



Apports de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse des matrices complexes.

Mathilde Farenc

► To cite this version:

Mathilde Farenc. Apports de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse des matrices complexes.. Chimie analytique. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMR007 . tel-01528340

HAL Id: tel-01528340

<https://theses.hal.science/tel-01528340>

Submitted on 29 May 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Apport de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse de produits pétroliers et de polymères

**Présentée et soutenue par
Mathilde FARENC**

**Thèse soutenue publiquement le 02 mars 2017
devant le jury composé de**

M.	Frédéric	AUBRIET	Professeur de l'Université de Lorraine, Laboratoire LCP-A2MC ICPM, Metz	Rapporteur
M.	Christian	ROLANDO	Directeur de recherche CNRS, Université de Lille 1, Laboratoire MSAP, Villeneuve d'Ascq	Rapporteur
M.	Brice	BOUYSSIERE	Professeur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Laboratoire LCABIE / IPREM, Pau	Examineur
M.	Pierre	GIUSTI	Docteur, Total Raffinage Chimie, Harfleur	Examineur
M.	Jacques	MADDALUNO	Directeur de recherche CNRS, Université de Rouen Normandie, Laboratoire COBRA, Mont Saint Aignan	Examineur
Mme	Eleanor	RICHES	Docteur, Waters Corporation, Wilmslow	Examineur
M.	Carlos	AFONSO	Professeur de l'Université de Rouen Normandie, Laboratoire COBRA, Mont Saint Aignan	Directeur de thèse

Thèse dirigée par le Pr. Carlos AFONSO, laboratoire COBRA UMR 6014



Apport de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse de produits pétroliers et de polymères

Résumé : Le pétrole est une matrice complexe qui est raffinée afin d'être valorisée. Les fractions obtenues après raffinage sont variées et vont des composés légers (gaz, gazole ...) aux composés lourds (distillats sous vide, bitumes...). La coupe naphta subit des traitements tels que le vapocraquage pour obtenir les oléfines qui sont ensuite polymérisés notamment grâce à la catalyse métallocène pour produire les polyoléfines. Ce travail de thèse a porté sur la caractérisation des distillats sous vide, des polyoléfines, et des catalyseurs métallocènes afin de mieux maîtriser les différentes étapes du raffinage. Une comparaison des différentes sources à pression atmosphérique a été réalisée pour l'étude de distillats sous vide par spectrométrie de masse à mobilité ionique (IMMS). L'*electrospray* (ESI+) permet d'ioniser sélectivement les composés azotés basiques alors que la source ASAP ainsi que la source photoionisation à pression atmosphérique (APPI) permettent une identification des composés soufrés de type benzothiophènes. Les données IMMS obtenues en ESI fournissent des informations sur l'isomérisie des composés azotés de ce mélange complexe. Pour mieux comprendre ce contenu isomérique, un indicateur d'isomérisie basé sur la largeur à mi-hauteur des pics de mobilité ionique, a été développé. L'analyse de polymère a été réalisée à l'aide de la source ASAP. En particulier, dans le cas du polypropylène (PP) et du polyéthylène (PE) de nombreux résidus pyrolytiques fortement oxydés ont été mis en évidence. Des différences significatives en terme d'abondances relatives et au niveau des temps de dérive en mobilité ionique sont observées entre les polyoléfines et notamment entre des PP tactiques et atactiques. Enfin, une méthode d'analyse par ASAP de composés sensibles à l'air a été développée et a permis l'analyse des composés de type métallocènes, utilisés pour la polymérisation des polyoléfines.

Mots clefs : mobilité ionique, spectrométrie de masse, matrice complexes, sources d'ionisation, polymère, métallocène.

Contribution of ion mobility coupled to mass spectrometry for the analysis of petroleum products and polymers

Abstract: Petroleum is a highly complex mixture that needs to be refined in order to be commercialized. The petroleum fractions have various compositions from gasoline to petroleum coke. Naphtha distillation cut gives olefins by steamcracking which are polymerised using metallocene catalysts to produce polyolefins. This thesis work focused on the characterisation of vacuum gas oils, polyolefins and metallocene catalysts to better understand and optimized refining processes. A comparison of atmospheric pressure ionisation sources was realised for the characterisation of vacuum gas oils by ion mobility – mass spectrometry (IMMS). Electrospray (ESI+) source allows to selectively analyse the basic nitrogen containing species. The ASAP and APPI (atmospheric pressure photoionisation) sources allows to identify sulphur containing compounds like benzothiophenes. Based on the IMMS data, a new indicator based on the full width at half maximum (FWHM) of ion mobility peaks was developed to obtain isomeric information without any identification of the species. Polymers were also analysed using the ASAP source. In particular, polypropylene (PP) and polyethylene (PE) were analysed by ASAP-IMMS and allow us to identify the oxidized species obtained by atmospheric pressure pyrolysis. The relative abundance of these species and their drift time were significantly different between the different samples and notably between isotactic PP and atactic PP. Finally, a new method based on the ASAP source was developed to analyse air sensitive compounds like metallocene used for polyolefin polymerisation.

Keywords: ion mobility, mass spectrometry, complex matrices, ionisation sources, polymer, metallocene.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés au sein du laboratoire Cobra sous la direction de Carlos Afonso et au sein du département Analyse de Total Recherche et Technologie dans le laboratoire de Pierre Giusti. Cette thèse s'est effectuée dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche. Merci à Philippe Macon et Hassan Oulyadi de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans le département Analyse du TRTG et au sein de l'équipe Analyse et Modélisation du laboratoire Cobra.

Pour commencer, je souhaite remercier Frédéric Aubriet et Christian Rolando d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ce manuscrit et de leur intérêt pour ces travaux. Je remercie également Eleanor Riches, Brice Bouyssié et Jacques Maddaluno d'avoir bien voulu examiner ce travail de thèse.

Ces travaux de thèse ont pu aboutir grâce à un vrai travail d'équipe c'est pourquoi je voudrai remercier toutes les personnes présentes à mes côtés durant ces trois années.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Carlos Afonso pour ses conseils précieux, sa grande disponibilité tout le long de ces années et pour ses digressions toujours intéressantes. Je remercie tout autant Pierre Giusti de m'avoir fait confiance avec cette thèse, pour ses remarques toujours avisées et pour son dynamisme (il semble que je sois arrivée à conduire ce TGV). J'ai énormément appris lors de ces trois années grâce aux opportunités que vous m'avez offertes et je vous en suis reconnaissante.

J'ai un immense merci pour Sabrina Marceau et Benoit Baupy qui m'ont très rapidement intégré à leur équipe et m'ont fait me sentir à l'aise immédiatement. Sans leurs coups de main et leurs soutiens permanents je n'y serai pas arrivé ! Merci à Sandra Mariette, Didrik Haudebourg, Ahmad Al Farra et Olivier Serve qui m'ont toujours accueilli les bras ouverts pour le café. Merci à Véronique Leboucher pour ta réactivité malgré mes visites impromptues. J'ai également une pensée pour tout le département Analyse avec qui j'ai passé de très bons moments notamment au Touquet !

J'adresse un grand merci au groupe de spectrométrie de masse, particulièrement à Marie Hubert qui m'a formé à mon arrivée et qui a eu la gentillesse de relire ce manuscrit. Je remercie également, Corinne Loutelier-Bourhis qui a toujours été disponible pour toutes mes questions. Merci à Hélène Lavanant d'avoir été une colocataire de congrès exceptionnelle. Je remercie également Isabelle Schmitz-Afonso pour son implication lors de notre co-encadrement de stagiaire ainsi que Albert Marcual qui a toujours un sourire au café. Je remercie également les deux stagiaires de master que j'ai eu la chance d'encadrer pendant 6 mois, Laure Commin et Valentin Baillet, qui m'ont beaucoup appris sur moi-même.

Ensuite, je souhaite remercier tous mes collègues doctorants avec qui j'aurai partagé bien plus qu'un bureau : Virginie, Caroline et Salomé qui m'ont accueilli et m'ont formés à tout ce dont j'allais avoir besoin durant ces 3 ans. Un grand merci à Kévin pour sa bonne humeur contagieuse et ses jeux de mots volontaires ou pas... Merci à Anna d'avoir partagé mes goûts musicaux ! Merci Mathieu pour ta gentillesse et ta bienveillance. Merci Sébastien pour la découverte odorante des infusions de thym. Enfin, merci Abdellah pour ton humour toujours bien placé et insoupçonné. Je souhaite également remercier Nico pour ta serviabilité et ta gentillesse. Merci à tous les doctorants croisés à l'IRCOF avec qui j'ai fait un bout de chemin.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes proches : Lina, Romain et Laura grâce à qui je me suis senti chez moi à Rouen et qui m'ont permis d'oublier les nuages, merci aussi à Léa qui a su m'écouter et me soutenir de loin.

Enfin, un immense merci à mes parents et ma sœur pour leur aide, leur écoute, leur soutien inébranlable, leurs encouragements.

SOMMAIRE

Remerciements.....	III
Sommaire.....	V
Liste des abréviations	IX
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l’art	5
1.1 La matrice pétrolière.....	5
1.1.1 Composition du pétrole.....	5
1.1.2 Raffinage du pétrole	9
1.1.3 Caractérisation de la matrice pétrolière	12
1.2 La matrice polymérique	24
1.2.1 Généralités sur les polymères	24
1.2.2 Caractérisation des polymères par Spectrométrie de masse	27
1.2.2.1 Pyrolyse-Spectrométrie de Masse	28
1.2.2.2 Analyse par spectrométrie de masse avec des sources d’ionisation douces	29
1.2.3 Catalyse de polymérisation	31
1.2.3.1 Métallocènes	31
1.2.3.2 Méthylaluminoxanes (MAO).....	34
Chapitre 2 : Méthodes et techniques d’analyse	37
2.1 Sources d’ionisation.....	37
2.1.1 Electrospray Ionization (ESI)	38
2.1.2 Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)	39
2.1.3 Atmospheric Pressure Photo Ionization (APPI)	40
2.1.4 Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP)	42

2.1.5	Atmospheric pressure gas chromatography (APGC)	43
2.2	Couplage mobilité ionique et spectrométrie de masse (IMMS)	45
2.2.1	Principe	45
2.2.2	Le TWIMS	46
2.2.3	Calibration et calcul de CCS	47
2.2.4	Autres techniques de mobilité ionique	50
2.2.4.1	FAIMS (High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry)	50
2.2.4.2	TIMS (trapped ion mobility spectrometry)	51
2.2.5	Application aux matrices complexes	53
2.3	FT-ICR	55
Chapitre 3 :	<i>Matrices pétrolières lourdes</i>	61
3.1	Introduction	61
3.2	Article 1: Comparison of atmospheric pressure ionization for the analysis of heavy petroleum fractions with ion mobility – mass spectrometry	63
3.2.1	Abstract	63
3.2.2	Introduction	64
3.2.3	Experimental section	67
3.2.4	Results	69
3.2.4.1	Nitrogen speciation	72
3.2.4.2	Sulfur speciation	76
3.2.5	Conclusion	79
3.2.6	Acknowledgement	80
3.2.7	Supporting information	81
3.3	Article 2: Effective ion mobility peak width as a new isomeric descriptor for the untargeted analysis of complex mixtures using ion mobility - mass spectrometry	85
3.3.1	Abstract	85

