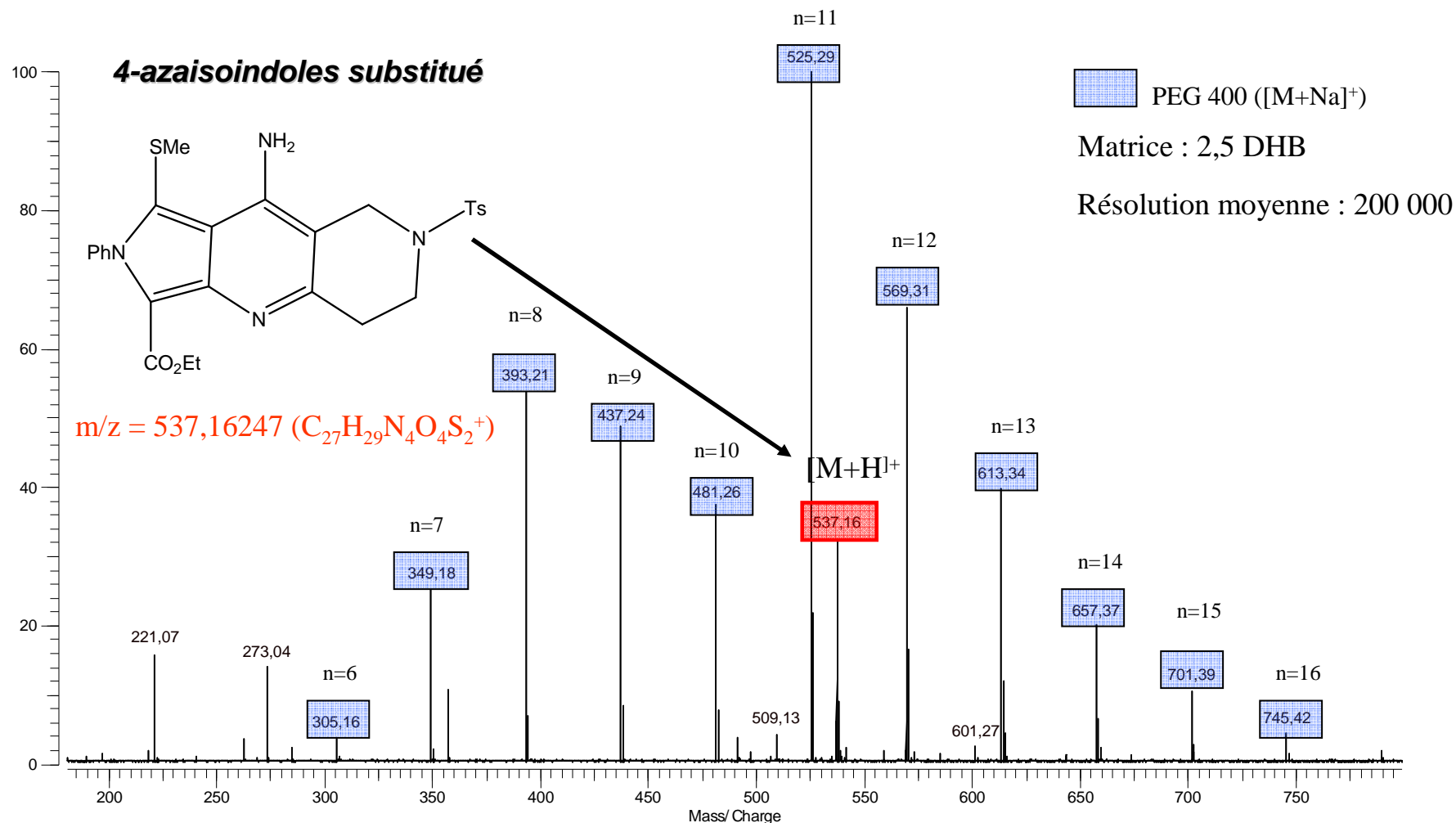
Tarifs des analyses par spectrométrie de masse

Prix en € ht	Durée	MALDI TOF et FTMS 3 T	FTMS 9,4 T
industriels	1 journée	1000	1500
industriels	1 échantillon simple	70	100
publics	1 journée	500	750
publics	1 échantillon simple	35	50

