

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

FR 8803052

CEA-CONF - 1977

MURICH J.-

CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91191, FRA

SPECTRE DE NEUTRON EN SOURCE PAF AVEC SELS DE HCl LINEAIREMENT
COMPLEXATION AVEC LES ETHER-CORONNES

Communication présentée à : 6. Congrès International de Chimie Nucléaire, 1977

Draaborg (FR)
17-17 0, 1977

SPECTRE DE MASSE EN SOURCE FAB DES SELS
D'ALCALINO-TERREUX
COMPLEXATION AVEC LES ETHER-COURONNES.

J. ULRICH

CEA-IRDI : Service d'Etudes Analytiques
CEN-Grenoble

Au moyen d'une source FAB à désorption liquide, il est possible d'obtenir des ions alcalino-terreux, donc divalents, complexés par une molécule organique de type éther-couronne.

Les conditions de formation de ces ions complexes sont examinées de façon à faire apparaître les phénomènes de sélection de l'agent complexant pour les cations, en fonction de leur taille.

Les comportements respectifs des alcalins et des alcalino-terreux sont comparés, ce qui permet de différencier les phénomènes d'extraction des ions d'une source d'ions à désorption liquide d'une extraction par solvant de la chimie en solution.

INTRODUCTION

La spectrométrie de masse par désorption liquide (source FAB) consiste à bombarder, à l'aide d'atomes accélérés, la surface d'une matrice liquide (solvant à faible tension de vapeur) dans laquelle sont dissoutes les substances à étudier qui sont des composés ioniques, minéraux aussi bien qu'organiques ou des molécules neutres de préférence polaires. Bien entendu, ce sont les cations et les anions, formés lors de l'impact atomique, qui sont examinés séparément.

Les espèces désorbées sont représentatives, dans une certaine mesure, de ce qui existait dans la solution, ou à la surface de la matrice s'il n'y a pas homogénéité. En particulier, les phénomènes d'association ions-molécules et intermoléculaires interviennent au niveau des ions analysés. Ainsi, en présence de molécules polaires, des associations de molécules sont désorbées, maintenues par des liaisons hydrogènes principalement.

Les espèces ioniques non préexistantes dans la matrice sont formées par fixation d'un cation (proton ou cation alcalin par exemple); elles peuvent aussi apparaître par rupture d'une liaison fortement polarisée. Il est courant d'utiliser cette propriété en ajoutant quelques 10⁻² M/L de sel de sodium à la matrice pour faire apparaître sur le spectre de masse l'ion de cationisation M+Na qui résulte de l'association du cation alcalin et de la molécule dont on cherche à déterminer la masse. Cette "cationisation" résulte de la fixation de la charge positive de l'alcalin sur des sites nucléophiles, riches en électrons de la molécule organique.

Lorsque la molécule organique possède plusieurs sites nucléophiles disposés favorablement dans l'espace, de telle sorte qu'ils peuvent former une zone piège et même une cage fermée, le "complexe" ainsi formé est stable et il est désorbé d'autant plus facilement que le reste de la molécule n'est pas polaire, qu'il est peu lié au milieu qui l'entoure (matrice): c'est le cas des éther-couronnes et des cryptates utilisés en chimie en solution.

Les études antérieures concernent essentiellement les sels de métaux monochargés, les alcalins essentiellement, complexés dans une structure simple du type couronne ou dans des structures très sélectives telles que les ionophores de la biochimie.

Par contre, si l'ion est multichargé, l'excès de charge est neutralisé par des anions présents ou créés dans la matrice. Ce peut être l'anion du sel dissout ou un anion formé par bombardement de la matrice. Or il est connu qu'en solution dans l'eau ou les alcools ces sels sont dissociés et solvatés. En particulier, s'il y a des molécules à forte affinité cationique dans la solution, on forme de préférence le complexe d'association de cette molécule et du cation suivant les tailles relatives du cation et des molécules en présence (solvant et ligand); ce peut être un moyen pour complexer certains cations d'un mélange complexe et les extraire pour dosage.