3.3.2	Keywords	86
3.3.3	Introduction	86
3.3.4	Experimental section	89
3.3.5	Results and Discussion	90
3.3.6	Conclusion	100
3.3.7	Acknowledgement	101
3.3.8	Supporting information	101
3.4	Etude de l'ionisation de composés aliphatiques par ASAP et APGC.....	103
3.5	Conclusions et perspectives	109
Chapitre 4 :	<i>Matrices polymériques</i>	113
4.1	Introduction	113
4.2	Article 3 : Characterization of polyolefin pyrolysis species produced under ambient conditions by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and ion mobility – mass spectrometry	115
4.2.1	Abstract	115
4.2.2	Keywords	116
4.2.3	Introduction	116
4.2.4	Experimental.....	119
4.2.5	Results and discussion	121
4.2.6	Conclusion	130
4.2.7	Acknowledgement.....	130
4.2.8	Supporting Information	131
4.3	Article 4 : Atmospheric solid analysis probe mass spectrometry vs electrospray tandem mass spectrometry of polydimethylsiloxanes in positive and negative ionization modes.	133
4.3.1	Letter to the Editor	133

4.3.2	Acknowledgements	144
4.3.3	Supporting information	144
4.4	Conclusions et Perspectives.....	151
Chapitre 5 : Catalyse de polymérisation		153
5.1	Introduction	153
5.2	Article 5 : Inert - atmospheric solid analysis probe : a new fast and easy way to characterize air sensitive compounds by mass spectrometry	157
5.2.1	Abstract	157
5.2.2	Introduction	158
5.2.3	Experimental section	160
5.2.3.1	Sample preparation:	160
5.2.3.2	Instrumentation:	160
5.2.4	Results	162
5.2.5	Conclusion	170
5.2.6	Acknowledgement	170
5.3	Analyse de métallocène par introduction directe et par couplage boîte à gant - spectromètre de masse	171
5.4	Conclusions et Perspectives.....	175
Conclusion générale		177
Productions scientifiques		181
Références		185

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
BN	Acide Base Neutre (<i>acid, base, neutral</i>)
AP	Affinité protonique (<i>proton affinity</i>)
APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique (<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>)
APGC	Chromatographie gazeuse à pression atmosphérique (<i>Atmospheric pressure gas chromatography</i>)
API	<i>American petroleum institute</i>
APPI	Photoionisation à pression atmosphérique (<i>Atmospheric Pressure Photo Ionization</i>)
ASAP	Sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (<i>Atmospheric Solids Analysis Probe</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BT	Benzothiophène (<i>Benzothiophene</i>)
C#	Nombre de carbone (<i>Carbon number</i>)
CCS	Section efficace de collision (<i>collision cross section</i>)
CID	Dissociation induite par collision (<i>collision induced dissociation</i>)
Cp	Cyclopentadiényle (<i>Cyclopentadienyl</i>)
DART	Analyse directe en temps réel (<i>Direct analysis in real time</i>)
DBE	Nombre d'insaturation (<i>Double bond equivalent</i>)
DBT	Dibenzothiophène (<i>Dibenzothiophene</i>)
DMS	<i>Differential mobility spectrometry</i>
DP-APCI	Direct Probe Atmospheric Pressure Chemical Ionization
DSV	Distillat Sous Vide (<i>Vacuum gas oil</i>)
EI	Ionisation électronique (<i>electron ionization</i>)
EIC	<i>Chromatogramme d'un ion extrait (Extracted ion chromatogram)</i>
ESI	<i>Electrospray</i>
FAIMS	<i>High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry</i>
FID	<i>Free Induction Decay</i>
Flu	Fluorène
FSU	<i>Former Soviet Union</i>
FT-ICR	Résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (<i>Fourier transform ion cyclotron resonance</i>)
FWHM	Largueur à mi-hauteur (<i>Full width at half maximum</i>)
GC	Chromatographie en phase gazeuse (<i>gas chromatography</i>)
GCxGC	Chromatographie en phase gazeuse intégrale bidimensionnelle (<i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography</i>)
GC-MS:	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (<i>gas chromatography mass spectrometry</i>)
GPC	Chromatographie à perméation de gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HDT	Hydrotraitement catalytique (<i>Hydrotreatment</i>)
ICR	Résonance cyclotronique des ions (<i>ion cyclotron resonance</i>)
IE	Énergie d'ionisation (<i>ionization energy</i>)
IMMS :	Couplage spectrométrie de mobilité ionique et spectrométrie de masse (<i>Ion Mobility Mass Spectrometry</i>)
IMS	<i>Ion Mobility Spectrometry</i>
Ind	Indène (<i>Indene</i>)
I _p	Indice de polydispersité (<i>polydispersity</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JASMS	<i>Journal of the American Society of Mass Spectrometry</i>

LC	Chromatographie en phase Liquide (<i>liquid chromatography</i>)
LCxLC	Chromatographie en phase Liquide bidimensionnelle (<i>Two-dimensional liquid chromatography</i>)
LLS	<i>Louisiana Light Sweet</i>
MALDI	Desorption-ionisation laser assistée par matrice (Matrix assisted laser desorption ionisation)
MAO	Méthylaluminoxanes (<i>methylaluminoxane</i>)
M _n	Masse moyenne en nombre (<i>number-average molecular weight</i>)
MS	Spectrométrie de masse (<i>Mass Spectrometry</i>)
MS/MS	Spectrométrie de masse en tandem (<i>tandem mass spectrometry</i>)
M _w	Masse moyenne en masse (<i>weight-average molecular weight</i>)
PDMS	Polydiméthylsiloxane (<i>polydimethylsiloxane</i>)
PE	Polyéthylène (<i>Polyethylene</i>)
PEEK	Poly(éther éther cétone)
PEG	Polyéthylène glycol (<i>Polyethylene glycol</i>)
pH	Potentiel Hydrogène
PIONA	Paraffine, Isoparaffine, Oléfine, Naphtène, Aromatique (<i>n-paraffins, iso-paraffins, olefins, naphthenes aromatics</i>)
pKa	Constante de dissociation acide
PMMA	Poly(méthylméthacrylate) (<i>Poly(methyl methacrylate)</i>)
PP	Polypropylène (<i>polypropylene</i>)
Py	Pyrolyse (<i>pyrolysis</i>)
RMN	Résonance magnétique nucléaire (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
RX	Rayons X (<i>X-Ray</i>)
SARA	Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes (<i>saturates, aromatics, resins asphaltenes</i>)
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique (<i>size-exclusion chromatography</i>)
SI	Système international d'unité
SLIM	<i>Structure of lossless ion mobility</i>
SRIG	<i>Stacked ring ion guide</i>
TAN	Nombre d'acide total (<i>total acid number</i>)
TICC	Chromatogram du courant ionique total (<i>Total Ion Current Chromatogram</i>)
TIMS	<i>Trapped ion mobility spectrometry</i>
TM	Méthode des trajectoires (<i>Trajectory method</i>)
TOF	Temps de vol (<i>Time of flight</i>)
T-Wave	<i>Travelling wave</i>
TWIMS	<i>Travelling wave ion mobility spectrometry</i>
UAE	<i>United Arab Emirates</i>
VGO	Distillat sous vide (<i>Vacuum gas oil</i>)
WTI	<i>West Texas Intermediate</i>

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le pétrole est un mélange de composés résultant de la dégradation de matière organique depuis des millions d'années. Cette ressource fossile représentent 39.9% de l'énergie consommée en 2014 ce qui en fait l'énergie la plus utilisée dans le monde.¹ Le pétrole et ses dérivés sont en effet présents dans de nombreux aspects et produits de la vie courante comme l'énergie, les plastiques, les solvants et bien d'autres... Bien qu'omniprésente dans notre vie, cette ressource est limitée, impliquant des méthodes d'extraction de plus en plus complexes et de valoriser ses fractions notamment les plus lourdes.

Les fractions du pétrole les plus consommées sont les fractions légères qui regroupent les gaz, les matières premières de la pétrochimie, les essences, et les fractions intermédiaires que sont le kérosène et le gazole. Les composés de base de la pétrochimie sont les gaz légers : le méthane, l'éthane, le propane ou le butane ainsi que des mélanges d'hydrocarbure légers. Ces produits les plus lourds qui ne sont pas directement valorisable vont être transformés dans l'unité de vapocraquage en différents composés dont essentiellement les oléfines éthylène et propylène. Les oléfines sont à la base de la fabrication des polyoléfines telles que le polypropylène et le polyéthylène. Les polyoléfines font partie des polymères les plus utilisées et représentent 48.5% de la demande de plastiques en Europe en 2015.²

Les fractions les plus lourdes sont moins valorisées et ont des usages plus spécifiques tels que la lubrification (huiles) ou le revêtement (bitume). L'industrie du raffinage cherche généralement à convertir une partie de ces fractions lourdes en fractions légères. Ces

¹ Agency. Key World Energy Statistics 2016 [en ligne]. Disponible sur: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics.html>. (consultée le 24 décembre 2016).

² Europe. Plastics – the Facts 2016 An analysis of European plastics production, demand and waste data [en ligne]. Disponible sur: <http://www.plasticseurope.fr/centre-dinformations/publications.aspx>. (consultée le 24 décembre 2016).

conversions sont effectuées par des procédés catalytiques d'hydrotraitements, de craquage et d'hydrocraquage dans des unités spécifiques. Pour mieux comprendre les procédés de raffinage et mieux comprendre les propriétés des produits pétroliers il est primordial de pouvoir les caractériser au niveau moléculaire. Une meilleure caractérisation du pétrole brut et de ses fractions lourdes permet une meilleure valorisation de cette ressource grâce à l'optimisation de l'outil de raffinage.

Si les fractions légères sont facilement caractérisées par des méthodes d'analyse impliquant la chromatographie en phase gazeuse, les fractions lourdes représentent encore de nos jours un vrai challenge industriel et analytique.³ Le pétrole étant une matrice complexe constitué d'une grande diversité moléculaire, il est nécessaire d'utiliser des techniques d'analyse de grande capacité de séparation. De nombreuses stratégies analytiques⁴ ont été développées combinant différentes techniques analytiques afin de répondre à cette problématique notamment grâce à l'utilisation d'étapes de fractionnement ou de plusieurs dimensions de séparation.