Répartition et évolution des recettes en 2007 et 2008



Analyses de composés organiques par ProMALDI-FTICR



Spectre de masse ProMALDI-FTICR en ions positifs de 4-azaisoindoles substitué

Attribution de la formule à la masse mesurée

Masse recherchée : $m/z = 537,1624$

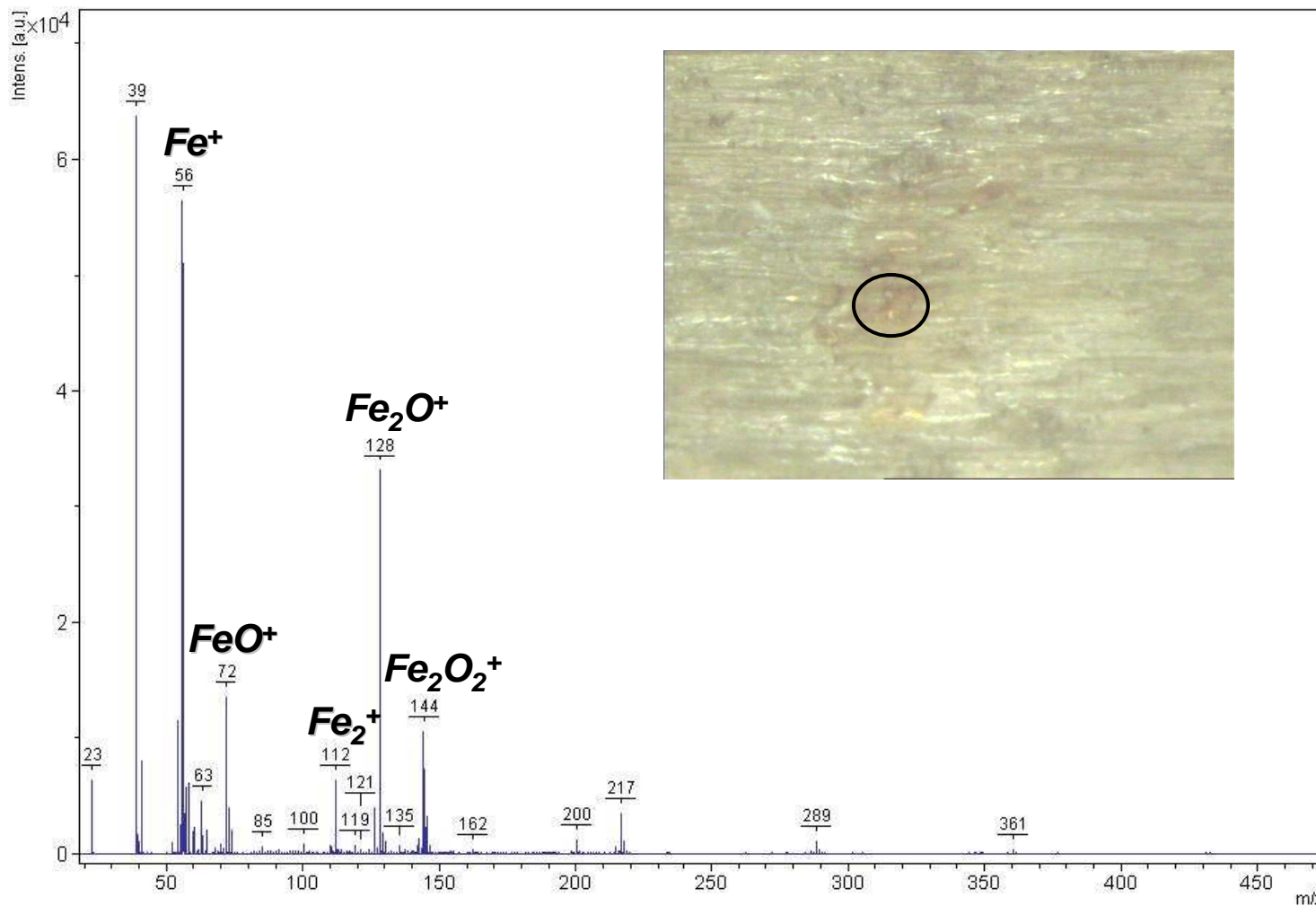
Éléments possibles: C (60), H (60), N (10), O (10) et S (4)

Résultats de la recherche : 19 résultats

m/z	Delta m/z	DBE	Formule
537,16247	-0,00007	15,5	$C_{27}H_{29}N_4O_4S_2^+$
537,16229	0,00011	12,5	$C_{19}H_{25}N_{10}O_7S^+$
537,16252	-0,00012	-3,0	$C_{13}H_{39}N_5O_9S_4^+$
.....

Précision en masse 0,13 ppm

Détection de particules métalliques à la surface d'un bois lasuré taché par LD-TOF, à la demande d'une PME