Il nous a paru intéressant d'étudier les conditions de formation d'ions alcalino-terreux, donc divalents, complexés par une molécule organique (nous avons pris comme modèle l'éther couronne 18CR6) au coeur d'une source d'ions FAB, pour ensuite examiner les phénomènes de sélectivité liés aux tailles respectives du cation et de la molécule piège.

Ensuite, les comportements respectifs des alcalins et des alcalino-terreux sont comparés ce qui permet de mieux comprendre les phénomènes d'extraction des ions en spectrométrie de masse FAB et de les différencier de l'extraction des ions de la chimie en solution.

SPECTRES DE MASSE FAB DES SELS D'ALCALINO-TERREUX.

Les spectres de masse par bombardement d'atomes accélérés (FAB) sont effectués au moyen d'une source d'ions schématisée figure 1. Une cible, surface circulaire de cuivre de deux millimètres de diamètre, est recouverte d'un "solvant" suffisamment peu volatil pour être utilisé sous vide (glycérol par exemple) et dans lequel ont été dissoutes les substances concernées. Cette cible est bombardée par un faisceau d'atomes neutres de 6 à 10 Kev ce qui provoque pulvérisation et désorption de la surface liquide. Les ions émis, positifs ou négatifs, sont extraits par un potentiel convenable et accélérés vers le spectromètre de masse.

Un exemple de spectre de masse d'alcalino-terreux est montré sur la figure 2 ; on a dissous du nitrate de calcium dans du glycérol à une concentration de 0.1 M/L.

Les ions positifs sont de 3 types:

H+		Gln	Gl:glycérol
Ca++	(GL-H)(-)	Gln	
Ca++	A(-)	Gln	A(-):anion du sel.

Nous admettons que, dans la mesure où le sel est dissout dans le glycérol, il est dissocié en cations divalents solvatés par le glycérol de préférence aux associations cation-anion puisqu'on est à une concentration relativement faible (0.1 M/L). En fait, lors des chocs dus à l'impact du xénon, une partie de la surface liquide est volatilisée et, à la suite des nombreux chocs, les liaisons hydrogènes entre les molécules de glycérol sont rompues et des anions glycéryles apparaissent. D'autre part, les dications sont beaucoup trop électro-attracteurs pour être éjectés seuls ou simplement associés à des molécules neutres. Ils apparaissent donc sur le spectre associés à un anion glycéryle ou à un anion de la solution.

ETUDE DE LA COMPLEXATION DES CATIONS ALCALINO-TERREUX.

Les ions extraits de la source FAB résultent d'un ensemble de phénomènes situés à deux niveaux:

-le milieu liquide constitué par la matrice dans laquelle les espèces concernées sont en équilibre (sels, substance complexante). Ce milieu est celui de la chimie classique avec un solvant particulier, le glycérol; il y a dissociation des sels dissous, solvataion des ions par la matrice et complexations, lorsqu'une molécule à affinité notable pour le cation est présente.

-la surface soumise au bombardement atomique. Il y a volatilisation des couches superficielles avec apport d'énergie interne de quelques electron-volts aux espèces volatilisées. Ceci provoque des ruptures de liaisons faibles, en particulier les liaisons hydrogènes, ce qui donne naissance aux anions glycéryles et aux cations glycérols protonés.

On admet en première approximation que l'équilibre superficiel observé est l'image du milieu liquide du fait de l'agitation thermique, ceci lorsque la viscosité du milieu est faible. Bien entendu les phénomènes de surface (dûs aux surfactants) peuvent modifier cet équilibre de façon très importante. Le champ électrique d'extraction permet de prélever les ions intéressants (ici les ions positifs).

1) Complexation des alcalino-terreux par les éther-couronnes.

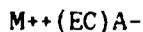
Les éther-couronnes, en solution, complexent préférentiellement les cations dont la dimension est légèrement inférieure à la dimension de la cage qu'ils forment. Cette propriété est utilisée pour extraire préférentiellement, d'une solution aqueuse au moyen d'une solution organique renfermant le complexant, les cations correspondant à la dimension de la cage, par exemple, le potassium pour le 18CR6.