Ce travail de thèse s'est articulé autour de trois axes. Le premier objectif de cette thèse a été d'étudier la matrice pétrolière lourde afin d'en améliorer sa caractérisation au niveau moléculaire par spectrométrie de masse. La seconde partie de ces travaux de thèse concerne l'analyse des polymères et plus particulièrement des polyoléfines. Enfin, la troisième partie concerne la caractérisation des catalyseurs utilisés lors de la polymérisation des polyoléfines. En effet, la compréhension de la catalyse de polymérisation est nécessaire pour optimiser les procédés de fabrication de même que la caractérisation des matrices polymériques est primordiale pour comprendre les propriétés physiques des polymères.

³ Marshall and Rodgers, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 37, 53-59.

⁴ Rodgers and McKenna, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 4665-4687.

La méthode de référence pour l'analyse de produits pétroliers lourds est la spectrométrie de masse à transformée de Fourier par résonance cyclotronique des ions (FT-ICR) qui offre à ce jour la plus grande résolution et précision de mesure de masse. La plus grande limite de cette approche est la quantification des composés. La spectrométrie de mobilité ionique (IMS) est une technique d'analyse basée sur la séparation des ions en phase gazeuse en fonction de leurs conformations. Elle consiste à séparer des ions dans une cellule contenant un gaz tampon sous l'action d'un champ électrique. Le temps de dérive dans la cellule IMS est de l'ordre de la milliseconde et dépend de la charge et de la section efficace de collision de l'ion (CCS). L'échelle de temps de la spectrométrie de mobilité ionique est parfaitement compatible avec celle de la spectrométrie de masse qui est de l'ordre de la microseconde ce qui permet de coupler ces deux techniques analytiques. Plusieurs instruments commerciaux combinant la spectrométrie de mobilité ionique et la spectrométrie de masse (IMMS) commerciaux sont apparus sur le marché depuis 10 ans.

Le premier chapitre de ce manuscrit est constitué de deux parties distinctes. La première partie présente la composition chimique de la matrice pétrolière, les processus du raffinage visant à obtenir les différentes fractions du pétrole ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour sa caractérisation. La seconde partie concerne les polymères et leur fabrication. La composition et la structure de ces matrices polymères sont décrites ainsi que les méthodes de caractérisation par spectrométrie de masse. Enfin, la catalyse métallocène utilisée pour la polymérisation des polyoléfines est présentée ainsi que les méthodes de caractérisation des ces composés.

Le second chapitre est consacré aux techniques et méthodes d'analyses utilisées durant ces travaux de thèse. Une description des sources d'ionisation utilisées est effectuée suivi de la présentation du couplage mobilité ionique et spectromètre de masse et du spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier.

Le troisième chapitre est dédié aux résultats concernant la matrice pétrolière par IMMS. L'analyse directe de la même matrice pétrolière lourde est effectuée avec différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique. L'intérêt et les avantages de chaque source d'ionisation pour la caractérisation du pétrole par IMMS sont présentés. Un nouveau logiciel de traitement de données développé pour le pétrole a été utilisé. Il a été montré dans ce travail de thèse que la mobilité ionique en deuxième dimension de séparation appliquée à une matrice pétrolière complexe permet de mieux décrire l'échantillon et d'obtenir un nouvel indicateur pour caractériser sa diversité isomérique. Enfin, une étude de l'ionisation à pression atmosphérique directe ou suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse est présentée.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats de l'analyse de la matrice polymérique. L'analyse des polyoléfines qui sont des alcanes de hautes masses constituent un challenge analytique. L'utilisation d'une source d'ionisation à pression atmosphérique, l'ASAP, permettant l'ionisation de ces polymères par la production de produits de pyrolyse est présentée. Cette source d'ionisation directe est ensuite comparée à l'*electrospray* (ESI) pour l'analyse de polydiméthylsiloxane.

Le cinquième chapitre est consacré à la catalyse métallocène. Les métallocènes sont des composés sensibles à l'air et à l'humidité. Ils ont été analysés à l'aide de différentes sources d'ionisation et en couplant une boîte à gant à un spectromètre de masse de façon à les analyser dans des conditions contrôlées et non réactives. Enfin, une nouvelle méthode d'analyse qui permet le transport de composés sensibles à l'air jusqu'à la source du spectromètre de masse sans boîte à gant est présentée.

Au travers de ces 5 chapitres sera ainsi détaillée la complexité des matrices pétrolières et polymères au niveau moléculaire et les stratégies analytiques mises en place durant cette thèse pour les caractériser.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1.1 LA MATRICE PÉTROLIÈRE

Le pétrole est un mélange naturel résultant de la décomposition de matière organique sous certaines conditions de pression et de température.⁵ Ce mélange complexe est composé principalement de carbone, d'hydrogène ainsi que de quelques pourcents d'azote, d'oxygène et de soufre. Des traces de métaux sont également observées. Ces proportions varient en fonction des gisements et de la provenance géographique du pétrole. Cette composition détermine en partie sa valeur marchande. Par exemple, un pétrole de faible densité, donc contenant plus de molécules légères aura une valeur marchande supérieure. De même qu'un pétrole ayant une faible teneur de soufre sera plus facile à raffiner et sera en conséquence plus cher à l'achat. Ce chapitre présentera les différences majeures de compositions et les termes clefs utilisés dans ce domaine puis les méthodes de caractérisation notamment l'analyse par la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FT-ICR) et la spectrométrie de mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse (IMMS).

1.1.1 COMPOSITION DU PÉTROLE

Le pétrole est majoritairement composé de composés hydrocarbonés qui sont classés dans quatre familles :

- Les paraffines (alcanes) et les *iso*-paraffines (*iso*-alcanes) qui correspondent aux hydrocarbures aliphatiques saturés de formule brute C_nH_{2n+2} . Ces composés peuvent être linéaires (paraffines) ou ramifiés (*iso*-paraffines).

⁵ Broad. Tracing Oil Reserves to Their Tiny Origins [en ligne]. Disponible sur: <http://www.nytimes.com/2010/08/03/science/03oil.html>. (consultée le 12 Dec 2016).

- Les oléfines qui correspondent aux hydrocarbures aliphatiques insaturés de formule brute C_nH_{2n} . Ces composés peuvent être linéaires ou ramifiés.
- Les naphènes (cyclo-alcanes) qui correspondent aux hydrocarbures aliphatiques cycliques saturés de formule brute C_nH_{2n} . Ces composés possèdent un ou plusieurs cycles composés de 5 à 6 carbones dont les substituants peuvent être linéaires ou ramifiés.
- Les aromatiques qui sont des composés pouvant contenir à la fois un ou plusieurs cycles aromatiques, un ou plusieurs cycles naphéniques et une ou plusieurs chaînes ramifiées ou linéaires.

À cette diversité de composés hydrocarbonés s'ajoute la diversité des composés contenant des hétéroatomes et/ou des métaux. Ces impuretés pouvant être présentes en grande quantités, correspondent à tout ce qui n'est pas « hydrocarbonés », c'est-à-dire :

- de l'eau ou du sable nécessaire à l'extraction du pétrole,
- des composés hétéroatomiques présents dans le pétrole brut contenant de l'azote, du soufre ou de l'oxygène,
- des traces de composés organométalliques tels que les porphyrines contenant du nickel ou du vanadium.

Le taux d'impuretés est un critère essentiel du pétrole car ces composés devront être retirés des différentes fractions. En effet, il est essentiel que les impuretés soient éliminées pour valoriser les fractions et répondre ainsi aux spécifications pour pouvoir être commercialisées.

1.1.1.1 Composés soufrés

Les composés soufrés correspondent à la plus grande proportion de composés hétéroatomiques et sont répartis dans trois familles chimiques : les thiols (également appelés mercaptans), les sulfures (ou soufrés aliphatiques) et enfin les thiophènes et leurs dérivés. La teneur en composés soufrés est corrélée à la densité et donc ils sont plus concentrés dans les fractions lourdes. Les problèmes que posent ces composés soufrés

sont principalement liés à l'émission de SO_x. Par ailleurs ces derniers empoisonnent les catalyseurs présents dans la ligne d'échappement de véhicules, ce qui se traduit par une augmentation de leurs émissions polluantes (CO, HC, NO_x). Les normes européennes définissent donc une spécification sur le taux de soufre dans les carburants. Cette dernière a été régulièrement abaissée pour pallier cette pollution et notamment l'émission de particules. Depuis 2009, la commission européenne a fixé une limite de 10 mg/kg de soufre dans les carburants du marché (Directive 2009/30/CE⁶). Cette spécification implique l'utilisation de techniques de désulfurisation lors du procédé de raffinage. Or de nombreux processus catalytiques utilisés lors du raffinage sont aussi désactivés par ces composés soufrés.⁷ Leurs caractérisations est un enjeu crucial afin d'optimiser leurs procédés d'élimination tels que l'hydrodésulfurisation.⁸

1.1.1.2 Composés oxygénés

La teneur en oxygène dans le pétrole brut est également un indicateur important. La mesure du « total acid number » (TAN) permet de donner une estimation de l'acidité d'un pétrole brut. Ce critère est particulièrement important car les composés acides entrent en compte dans des mécanismes de corrosion de certaines unités de raffinage.⁹ Parmi ceux-ci, les acides naphthéniques, définis comme des acides carboxyliques comprenant un ou plusieurs cycles aliphatiques saturés possèdent une structure

⁶ Directive 2009/30/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009 modifiant la directive 98/70/CE en ce qui concerne les spécifications relatives à l'essence, au carburant diesel et aux gazoles ainsi que l'introduction d'un mécanisme permettant de surveiller et de réduire les émissions de gaz à effet de serre, modifiant la directive 1999/32/CE du Conseil en ce qui concerne les spécifications relatives aux carburants utilisés par les bateaux de navigation intérieure et abrogeant la directive 93/12/CEE (JO L 140 du 5.6.2009)

⁷ Nasri et al., *Energy Fuels* **1998**,12, 1130-1134.

⁸ Ma et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**,33, 218-222; Ma et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**,35, 2487-2494; Schulz et al., *Catal. Today* **1999**,49, 87-97; Choudhary et al., *Environ. Sci. Technol.* **2008**,42, 1944-1947; Purcell et al., *Energy Fuels* **2007**,21, 2869-2874; Wang et al., *Anal. Chem.* **2014**,87, 1083-1088; Janusson et al., *Analyst* **2016**.