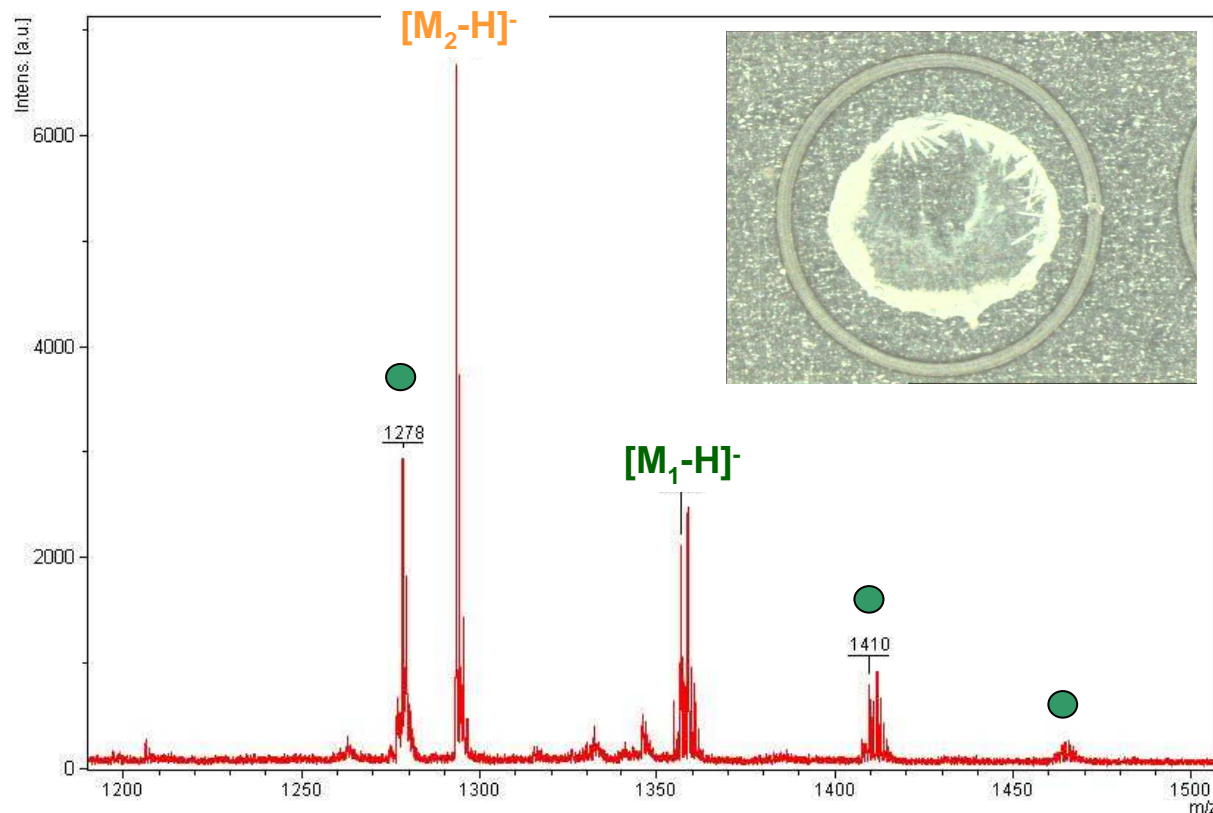


Spectre de masse en ions positifs par desorption laser a 266 nm

Etudes par MALDI-TOF de particules d'oxydes de fer coatées

Solution aqueuse d'oxydes de fer coatés par 2 types de molécules :

- M_1 = taux de recouvrement estimé à 90% (MW = 1359,61);
- M_2 = taux de recouvrement estimé à 10% (MW = 1295,25);
- 5 ml, [Fe] = 173 mM, % mole de pinces/mole Fe (P) ciblée = 1,4.