Les ions de formule $M+(EC)$, $M+$ cation alcalin et EC éther-couronne, se forment quantitativement et l'étude du spectre de masse en fonction de la concentration permet de déterminer dans certaines conditions la constante d'association $M..(EC)$. En particulier, lorsqu'on effectue le spectre de masse d'une solution équimoléculaire des alcalins dans le glycérol contenant l'éther-couronne, il y a sélectivité et l'ordre d'affinité est le suivant:

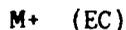


Les alcalino-terreux sont eux aussi complexés en solution par l'éther-couronne et les ions complexés ont été mis en évidence par spectrométrie de masse à partir de solutions aqueuses de nitrate de calcium ou de trifluorosulfonate (TFS) de calcium contenant l'éther couronne à la même concentration, cette solution étant mélangée à volume égal de glycérol (figure 3).

Les ions complexés extraits de la surface bombardée sont de la forme



un anion étant associé pour que la charge de l'espèce soit unitaire. Cette espèce monochargée n'est pas de la même nature que les ions complexés extraits des solutions d'alcalins



ce qui explique la différences des coefficients d'ex-tractions (il vaudrait mieux parler de rendements ioniques). Les concentrations d'alcalins dans la matrice, nécessaires pour avoir une proportion d'ions complexés extraits du même ordre de grandeur que pour les

alcalino-terreux, sont dix fois plus faibles.

Dans les deux cas, la complexation est presque totale si le sel dissous à la même concentration a un caractère surfactant. L'utilisation de sels surfactants permet en fait d'avoir en surface un milieu beaucoup plus riche en sel que le liquide global.

Il faut remarquer enfin que le caractère plutôt hydrophobe de l'éther couronne rend l'extraction du complexe alcalin plus facile que les ions de la matrice.

2) Sélectivité des alcalino-terreux.

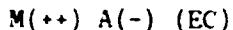
Une solution des quatre alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) sous forme de nitrates a été préparée à deux concentrations différentes dans l'eau: 0.1 et 0.05 M/L. Les spectres ont été tracés après mélange de cette solution, à volume égal, à une solution d'éther-couronne 18CR6 et à du glycérol. Les deux spectres obtenus montrent une sélectivité très nette pour le strontium et dans une moindre mesure pour le baryum (figure 4).

On retrouve la forte affinité de l'éther-couronne 18CR6 pour le strontium et le baryum, comme en chimie en solution.

Enfin, lorsqu'on ajoute à la solution précédente un volume égal de mélange équimoléculaire d'alcalins, à la même concentration de 0.05 M/L, le spectre de masse (figure 5) montre la forte sélectivité en faveur des alcalins. Cette sélectivité ne masque tout de même pas la sélectivité propre aux alcalino-terreux.

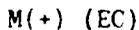
CONCLUSION

En spectrométrie de masse , les ions complexes monochargés positifs, dont le cation métallique est alcalino-terreux et le complexant un éther-couronne, ces ions résultent d'un équilibre où interviennent trois éléments : le sel, l'éther-couronne et la matrice. Ces ions de formule



ne sont observés qu'à partir de solutions de fortes concentrations de sel (0.1 M/L pour un sel non surfactant) et de ligand, du fait que la matrice est elle-même un ligand relativement fort. Si l'anion A(-) est surfactant, la formation de ces ions est grandement facilité.

Ces ions sont extraits de la source avec beaucoup moins de facilité que les ions complexes alcalins