⁹ Turnbull et al., *Corrosion* **1998**,54, 922-930.

complexe qui rend leurs caractérisations difficiles.¹⁰ Ces composés sont également parfois utilisés comme marqueurs pour obtenir des informations sur la géolocalisation du pétrole brut.¹¹

1.1.1.3 Composés azotés

Tous comme les autres composés hétéroatomiques, les composés azotés posent des difficultés durant le processus de raffinage. Certains composés azotés empoisonnent les catalyseurs et produisent lors de la combustion du carburant des oxydes d'azote qui engendrent des pluies acides nuisibles à l'environnement¹². On distingue deux familles de composés azotés comme le montre la **Figure 1**. Les composés azotés basiques capables de capter un proton tels que la pyridine dont le doublet non liant de l'azote est libre. Et les composés azotés non basiques qui ne peuvent pas capter de proton tels que le pyrrole dont le doublet non liant participe à l'aromaticité du cycle. Les composés azotés empoisonnent les catalyseurs de conversion et posent donc problème dans l'outil de raffinage.¹³

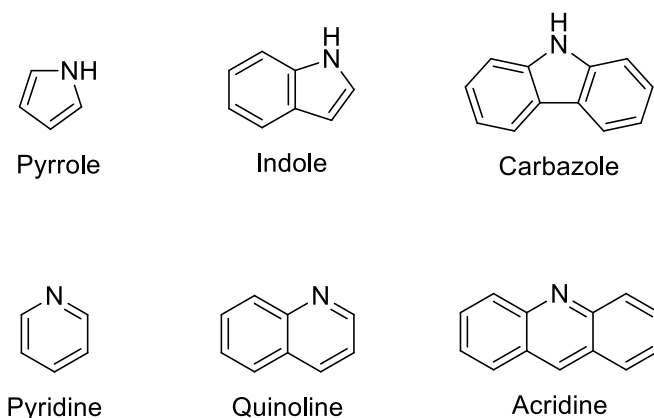


Figure 1: Représentation de composés azotés non basiques en haut et de composés azotés basiques en bas

¹⁰ Barrow et al., *Anal. Chem.* **2003**,75, 860-866; Tomczyk et al., *Energy Fuels* **2001**,15, 1498-1504; Headley et al., *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **2013**,48, 1145-1163.

¹¹ Qian et al., *Energy Fuels* **2001**,15, 1505-1511; Fan, *Energy Fuels* **1991**,5, 371-375.

¹² La Vopa and Satterfield, *J. Catal.* **1988**,110, 375-387; Worstell et al., *Fuel* **1981**,60, 485-487; Von Mühlen et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 3572-3580.

¹³ Angelica Hidalgo-Vivas et al., *Researchgate* **2015**.

1.1.1.4 Les métaux

Les composés contenant des métaux peuvent être sous deux formes : sels inorganiques ou composés organométalliques. Les composés contenant du vanadium ou du nickel sont retrouvés en plus grandes quantités complexés en tant que porphyrines (macrocycle constitué de 4 pyroles liés entre eux).¹⁴ On peut également retrouver du cuivre, du fer, du calcium, du magnésium, du zinc et enfin du titane. Tout comme le soufre, ces composés se concentrent dans les fractions lourdes.¹⁵

1.1.2 RAFFINAGE DU PÉTROLE

Le pétrole peut être récupéré du réservoir par plusieurs procédés. La première méthode consiste simplement à profiter de la surpression entre le gisement et le fond du réservoir pour l'extraire. Lorsque ce différentiel de pression devient trop faible, de l'eau sous pression peut alors être injectée afin de maintenir le rendement du puits.¹⁶ Suite à cette extraction, des étapes de nettoyage sont nécessaires. En effet, des sels présents dans l'eau utilisée pour l'extraction ont pu contaminer le pétrole. De même, du sable a pu être entraîné lors de l'extraction. Des étapes préliminaires au raffinage telles que le dessalage et le dessablage sont effectuées afin d'éliminer les sels et le sable résiduels.

Le raffinage du pétrole est basé sur la distillation et permet de séparer les différents constituants du pétrole brut en fractions valorisables.¹⁷ Pour cela, deux unités principales entrent en jeu comme le montre le **Schéma 1** : la distillation à pression atmosphérique et la distillation sous vide. De façon générale, le brut n'est pas chauffé au-delà de 400°C afin d'éviter le craquage. La première distillation permet de séparer les fractions les plus

¹⁴ McKenna et al., *Energy Fuels* **2014**,28, 2454-2464.

¹⁵ Desprez et al., *Energy Fuels* **2014**,28, 3730-3737.

¹⁶ Bret-Rouzaut and Favennec. *Recherche et production du pétrole et du gaz: réserves, coûts, contrats*, 2e Edition ed.; Editions Technip, **2010**.

¹⁷ Gary et al. *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Fifth Edition ed.; CRC Press, **2007**.

légères correspondant aux molécules contenant entre 1 et 25 atomes de carbone. Le reste du pétrole brut est appelé résidu atmosphérique. La seconde distillation, sur ce résidu, est effectuée sous vide et permet d'obtenir les composés contenant entre 25 et 50 atomes de carbone (les températures d'ébullition de ces composés sont abaissées grâce au vide dans la colonne). Les composés restant après cette deuxième distillation forment ce que l'on appelle le résidu sous vide et qui est constitué de composés très lourds. Ces derniers peuvent être valorisés sous forme de bitumes ou transformer en molécules plus légères dans les unités de conversion par craquage catalytique.

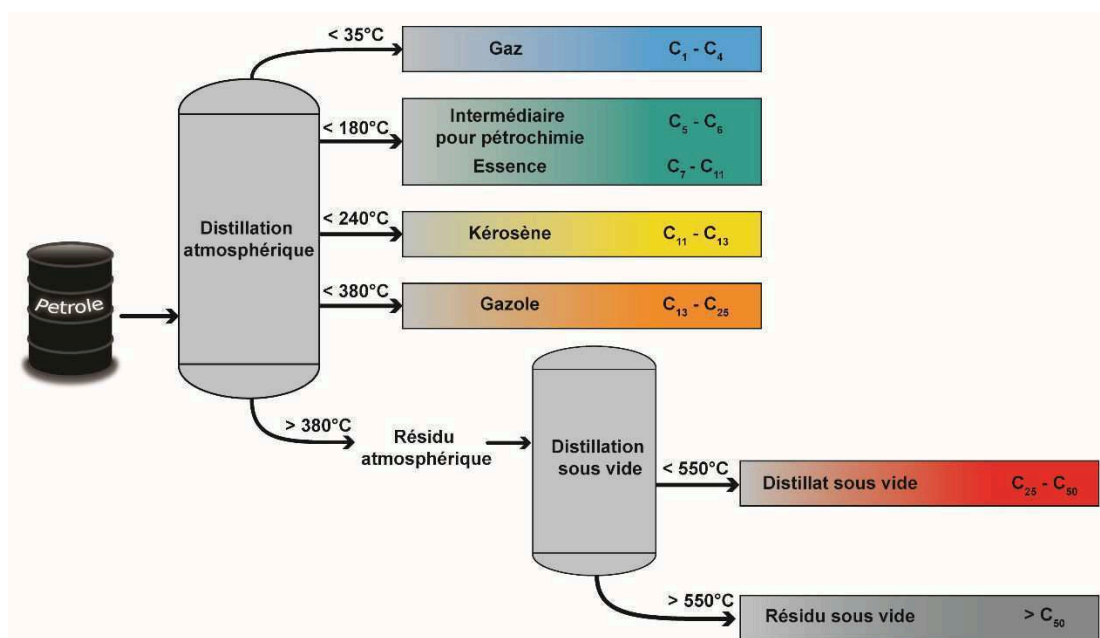


Schéma 1: Schéma simplifié du raffinage du pétrole

Les limites des coupes ne sont qu'indicatives car elles dépendent des limites de température définies par l'opérateur du procédé. Les coupes pétrolières obtenues par la distillation à pression atmosphérique correspondent aux gaz, aux carburants et aux intermédiaires pour la pétrochimie qui ont une forte valeur ajoutée. Ce qui n'est pas le cas des coupes plus lourdes obtenues après distillation sous vide, en effet d'autres traitements tels que le craquage catalytique entrent en jeu. Une bonne caractérisation de ces coupes lourdes (à partir du résidu atmosphérique) est donc nécessaire pour que ces

traitements soient le plus efficace possible. Or, la complexité des fractions du pétrole augmente exponentiellement avec le nombre de carbone comme indiqué dans le **Tableau 1**.¹⁸ C'est pourquoi ce travail de thèse a été consacré plus particulièrement à la caractérisation des coupes pétrolières lourdes.

Tableau 1 : Coupes pétrolières et leurs spécifications indicatives

Nombre de Carbone	Point d'ébullition (°F)	Point d'ébullition (°C)	Nombre d'isomère	Exemple de coupes pétrolières		
5	97	36	3	}	Essence	
8	258	126	18			
10	345	174	75			
12	421	216	355	}	Diesel, kérosène et distillats	Intermédiaires
15	519	271	4347			
20	651	344	3.66E+05	}	Distillat sous vide	Résidu atmosphérique
25	755	402	3.67E+07			
30	840	449	4.11E+09			
35	912	489	4.93E+11			
40	972	522	6.24E+13	}		
45	1022	550	8.22E+15			
60	1139	615	2.22E+22			
80	1242	672	1.06E+31	}	Résidu sous vide et asphalte	
100	1306	708	5.92E+39			
						Résidu non distillable

Tableau reproduit de ¹⁸ avec la permission de l'éditeur. Copyright 1988 American Chemical Society.

¹⁸ Altgelt and Boduszynski. *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*; Taylor & Francis: New York, **1993**.

1.1.3 CARACTÉRISATION DE LA MATRICE PÉTROLIÈRE

La caractérisation d'un pétrole brut s'effectue à différents niveaux. Le premier niveau de caractérisation consiste à déterminer des paramètres globaux, qualifiés de macroscopiques, tels que la densité, le nombre total d'acide, la teneur en soufre... Des méthodes d'analyse normalisées ont été mises en place notamment par l'«American society for testing and materials» (ASTM).¹⁹ L'American petroleum institute (API) a également défini une caractéristique spécifique appelée indice API qui est inversement proportionnel à la densité du pétrole.²⁰ Cette information est directement reliée à l'aromaticité du mélange car un pétrole très aromatique aura une densité plus élevée qu'un pétrole peu aromatique. Ces caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut vont permettre de classer les différents gisements et d'en déterminer leurs valeurs respectives comme le montre la carte suivante :

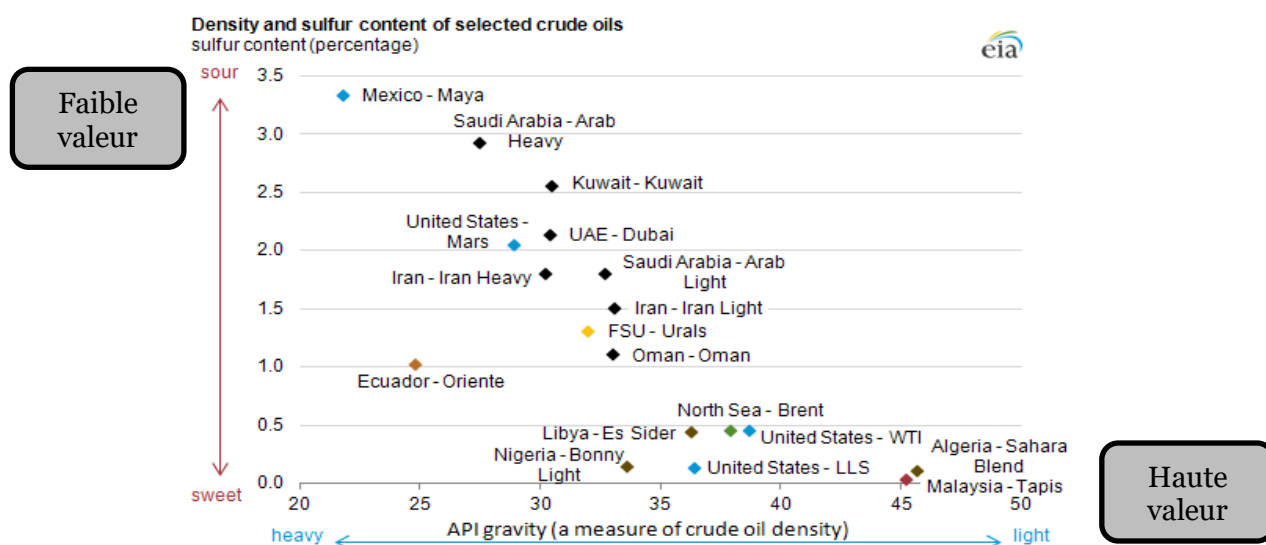


Figure 2 : Représentation de pétrole brut de différentes provenances en fonction de leurs densités et de leurs teneurs en soufre.²¹

¹⁹ ASTM International [en ligne]. Disponible sur: <http://www.astm.org/>. (consultée le 20 novembre 2016).