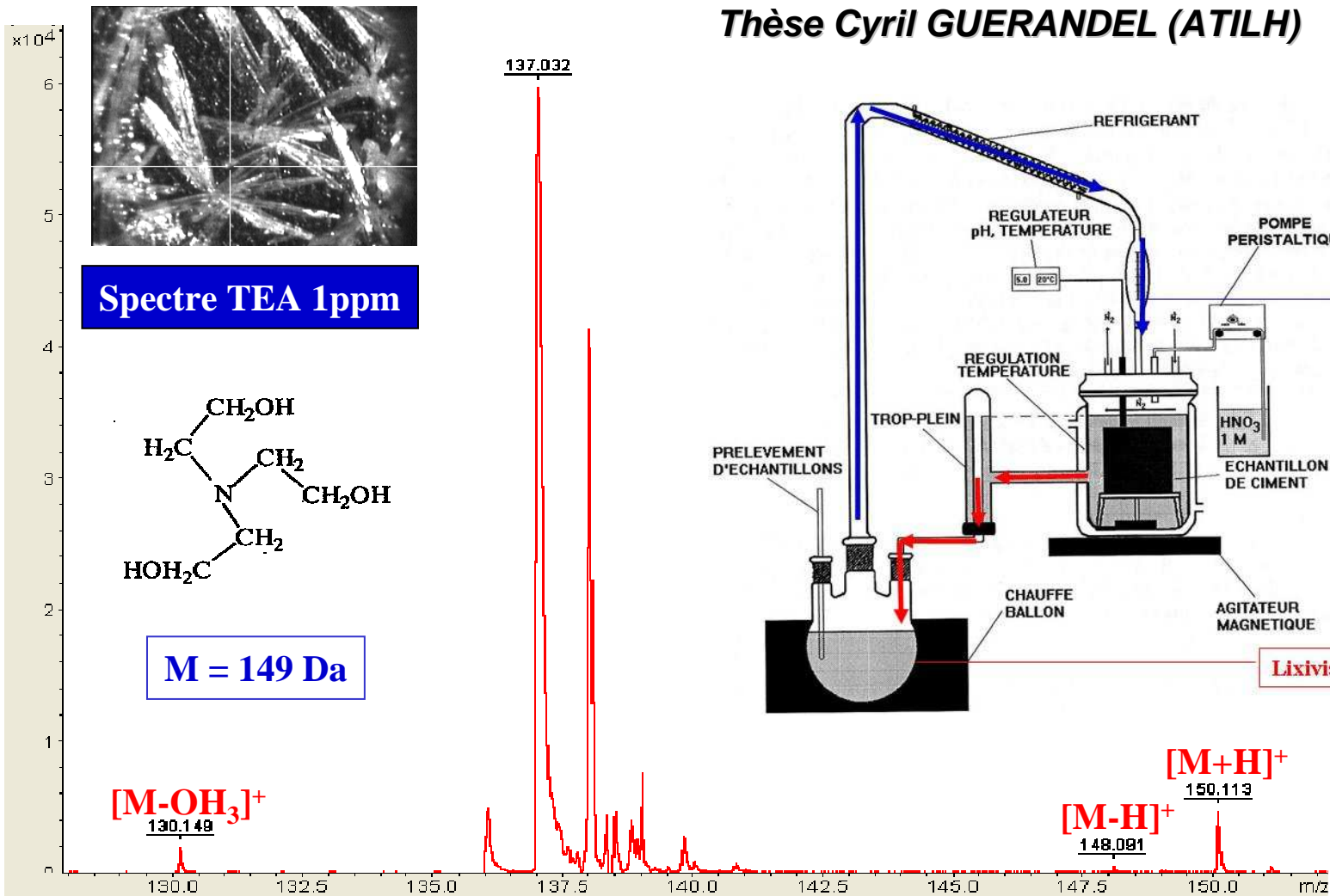
**Contrat avec la société
GUERBET**

Spectres en ions négatifs de l'échantillon 3002, matrice DHB 0,1M (amoniaque 0,5%)

Détection d'un agent de mouture (acétate de triéthanolamine) dans un lixiviat de ciment

Thèse Cyril GUERANDEL (ATILH)

Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser



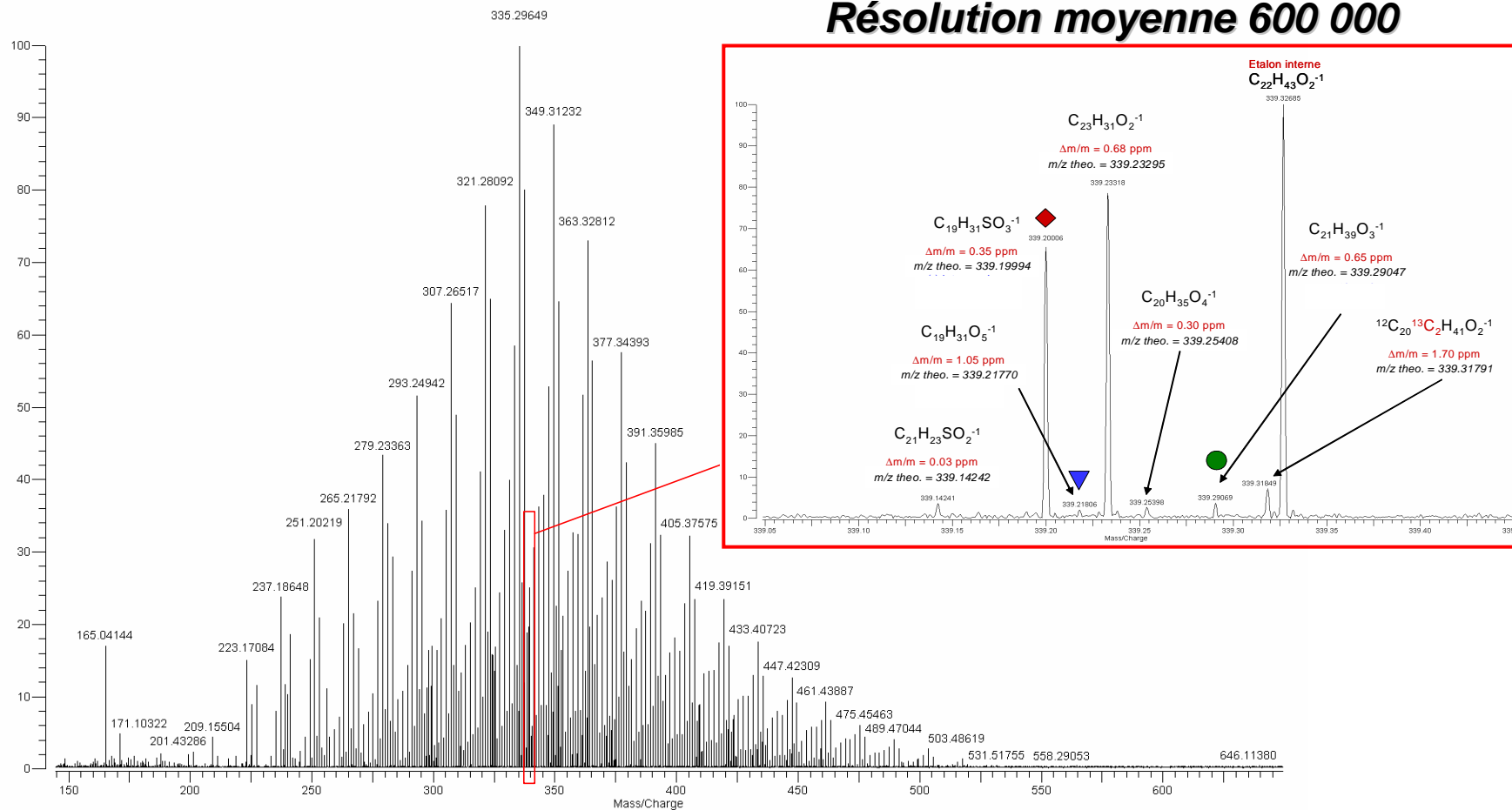
Spectre de masse MALDI-TOF en ions positifs d'un mélange lixiviat + TEA (M) + 2,5 DHB