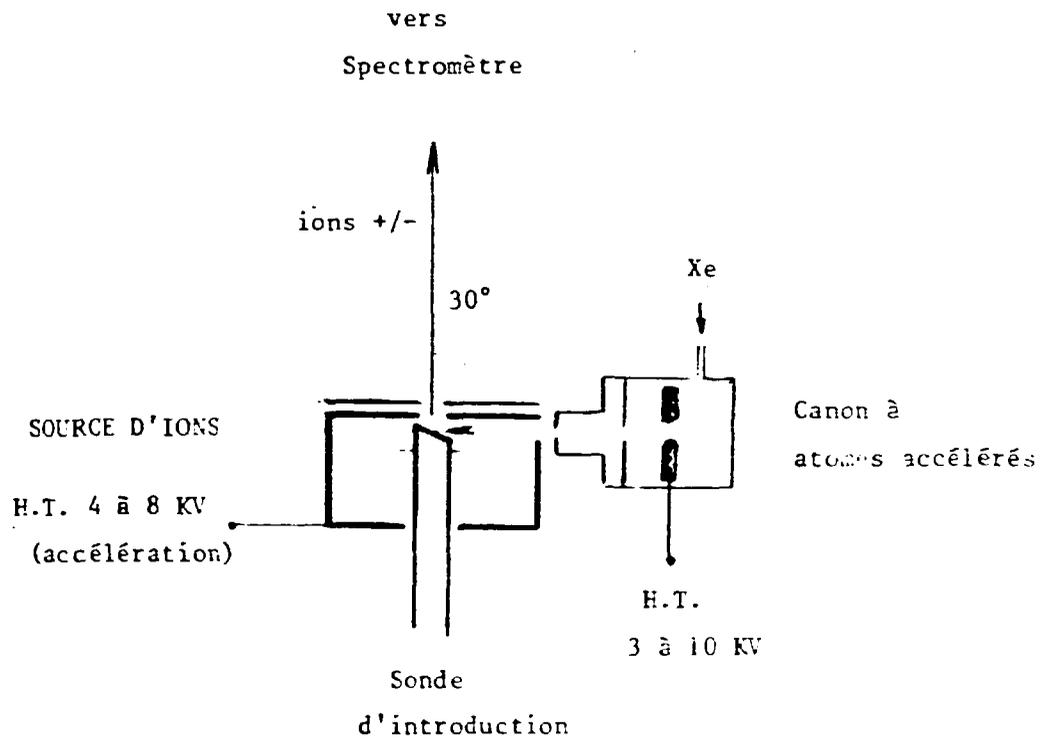
M étant le métal alcalin. La sélectivité de l'éther-couronne n'a de sens dans ces conditions, qu'à l'intérieur d'une famille de cations, soit monovalents, soit divalents.

En chimie en solution , on solubilise dans un solvant hydrophobe, à partir d'une solution aqueuse, des espèces complexes neutres du type