²⁰ API [en ligne]. Disponible sur: <http://www.api.org/>. (consultée le 20 novembre 2016). ; Ruh et al. *Systems of Units. National and International Aspects*; Kayan, Carl F.: American Association for the Advancement of Science, **1959**.

²¹ Energy Information Administration. *Crude oils have different quality characteristics* [en ligne]. Disponible sur: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=7110>. (consultée le 4 octobre 2016).

Le second niveau de caractérisation du pétrole nécessite une étape de fractionnement. Les fractionnements sont basés sur différents paramètres : la température d'ébullition comme avec le raffinage ou bien la solubilité comme avec la méthode chromatographique SARA.²² La séparation SARA permet de séparer les 4 familles de composés que sont les saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes (SARA), comme le montre la **Figure 3**.

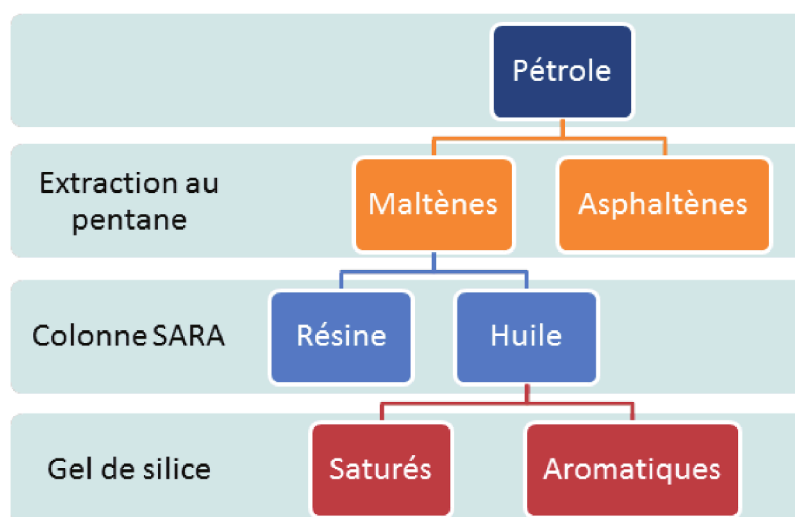


Figure 3: Représentation des différentes séparations nécessaires pour obtenir les fractions saturées, aromatiques, résines et asphaltènes d'un pétrole. Figure adaptée de ²² reproduite avec la permission de l'éditeur. Copyright 1974 American Chemical Society.

Les asphaltènes sont définis par leurs insolubilités dans un solvant aliphatique tel que le pentane ou l'heptane. De la même façon, la partie du pétrole brut solubilisé dans ce même solvant sera appelé maltène. Enfin les fractions saturées, aromatiques et résines qui composent la partie maltène peuvent être séparées par chromatographie liquide en phase normale. Le principal avantage de cette méthode est de fournir les pourcentages massiques de chaque fraction. Le fractionnement peut aussi être basé sur l'acidité des composés comme pour la méthode ABN (acide, base, et neutre) mais cette séparation est plus longue et moins utilisée.²³

²² Jewell et al., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1974**,13, 278-282.

²³ Green et al., *Fuel* **1984**,63, 1290-1301.

Pour une étude plus poussée du pétrole, des techniques analytiques moléculaires permettant d'obtenir des informations plus précises de l'échantillon peuvent être utilisées. Parmi les principales techniques d'analyse moléculaire, on peut citer la spectrométrie de masse, la résonance magnétique nucléaire, la chromatographie gazeuse avec des détecteurs spécifiques, la spectrométrie à plasma à couplage inductif pour les composés métalliques. Cependant, aucune des techniques actuelles ne permet de caractériser de façon exhaustive le pétrole brut. Actuellement, seules les fractions du pétrole distillées à pression atmosphérique sont entièrement caractérisées. En effet, les essences peuvent être caractérisées par chromatographie gazeuse (GC), notamment par la technique PIONA qui sépare les paraffines, les iso-paraffines, les oléfines, les naphthènes et les aromatiques.²⁴ Les gazoles, dont le nombre de carbone est supérieur à celui des essences, sont caractérisés par couplage chromatographie en phase gazeuse intégrale bidimensionnelle (GCxGC).²⁵ Dans le cas de coupes pétrolières plus lourdes, il est possible d'utiliser d'autres techniques telles que la GCxGC à haute température.²⁶ Ces techniques se limitent cependant aux espèces de moins de 60 carbones et nécessitent un développement plus important. À partir du résidu atmosphérique, le nombre de molécules présentes induit une trop grande complexité (voir **Tableau 1**) pour qu'une caractérisation exhaustive des composés soit réellement possible. Dans ce cas, seule une cartographie moléculaire peut être obtenue sans identification précise de tous les constituants. La représentation graphique des matrices complexes grâce à des informations à l'échelle moléculaire permet une compréhension plus fine des procédés du raffinage. Deux méthodes sont répandues dans le milieu pétrolier la carte de Kendrick²⁷ et le diagramme de Van Krevelen.²⁸ Ces représentations seront plus détaillées dans la partie « 1.1.3.1 Analyse du pétrole par FT-ICR ».

²⁴ ASTM, (2009); ASTM, (2011); ASTM, (2011)

²⁵ Vendevre et al., *J. Chromatogr. A* **2005**,1090, 116-125; Vendevre et al., *J. Chromatogr. A* **2005**,1086, 21-28; Semard et al. *Chapter 2 Basic Instrumentation for GCxGC*; Elsevier, **2009**.

²⁶ Dutriez et al., *J. Chromatogr. A* **2009**,1216, 2905-2912.

²⁷ Kendrick, *Anal. Chem.* **1963**,35, 2146-2154.

²⁸ Van Krevelen, *Fuel* **1950**,29, 269-284.

Ces cartographies moléculaires sont des équivalents d'empreinte digitale du mélange complexe et peuvent être réalisées à l'aide de différentes techniques d'analyse. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des techniques avec de grandes capacités de séparation telles que la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique à transformée de Fourier (FT-ICR MS : Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry) ou ajouter une seconde dimension à la spectrométrie de masse qui peut être couplée par exemple à la mobilité ionique (IMMS : Ion Mobility Mass Spectrometry).

1.1.3.1 Analyse du pétrole par FT-ICR

Le principal avantage de cet analyseur est son pouvoir de résolution inégalé et sa très grande précision de mesure de masse. Dans le cas de matrice complexe, il est nécessaire que ces deux caractéristiques soient présentes afin d'accéder à la formule brute correspondant à un rapport masse sur charge.²⁹ En effet, la précision de mesure obtenue après étalonnage interne du spectre de masse permet l'obtention d'une seule formule brute. Cependant, dans le cas de mélanges complexes comme le pétrole, de nombreux composés isobariques nécessitent pour être séparés une très haute résolution uniquement atteignable par la spectrométrie de masse à transformée de Fourier. C'est par exemple le cas de composés soufrés et aromatiques pour lesquels l'écart de masse entre C_3 et SH_4 n'est que de 3.4 mDa (résolution nécessaire de 88000 à 300Da) et qui ne sont pas résolus avec un analyseur à temps de vol. La combinaison de la grande précision de mesure et de la très haute résolution permet d'obtenir une caractérisation moléculaire des mélanges complexes comme le montre la **Figure 4**. Les deux ions séparés par FT-ICR correspondent à $C_{24}H_{30}^{+}$ pour m/z 330,23430 et à $C_{22}H_{34}S^{+}$ pour m/z 330,23757.

²⁹ Marshall et al., *Mass Spectrom. Rev.* **1998**,17, 1-35.

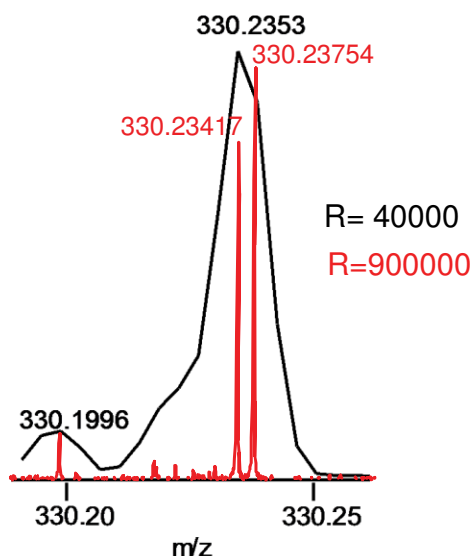


Figure 4 : Analyse d'un distillat sous vide par APPI avec un FT-ICR 12T (en rouge) et avec un QToF Synapt G2 (en noir)

À partir des formules brutes, il est alors possible de déterminer les éléments de l'ion qui indique la classe de la molécule et le nombre d'insaturations (*i.e. double bond equivalent* DBE). La valeur de DBE permet d'obtenir des informations sur le type de la molécule et est calculée pour les composés de types $C_cH_hO_oN_nS_s$ à l'aide de l'Équation 1 :³⁰

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad \text{Équation 1}$$

La précision de mesure de masse sur un FT-ICR en étalonnage interne est typiquement < 1 ppm ce qui permet de n'avoir qu'une composition élémentaire possible par signal ce qui permet de limiter le nombre d'attributions erronées.