Etude de pétrole brut par ionisation ESI couplée à la FTICRMS 9,4 T

Post-doctorat Gauthier WINE (TOTAL)

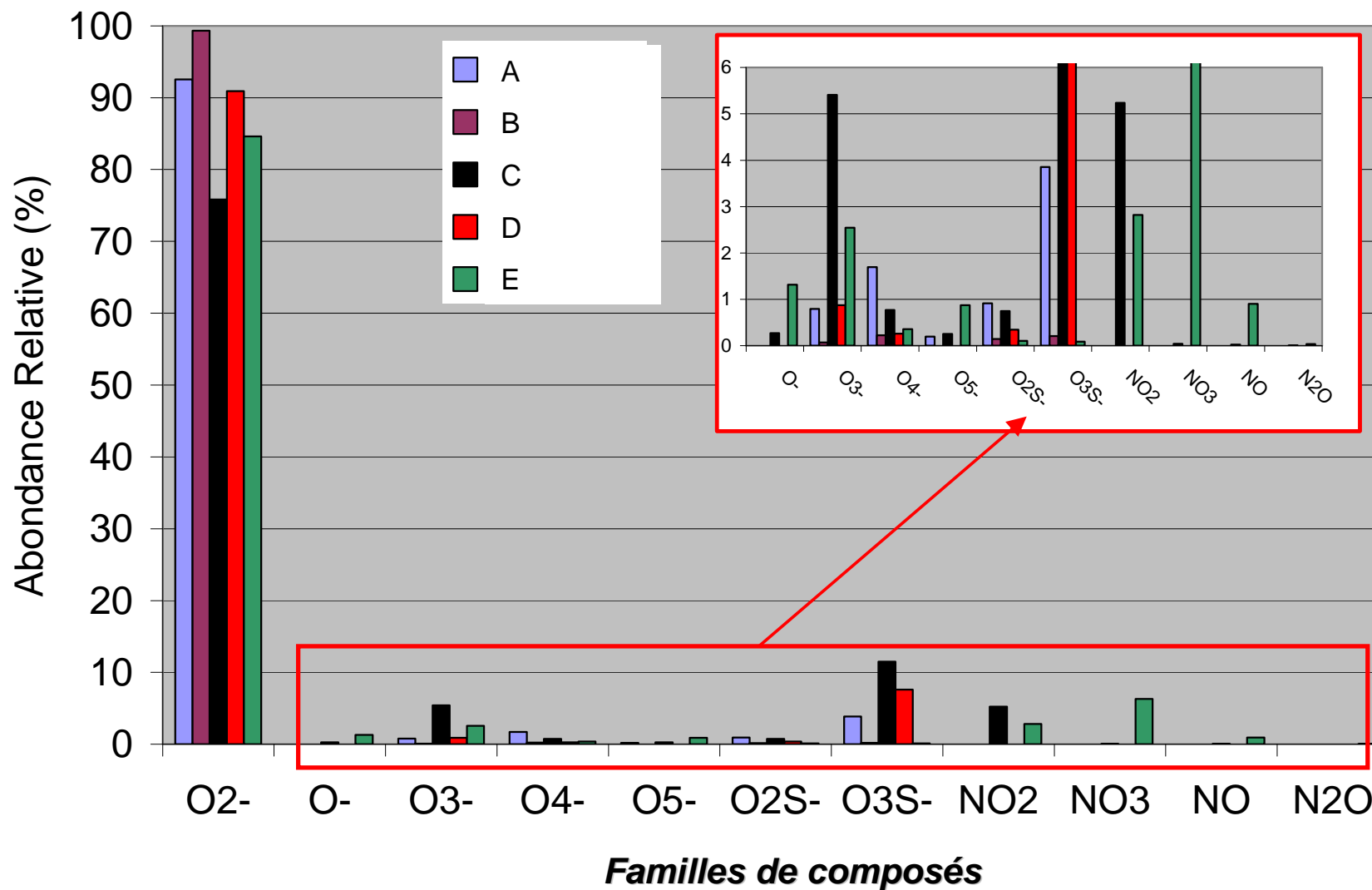
850 pics de masse détectés,

Résolution moyenne 600 000

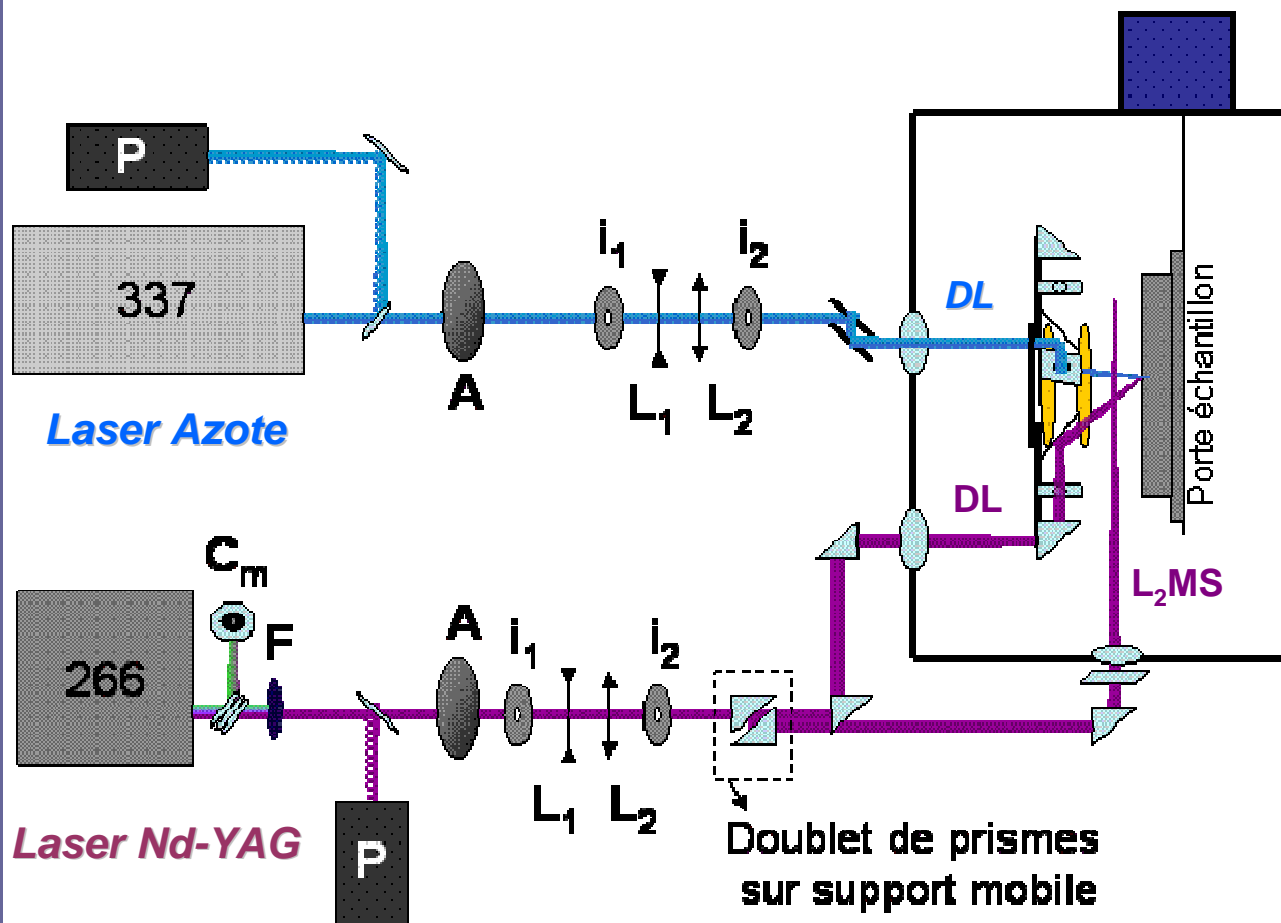