ou $M(+) A(-) (EC) , M \text{ alcalin, EC éther-couronne.}$

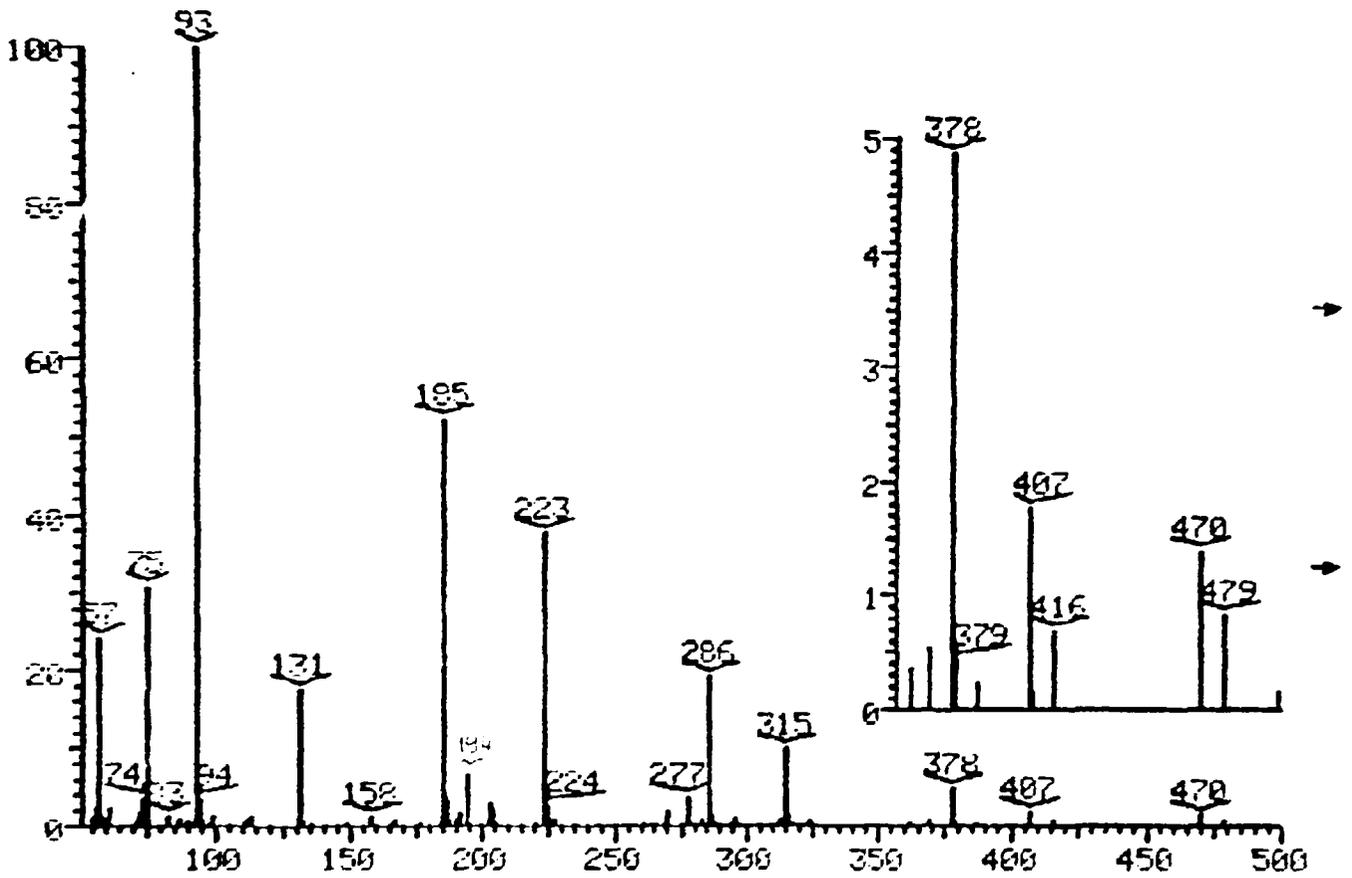
L'échange est stimulé, si l'anion a un caractère surfactant, en favorisant la présence des espèces actives à l'interface.



SOURCE D'IONS A BOMBARDEMENT ATOMIQUE (F.A.B.)

Figure 1

Figure 2 SPECTRE DE MASSE FAB(+) DU NITRATE DE CALCIUM.



Ca(NO₃)₂ : 0.1 M/L /Glycerol

Type d'ions.

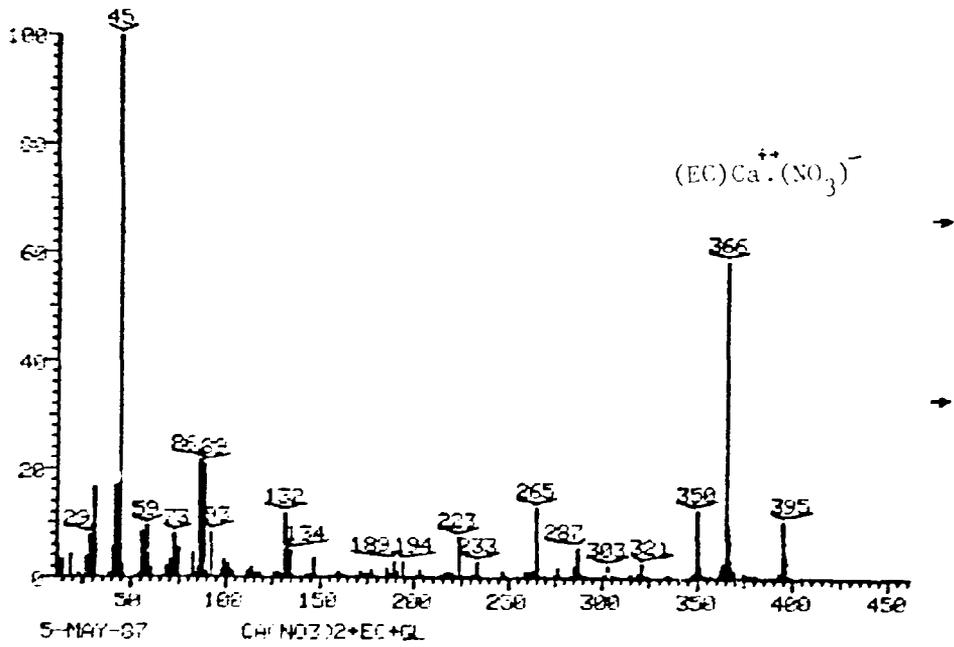
H(+)	GLn	93	185	277	369	
Ca(++)	(NO ₃)(-)	GLn	194	286	378	470
Ca(++)	(GL(-)H(-))	GLn	131	223	315	407