L'intérêt de l'analyse directe de composés hydrocarbonés par FT-ICR-MS a été démontré en 1994 par l'équipe de Campana.³¹ Par la suite, l'équipe de Marshall a utilisé cette technique pour caractériser par ionisation électronique (EI) de nombreux produits pétroliers tels que les essences³² et les gazoles.³³ Cette source permet l'ionisation de

³⁰ Badertscher et al., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **2001**,41, 889-893; Pellegrin, *J. Chem. Educ.* **1983**,60, 626.

³¹ Hsu et al., *Anal. Chem.* **1994**,66, 850-855.

³² Guan et al., *Anal. Chem.* **1996**,68, 46-71.

³³ Rodgers et al., *Anal. Chem.* **1998**,70, 4743-4750; Hughey et al., *Energy Fuels* **2001**,15, 1186-1193.

composé apolaire mais étant très énergétique, de très nombreux fragment sont observés. Malheureusement, aucune source d'ionisation n'est universelle et il est primordial de toujours connaître quels sont les avantages et les inconvénients de la source d'ionisation utilisée.³⁴ Le développement de nouvelles sources d'ionisation à pression atmosphérique plus douces comme l'*electrospray* (ESI) a permis d'analyser de nombreuses matrices pétrolières.³⁵ L'ESI étant très sélective notamment par compétition à l'ionisation des ions, elle est rarement utilisée seule pour caractériser entièrement un produit pétrolier. La combinaison de plusieurs sources d'ionisation comme l'*electrospray* et la photoionisation à pression atmosphérique (APPI) a permis une caractérisation plus exhaustive du pétrole brut avec l'identification de 30 000 composés dans des huiles de schistes.³⁶ L'APPI est une source d'ionisation particulièrement efficace pour l'analyse de composés aromatiques et de composés peu polaires comme par exemple les composés thiophéniques qui représentent un grand intérêt pour les processus de raffinage. De nombreux travaux ont montré l'intérêt de l'APPI pour la caractérisation des matrices

³⁴ Panda et al., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**,48, 1788-1791.

³⁵ Qian et al., *Energy Fuels* **2001**,15, 492-498; Qian et al., *Energy Fuels* **2001**,15, 1505-1511; Rodgers et al., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2002**,224, U570-U570; Hughey et al., *Anal. Chem.* **2002**,74, 4145-4149; Hughey et al., *Org. Geochem.* **2002**,33, 743-759; Zhan and Fenn, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**,194, 197-208; Barrow et al., *Anal. Chem.* **2003**,75, 860-866; Klein et al., *Energy Fuels* **2006**,20, 1965-1972; Klein et al., *Energy Fuels* **2006**,20, 1973-1979; Stanford et al., *Energy Fuels* **2006**,20, 1664-1673; Liu et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 5089-5096; Gaspar et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 5257-5267; Jin et al., *Energy Fuels* **2012**,26, 1054-1062; Chen et al., *Energy Fuels* **2012**,26, 1707-1714; Li et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**,50, 9415-9424; Zhu et al., *Energy Fuels* **2011**,25, 281-287; Zhang et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 6321-6326; Shi et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 2545-2553; Shi et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 563-569; Shi et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 4005-4011; Juyal et al., *Energy Fuels* **2011**,25, 172-182; Smith et al., *Energy Fuels* **2008**,22, 3118-3125; Smith et al., *Energy Fuels* **2008**,22, 2372-2378; Headley et al., *Anal. Chem.* **2007**,79, 6222-6229; Teräväinen et al., *Energy Fuels* **2007**,21, 266-273; Stanford et al., *Environ. Sci. Technol.* **2007**,41, 2696-2702; Mullins et al., *Energy Fuels* **2006**,20, 2448-2456.

³⁶ Bae et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 2563-2569.

pétrolières.³⁷ L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) est peu sélective et permet l'ionisation de composés plus polaires par rapport à l'APPI.³⁸

Afin de visualiser plus facilement toutes les données obtenues avec ces expériences, des cartes à deux dimensions ont été utilisées avec notamment la réalisation de carte dites de « Kendrick ».³⁹ Cette méthode est basée sur l'échelle de masse de Kendrick où l'on considère que le groupement -CH₂- a une masse de 14,00000 u au lieu de 14,01565u dans l'échelle de masse IUPAC usuelle. Il suffit donc de convertir les masses IUPAC obtenues par les masses de Kendrick par l'Équation 2 :

$$\text{Masse de Kendrick} = \text{masse IUPAC} \times (14,00000/14,01565) \quad \text{Équation 2}$$

En pratique, l'échelle de masse de Kendrick change l'échelle de référence et permet de supprimer le défaut de masse dû à CH₂. À partir de la masse de Kendrick, il est possible de définir le défaut de masse de Kendrick qui correspond à la différence entre la masse nominale de Kendrick et la masse exacte de Kendrick. Ce défaut de masse est particulièrement intéressant car pour des composés de même nombre d'insaturation et contenant les mêmes hétéroatomes, cette valeur sera identique et ce quel que soit le nombre de carbone. En 2001 Marshall a présenté une représentation bidimensionnelle basée sur l'échelle de masse de Kendrick pour représenter les espèces présentes dans un produit pétrolier

³⁷ Purcell et al., *Anal. Chem.* **2006**,78, 5906-5912; Purcell et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 2257-2265; Haapala et al., *Anal. Chem.* **2009**,81, 2799-2803; Barrow et al., *Anal. Chem.* **2010**,82, 3727-3735; Cho et al., *Energy Fuels* **2012**,26, 2558-2565; Cho et al., *Anal. Chem.* **2013**,85, 9758-9763; Pereira et al., *Fuel* **2014**,118, 348-357; Vetere and Schrader, *Anal. Chem.* **2015**,87, 8874-8879; Purcell et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**,18, 1682-1689; Purcell et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 2257-2265; Qian et al., *Anal. Chem.* **2010**,82, 413-419; Qian et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2008**,22, 2153-2160; Gaspar et al., *Energy Fuels* **2012**,26, 3481-3487; Panda et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**,25, 2317-2326; Schrader et al., *Analyst* **2008**,133, 867-869.

³⁸ Hourani et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2013**,27, 2432-2438; Kim and Kim, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**,21, 386-392; Jjunju et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**,345-347, 80-88; Gaspar et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 5257-5267; Borton et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 5548-5559.

³⁹ Kendrick, *Anal. Chem.* **1963**,35, 2146-2154.

Figure 5).⁴⁰ L'utilisation du défaut de masse de Kendrick permet d'identifier facilement les composés de la même classe sur une ligne. En effet sur une ligne, les composés ne diffèrent que par le nombre de CH₂. De même sur une colonne, les composés ne varient que par leur nombre d'insaturation. On peut aussi noter que les composés de classes différents sont séparés verticalement grâce au défaut de masse de Kendrick. Un autre avantage de cette méthode est d'être utilisable pour l'identification des composés afin de leur attribuer une formule brute.

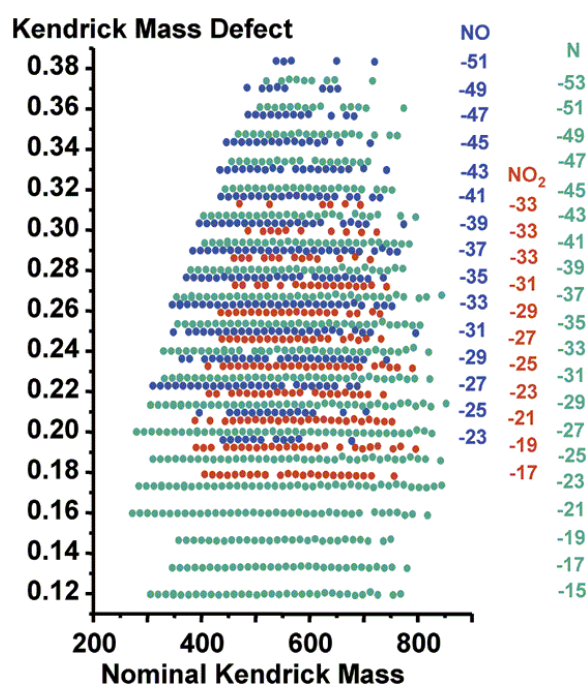


Figure 5 : Application de la carte de Kendrick à un produit pétrolier. Reproduit avec la permission de ⁴⁰. Copyright 2001 American Chemical Society.

Les autres représentations graphiques nécessitent de caractériser l'échantillon et d'attribuer une formule brute. La représentation graphique la plus usuelle pour le pétrole est la carte représentant le nombre d'insaturation en fonction du nombre de carbone.⁴¹ Cette représentation est utilisée pour avoir rapidement une idée des composés présents d'une classe. Par exemple, Purcell et al. ont identifié les espèces présentes dans les

⁴⁰ Hughey et al., *Anal. Chem.* **2001**,73, 4676-4681.

⁴¹ Ruddy et al., *Energy Fuels* **2014**,28, 4043-4050; Klein et al., *Fuel* **2006**,85, 2071-2080.

fractions saturées, aromatiques et le mélange des deux pour la classe S₁, les graphes sont donnés **Figure 6**.

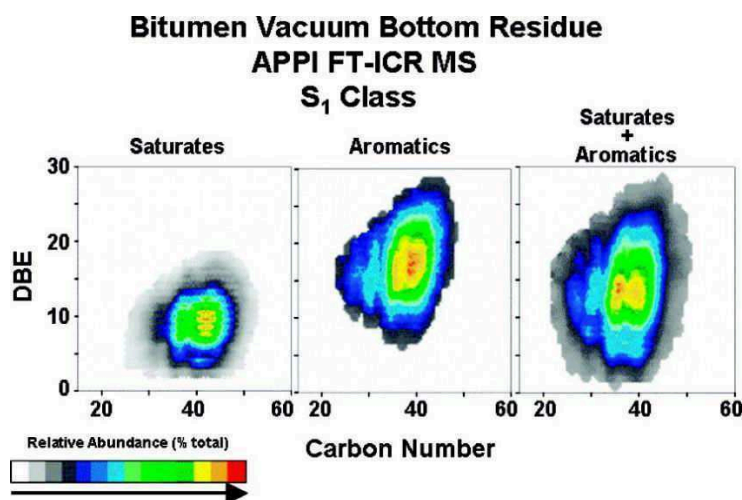


Figure 6: Graphes représentant la DBE en fonction du nombre de carbone pour la classe S₁ de différentes fractions. Figure reproduite avec l'autorisation de ⁴².
Copyright 2007 American Chemical Society.

Une autre représentation graphique est utilisée et a été développée par Van Krevelen en 1950.⁴³ Pour obtenir ces cartes, il faut calculer pour chaque composé de formule brute du type C_cH_hN_nO_oS_s, les valeurs à indiquer en abscisse et en ordonné (voir Équation 3)

$$X = \frac{o}{c} \text{ et } Y = \frac{h}{c} \quad \text{Équation 3}$$

La première application a été réalisée par Kim et al. sur un échantillon de matière organique dissoute.⁴⁴ Par la suite, cette représentation a été appliquée au pétrole et l'axe des abscisses peut être adapté à d'autres familles que les composés oxygénés. C'est le cas pour la **Figure 7** qui montre les différentes classes de composés soufrés.