Spectre de masse ESI-FTICR en ions négatifs d'un brut de pétrole

Comparaisons des résultats obtenus pour différents pétroles bruts



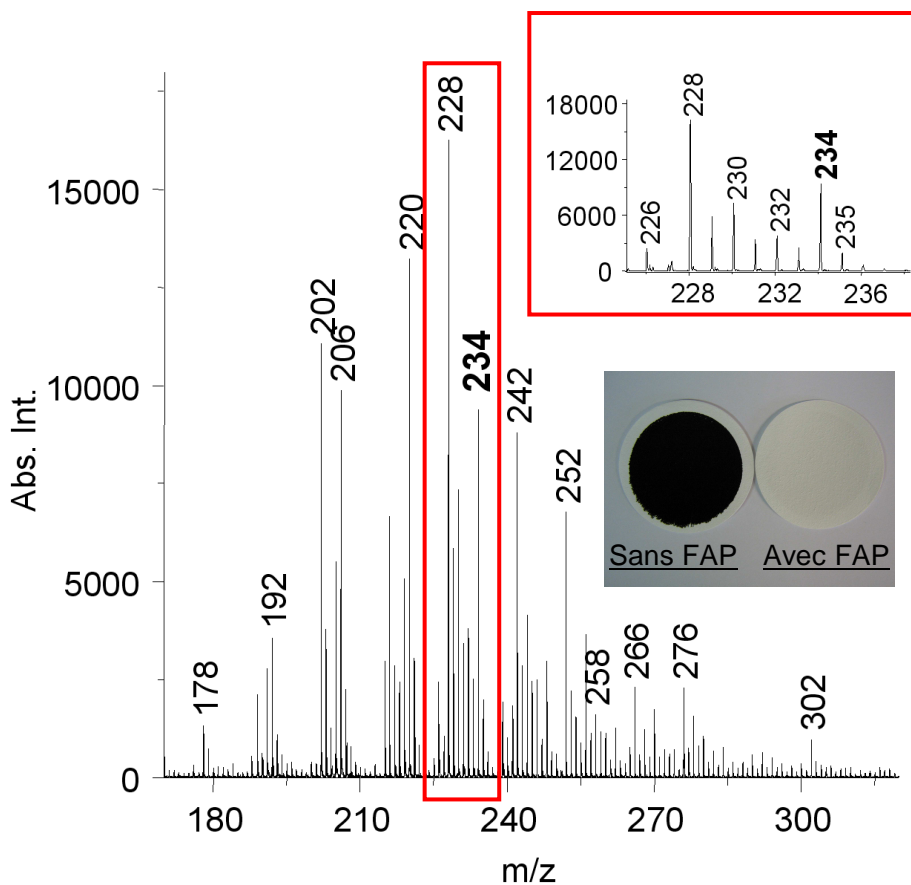
Couplage d'un laser Nd-YAG à un spectromètre de masse MALDI-TOF