Figure 3

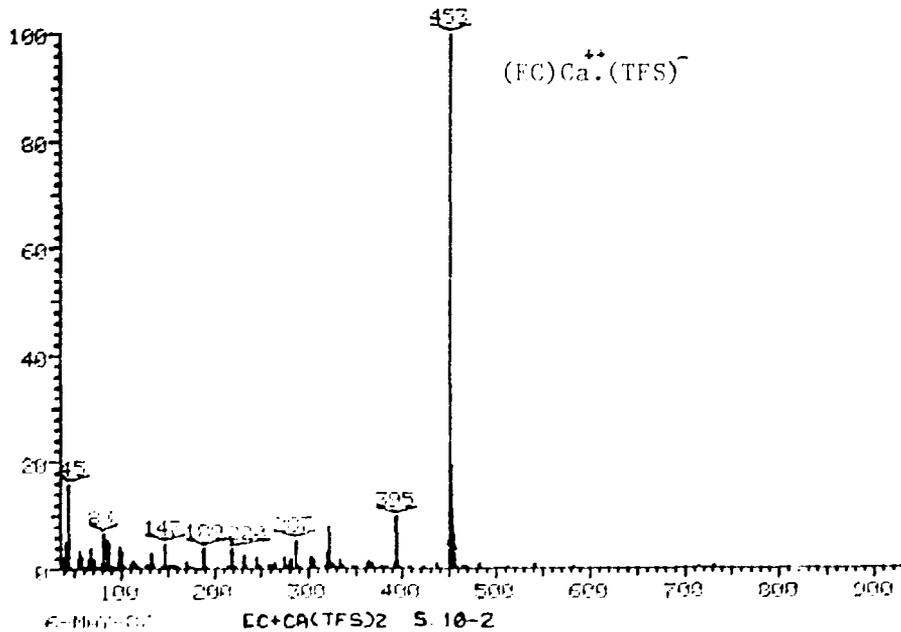
COMPLEXATION DU CALCIUM PAR 18CR6 : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ca}(\text{TFS})_2$