Lorsque la représentation graphique ne suffit plus comme dans le cas de grand nombre d'échantillon à comparer, une méthode statistique peut être envisagée. Elle fut appliquée par Hur et al. sur 400 000 pics obtenus suite à l'analyse de 20 pétroles bruts par

⁴² Purcell et al., *Energy Fuels* **2007**,21, 2869-2874.

⁴³ Van Krevelen, *Fuel* **1950**,29, 269-284.

⁴⁴ Kim et al., *Anal. Chem.* **2003**,75, 5336-5344.

photoionisation à pression atmosphérique en mode positif et négatif par FT-ICR. Cette étude a mis en évidence des différences significatives au niveau moléculaire entre les différents échantillons.⁴⁵

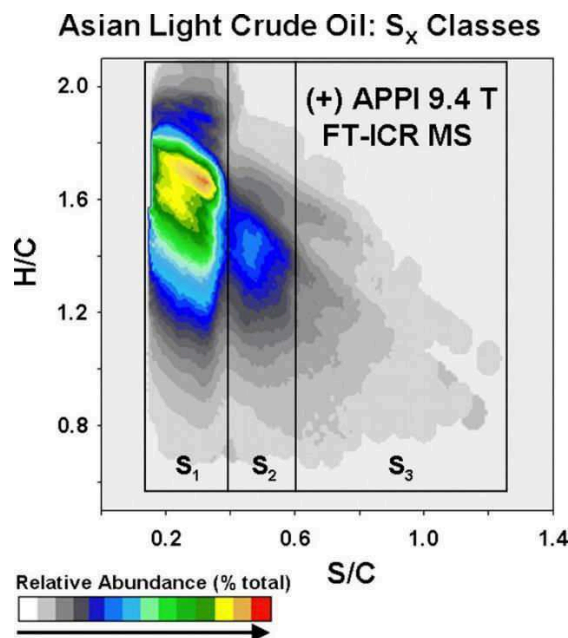


Figure 7: Diagramme de Van Krevelen adapté à la famille des composés soufrés d'un pétrole brut. Reproduit avec la permission de ⁴⁶. Copyright 2008 National Academy of Sciences.

Plus récemment, une nouvelle représentation graphique pour les produits pétroliers a été proposée par Tsybin.⁴⁷ La particularité de cette représentation est de créer un graphique hexagonal par classe de composés comme le montre la **Figure 8**.

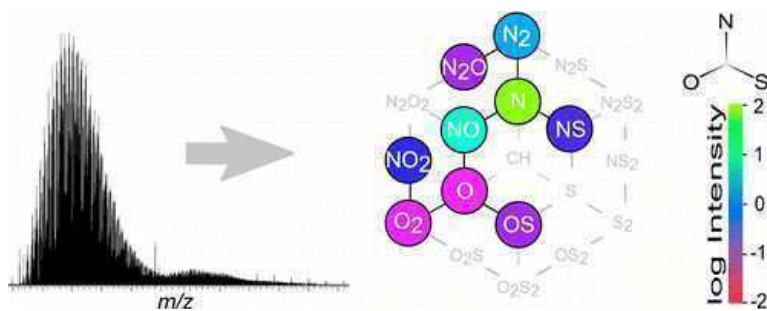


Figure 8 : Représentation hexagonale par classe de composés, figure tirée de ⁴⁷ reproduite avec l'autorisation de l'éditeur. Copyright 2013 American Chemical Society.

⁴⁵ Hur et al., *Anal. Chem.* **2010**,82, 211-218.

⁴⁶ Marshall and Rodgers, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**,105, 18090-18095.

⁴⁷ Zhurov et al., *Anal. Chem.* **2013**,85, 5311-5315.

1.1.3.2 Analyse de produits pétroliers par IMMS

La première application de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse de produits pétroliers a été réalisée par Becker et al. afin d'étudier les agrégats d'asphaltènes.⁴⁸ Les informations obtenues concernant la géométrie des asphaltènes telles que leurs configurations et leurs conformations ne pouvaient être obtenues que par chromatographie d'exclusion stérique.⁴⁹ Par la suite, c'est pour la caractérisation des pétroles bruts que le couplage spectrométrie de masse et mobilité ionique a été effectué. L'avantage de l'IMMS est d'induire une organisation des composés de même nombre de carbone en fonction de la classe d'appartenance.⁵⁰

Sur la **Figure 9**, une grande organisation est observée. Tout d'abord, un agencement sous forme de tuile (entouré en rouge sur la figure) est obtenu pour les composés de la même famille avec une variation de DBE et donc une différence de deux hydrogènes. L'écart entre chaque tuile correspond à l'écart d'un motif CH_2 .

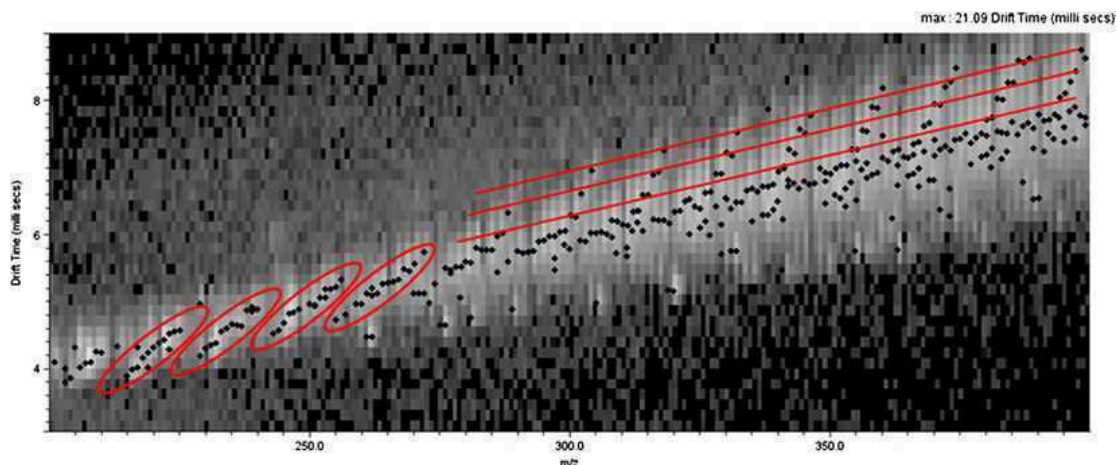


Figure 9 : Carte 2D temps de dérive en fonction du rapport m/z d'une résine. Reproduit avec la permission de ⁵¹.

⁴⁸ Becker et al., *Anal. Chem.* **2008**,80, 8592-8597.

⁴⁹ Caumette et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2009**,24, 263-276; Caumette et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2010**,25, 1123-1129.

⁵⁰ Fernandez-Lima et al., *Anal. Chem.* **2009**,81, 9941-9947.

⁵¹ Ponthus and Riches, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2013**,16, 95-103.

De cette façon, on peut repérer les familles de composés et donc plus facilement caractériser le pétrole.⁵² Les composés azotés d'un distillat sous vide ont été étudiés par le laboratoire de Clemmer en complexant les composés azotés avec des éthers couronnes puis en les analysant par IMMS.⁵³ Le dioxygène de carbone a été utilisé en tant que gaz tampon pour l'analyse d'un pétrole brut par Eberlin *et al.*⁵⁴ Une étude des composés de la famille des benzothiophènes étant réfractaires à l'hydrodésulfuration (HDS) a été effectuée par IMMS par Maire *et al.*⁵⁵ Le couplage IMMS a aussi été appliqué aux pétroles bruts⁵⁶, aux résines,⁵⁷ aux lubrifiants,⁵⁸ aux acides naphthéniques,⁵⁹ ainsi qu'aux composés hydrocarbonés polyaromatiques.⁶⁰

⁵² Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2011**,83, 77-83.

⁵³ Li et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**,22, 817-827.

⁵⁴ Fasciotti et al., *Energy Fuels* **2013**,27, 7277-7286.

⁵⁵ Maire et al., *Anal. Chem.* **2013**,85, 5530-5534.

⁵⁶ Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 3300-3307.

⁵⁷ Ponthus and Riches, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2013**,16, 95-103.

⁵⁸ Barrere et al., *J. Mass Spectrom.* **2014**,49, 709-715.

⁵⁹ Noestheden et al., *Environ. Sci. Technol.* **2014**,48, 10264-10272; Sun et al., *Environ. Sci. Technol.* **2014**,48, 11090-11099; Brunswick et al., *J. Chromatogr. A* **2015**; Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**,29, 3626-3633; Headley et al., *Mass Spectrom. Rev.* **2016**,35, 311-328.

⁶⁰ Benigni et al., *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2015**,18, 151-157.

1.2 LA MATRICE POLYMÉRIQUE

Les polymères sont des macromolécules constituées d'un groupement répétitif d'atomes appelé motif de répétition. La recherche de nouvelles propriétés physiques des polymères a permis d'obtenir une grande variété de polymère et de très nombreux monomères sont actuellement utilisés. Or ce n'est pas seulement la nature du monomère qui va donner les propriétés physiques d'un polymère mais aussi les liaisons entre ces groupements et la structure qui en résulte. Il est donc primordial de caractériser la structure du polymère le plus finement possible. Dans un premier temps, les polymères et leurs structures seront présentés puis dans une seconde partie les principales méthodes de caractérisation seront détaillées. Enfin, une troisième partie présentera brièvement la catalyse de polymérisation métallocène et le challenge analytique de son étude.

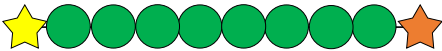
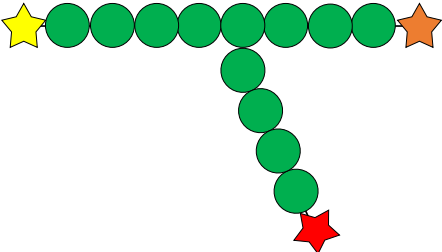
1.2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

La caractérisation d'un polymère se fait à deux niveaux qui sont la structure moléculaire et la tacticité. Le premier correspond à la formule développée des oligomères et le second à leurs conformations.

La structure moléculaire d'un polymère ou d'un co-polymère est définie par plusieurs paramètres :

- la nature du ou des monomères qui composent la chaîne polymérique,
- les groupements terminaux qui donnent des indications sur le type de synthèse et de catalyse utilisées,
- l'architecture du polymère qui correspond à l'organisation des monomères entre eux. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés et dans le cas des copolymères, soit à blocs, alternés ou aléatoires comme le montre le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Représentation des différents polymères synthétiques

Nature du polymère	Structure
Homopolymère linéaire	
Homopolymère ramifié	
Copolymère à blocs	
Copolymère alternés	
Copolymère aléatoires	

Lors de la polymérisation, de nombreuses réactions parasites peuvent se produire et former des chaînes polymériques différentes de celles attendues.⁶¹ Un polymère synthétique est donc toujours composé d'un ensemble de chaînes de longueurs différentes également appelées oligomères. Pour évaluer cette variété de molécules dans les polymères, trois paramètres sont définis : la masse moyenne en masse, la masse moyenne en nombre et l'indice de polydispersité.