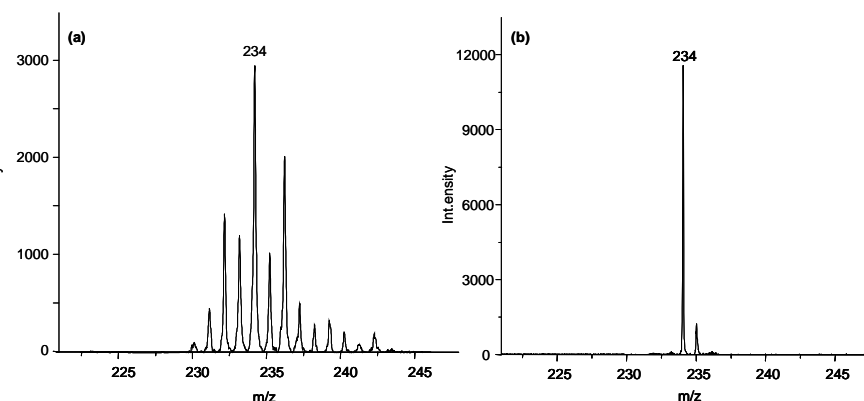
- P** : photodiode
- A** : atténuateur
- i** : iris
- L** : lentilles
- F** : filtre
- C_m** : cellule de mesure

Etudes de particules émises par un moteur diesel à 266 nm

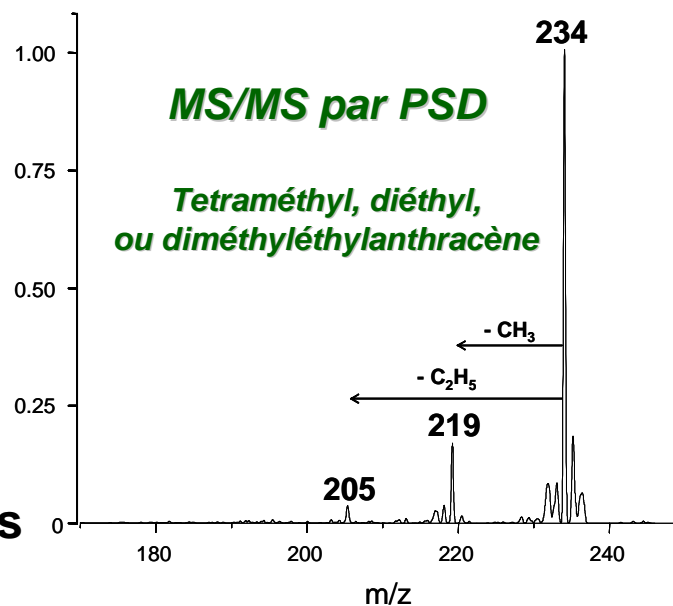
Thèse Gilles FRACHE (CIFRE TOTAL)



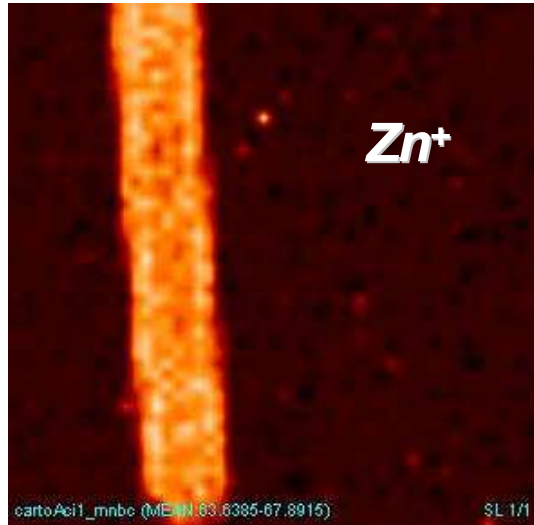
Spectre de masse DL-TOF en ions positifs de particules prélevées sur un filtre