TFS= trifluoro sulfonate

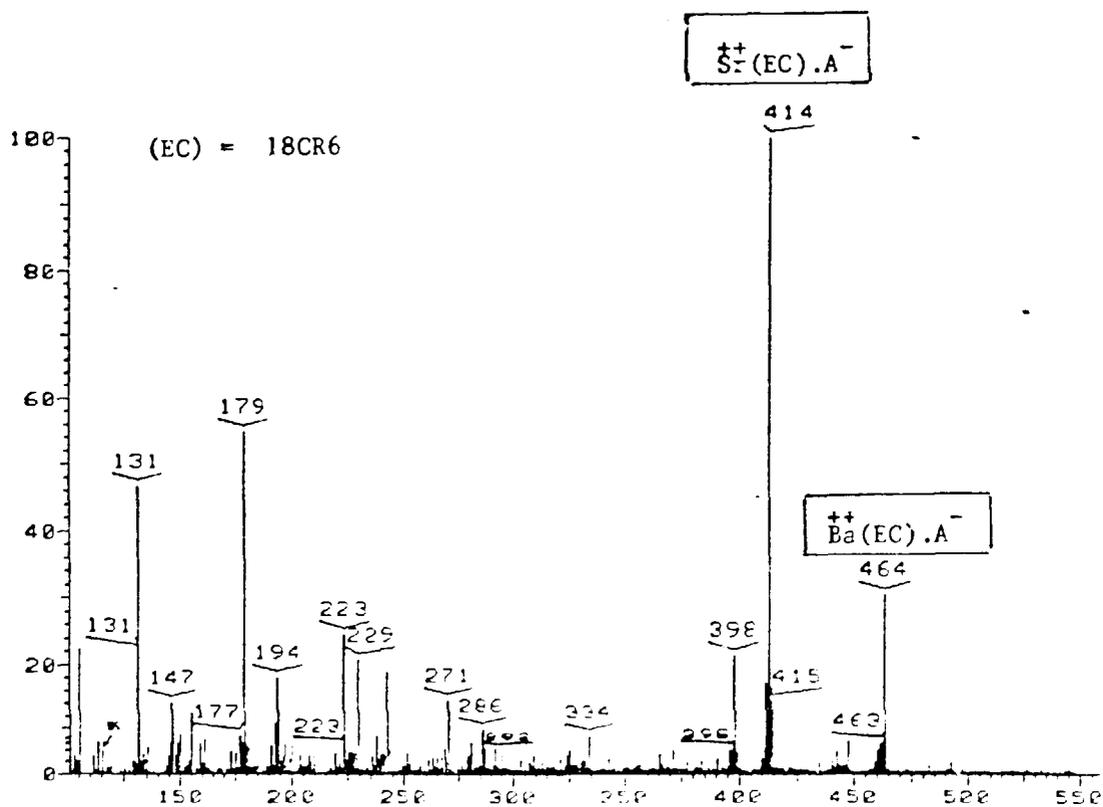
- a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 0.1 M/L
- 18CR6 : 0.1 M/L



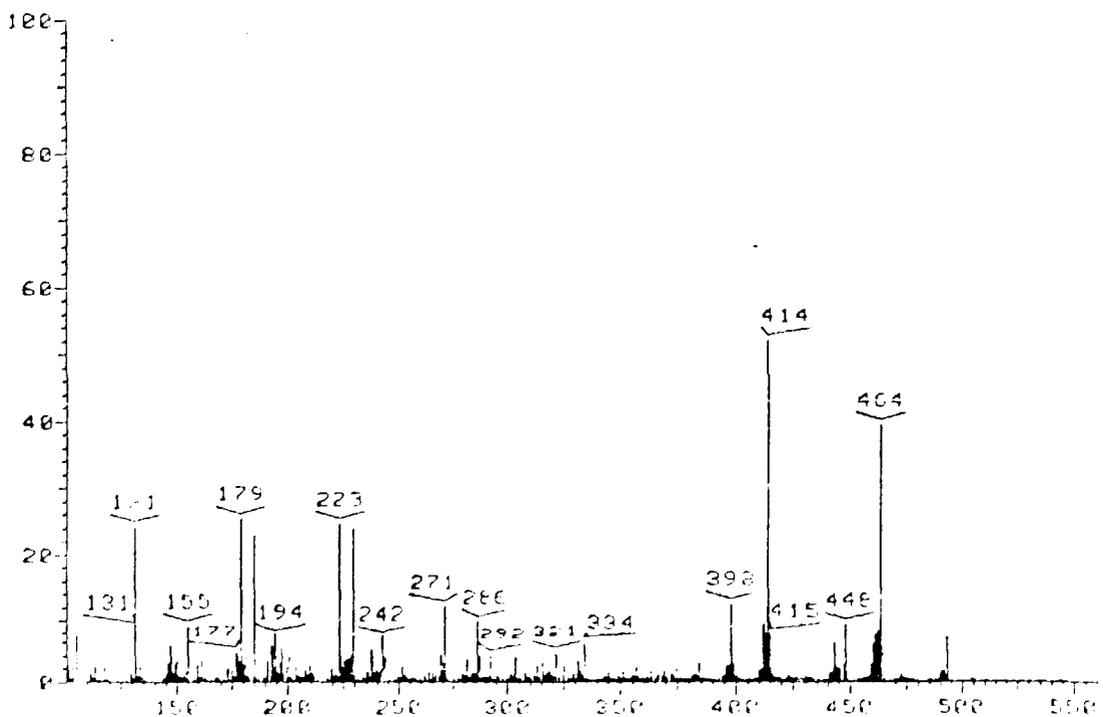
- b) $\text{Ca}(\text{TFS})_2$: 0.05M/L
- 18CR6 : 0.05M/L