Philips PM5715 (10ns) BNC Model 555 (1 ns)



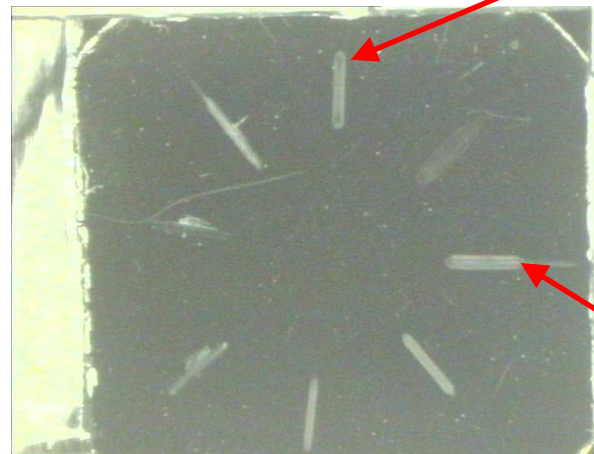
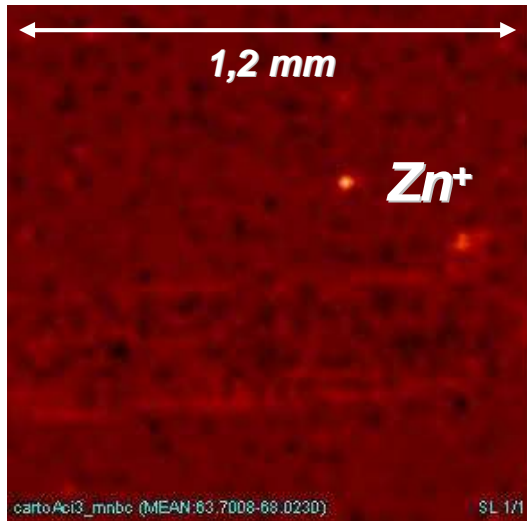
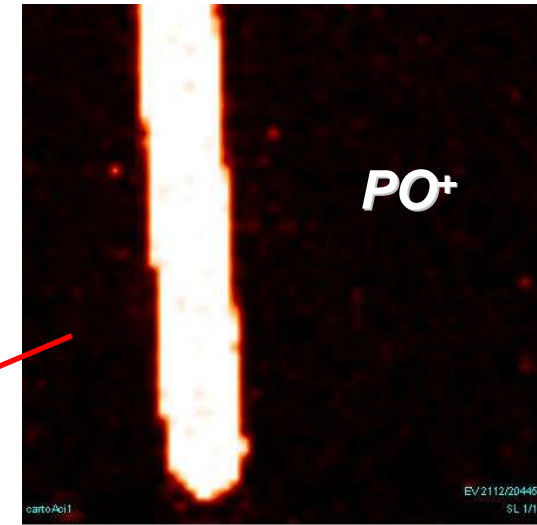
Imagerie par spectrométrie de masse de tests d'usure sur disque en acier



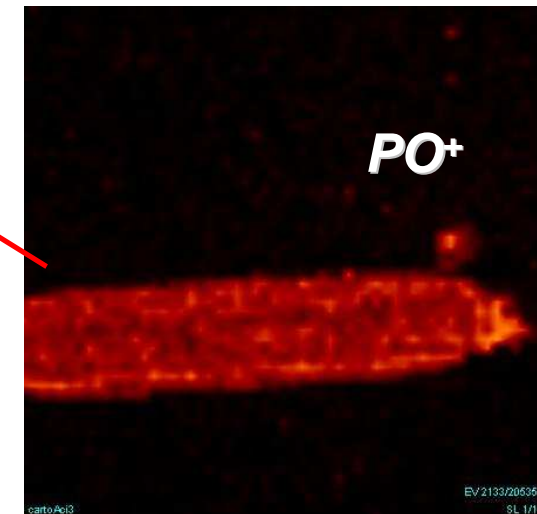
CRES (TOTAL)

$\lambda = 337 \text{ nm}$, un point tous les
20 μm soit 3481 spectres de
masse pour une image

**Lubrifiant additive avec du
DiThioPhosphate de Zinc**



Lubrifiant additive sans DTPZ



Montages et développements instrumentaux sur le FTICR-MS 9,4 T:

En cours:

- Couplage laser Nd-YAG à 266 nm
(opérationnel depuis sept 09)
- Couplage HPLC (prévu début 2010)

Prévus en 2010-2013

- Couplage sources APPI et/ou VUV
- Couplage injecteur type « nanomate »

Contrats:

- Poursuite des collaborations avec TOTAL, NESTLE, ATILH
- Développements des prestations pour les laboratoires de recherche publique et pour les PME et PMI

Besoins du C2SM

Maintenance et fonctionnement:	50 000 € / an
Equipements :	
Acquis en 2009: laser Nd-YAG 266 nm	20 000 € / 2009
prévus en 2010 et 2011: (APPI – VUV – NanoMate)	100 000 € / 2 ans
Personnel:	1 poste d'ingénieur