Nitrates de Mg, Ca, Sr, Ba et 18CR6 (0.1 M/L)



Nitrates de Mg, Ca, Sr, Ba et 18CR6 (0.05 M/L)



Nitrates de Mg, Ca, Sr, Ba et 18CR6 (0.1 M/L)
 avec sels alcalins (Li,Na,K,Rb,Cs) (0.05 M/L)

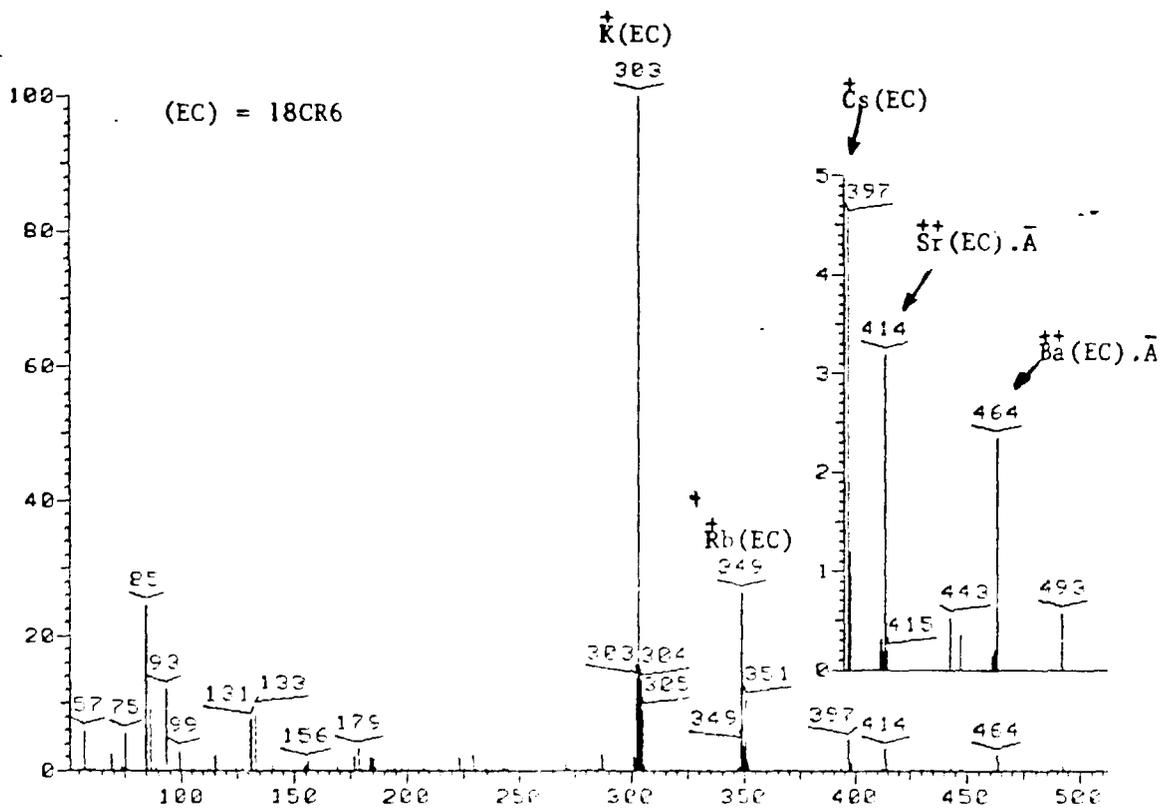


Figure 5

SELECTIVITE DE L'ETHER-COURONNE 18CR6 : ALCALINS + ALCALINO-TERREUX.