La masse moyenne en nombre (M_n) correspond à la masse totale des oligomères divisée par le nombre total d'oligomères comme indiquée dans l'Équation 4.

$$M_n = \frac{\sum_i (M_i \times N_i)}{\sum_i N_i} \quad \text{Équation 4}$$

N_i représente le nombre d'oligomère de degrés de polymérisation i et de masse M_i .

La masse moyenne en masse (M_w) est définie par l'Équation 5:

$$M_w = \frac{\sum_i (M_i^2 \times N_i)}{\sum_i (M_i \times N_i)} \quad \text{Équation 5}$$

⁶¹ Rempp and Merrill. *Polymer Synthesis*, 2nd Revised ed.; Huthig & Wepf: Heidelberg and New York, **1991**.

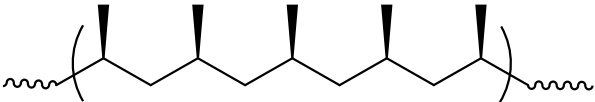
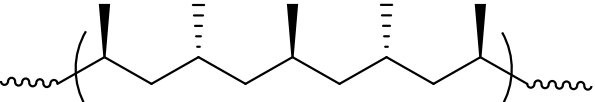
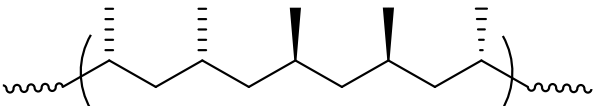
Enfin l'indice de polydispersité (I_p) est indiqué dans l'Équation 6.

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Équation 6}$$

Lorsque l'indice de polydispersité est égal à un, il n'existe qu'un seul oligomère dans le polymère.

La tacticité d'un polymère n'est définie que pour les polymères dont les monomères présentent un centre asymétrique.⁶² Il existe trois tacticités différentes suivant la configuration des monomères voisins. Un polymère isotactique présente des monomères de mêmes configurations absolues, tous R ou tous S. Un polymère syndiotactique est constitué de monomère R et S en alternance. Enfin, dans le cas où les monomères s'agencent de façon aléatoire, on parle de polymère atactique.⁶³ Les différentes tacticités du polypropylène sont indiquées dans le **Tableau 3** :

Tableau 3 : Représentation des tacticités en prenant l'exemple du polypropylène

Tacticité	Structure
Isotactique	
Syndiotactique	
Atactique	

⁶² Jenkins et al., *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287-2311.

⁶³ Gnanou and Fontanille In *Techniques de l'ingénieur*; Editions T.I.: <http://www.techniques-ingenieur.fr/>, **2008**.

1.2.2 CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Les paramètres définis plus haut doivent être déterminés afin de caractériser entièrement un polymère. Pour ce faire, plusieurs techniques analytiques sont utilisées : la spectrométrie de masse couplée ou non à la pyrolyse, la résonance magnétique nucléaire, l'analyse élémentaire ou encore la chromatographie d'exclusion stérique.

Dans le cas de la spectrométrie de masse, de nombreux paramètres peuvent être facilement obtenus directement à partir d'un spectre de masse de polymère ionisé par formation d'adduit tel que le cation sodium. En effet comme le montre la **Figure 10**, il est possible d'obtenir la masse de l'unité de répétition Δm et d'en déduire la masse du monomère. La masse des oligomères M_i à partir peut être obtenu à partir du rapport m/z si l'on connaît la nature de l'adduit formé. De plus si l'on fait l'approximation que l'intensité des pics est égale aux nombres d'oligomère, on peut calculer M_w , M_n et I_p à partir des Équation 4, Équation 5 et Équation 6.

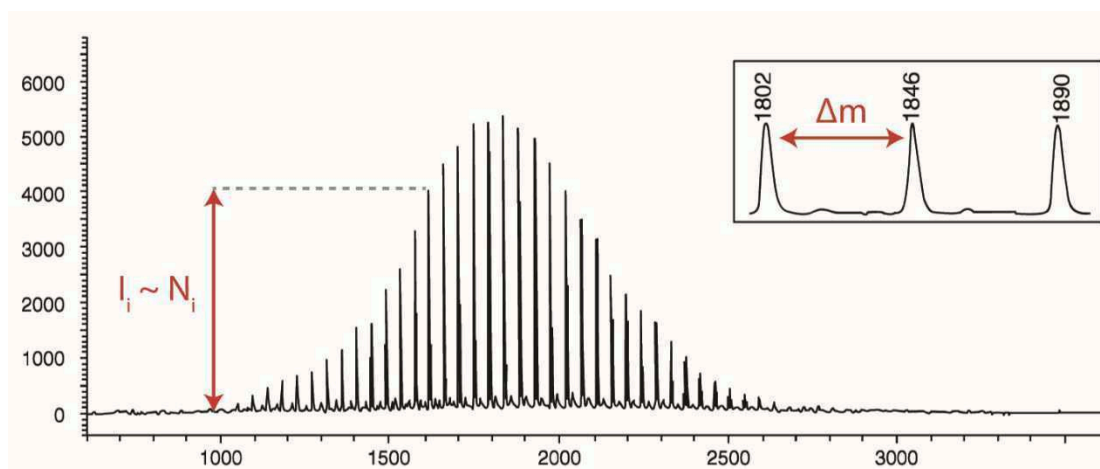


Figure 10 : Spectre MALDI d'un polyéthylène glycol adaptée de ⁶⁴. Reproduction autorisée par l'éditeur. Copyright 1995 American Chemical Society.

Cependant, le rendement d'ionisation et de détection est différent pour chaque composé ce qui rend l'approximation fautive. Une sous-estimation des valeurs est observée en

⁶⁴ Montaudo et al., *Macromolecules* **1995**,28, 4562-4569.

spectrométrie de masse comparée à la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et à la résonnance magnétique nucléaire.⁶⁵

1.2.2.1 *Pyrolyse-Spectrométrie de Masse*

Les premières caractérisations de polymères par pyrolyse et spectrométrie de masse ont été réalisées avec une première étape de pyrolyse suivie d'une analyse MS par Wall, puis en réunissant les deux étapes par Bradt et al.⁶⁶ La pyrolyse permet la production de composés volatils suite à la décomposition de l'échantillon par chauffage qui seront analysés par spectrométrie de masse.⁶⁷ Robert P. Lattimer a ensuite étudié la matrice polymérique par spectrométrie de masse avec une ionisation par champs de façon à obtenir des espèces moléculaires intactes. Il a notamment analysé les produits de dégradation thermique par spectrométrie de masse du polypropylène et du polyéthylène.⁶⁸ Cette technique est très utile notamment pour les polymères qui sont difficilement solubles, ou bien dont les additifs ne sont pas extractibles ou hydrolysables. La dégradation des polymères étant très reproductible, elle est une méthode de choix pour l'identification de composés notamment par comparaison d'empreintes spectrales et la recherche d'ions diagnostiques. Le couplage avec la chromatographie gazeuse a beaucoup apporté pour la caractérisation de la matrice polymère.⁶⁹

⁶⁵ Montaudo et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1995**,9, 453-460; Lehrle and Sarson, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1995**,9, 91-92.

⁶⁶ Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* **1948**,41, 315-322; Bradt et al., *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* **1953**,50, 201-202.

⁶⁷ Irwin, *Analytical Pyrolysis — A Comprehensive Guide*; Marcel Dekker: New York **1982**.

⁶⁸ Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1993**,26, 65-92; Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**,31, 203-225.

⁶⁹ Boutin et al., *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**,70, 505-517; Haken, *Progress in Organic Coatings* **1999**,36, 1-10.

1.2.2.2 Analyse par spectrométrie de masse avec des sources d'ionisation douces

La spectrométrie de masse est une technique de choix pour la caractérisation de polymères. En effet, grâce aux sources d'ionisation douces comme l'ESI et le MALDI (désorption laser assistée par matrice), les ions d'oligomères non dégradés peuvent être obtenus pour la détermination des paramètres structuraux. Le MALDI a été très utilisé pour la caractérisation des polymères comme le montrent de nombreuses revues scientifiques.⁷⁰ L'avantage du MALDI est de donner accès à une très large gamme de masse⁷¹ et de produire essentiellement des ions monochargés.⁷² Le spectre de masse du polymère étudié donne alors directement des indications sur la distribution moléculaire des oligomères comme vu précédemment. Cependant, les composés de hautes masses sont souvent sous-représentés en MALDI-TOF et il n'est en réalité possible de déterminer la masse molaire moyenne en masse que pour les polymères de faible indice de polydispersité ($I_p < 1,2$).⁷³ La majorité des polymères polaires tels que le polyéthylène glycol (PEG) ou bien le poly(méthylméthacrylate) (PMMA) forment préférentiellement des molécules protonées ou bien des adduits avec des cations alcalins.⁷⁴ Dans le cas des polymères apolaires tels que les polyoléfines, l'ionisation de la matrice polymérique est plus compliquée et demande plus de préparation d'échantillon. Elle a par exemple été réalisée par désorption laser à l'aide d'un substrat métallique et de cationisation à l'argent,⁷⁵ ainsi que par désorption acoustique induite par laser et ionisation chimique à l'aide d'un radical cation cobalt cyclopentadiényl pour former des adduits pour chaque

⁷⁰ Wu and Odom, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 456A-461A; McEwen, *Adv. Mass Spectrom.* **2004**, 16, 215-227; Peacock and McEwen, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 3417-3428; Peacock and McEwen, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3957-3964; McEwen and Larsen, *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**; Weidner and Trimpin, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 4349-4361; Weidner and Trimpin, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 4811-4829.

⁷¹ Murgasova and Hercules, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 226, 151-162.

⁷² Karas et al., *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 1-12.

⁷³ Montaudo et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1995**, 9, 453-460.

⁷⁴ Jackson et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1996**, 10, 1668-1674.

⁷⁵ Yalcin et al., *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4750-4756.

oligomère.⁷⁶ L'ESI a aussi été utilisé pour la caractérisation de polymère, notamment dans le cas de groupements terminaux labiles du polystyrène,⁷⁷ et pour l'élucidation de mécanisme réactionnel de polymérisation.⁷⁸

Des comparaisons de ces deux techniques d'ionisation douces ont été réalisées pour l'analyse de polymères provenant de différentes catalyses.⁷⁹ Il est à noter que l'ESI permet d'ioniser une plus grande variété de structure qu'en MALDI.⁸⁰ De plus, il est montré qu'en MALDI, les polymères possédant des groupements labiles se fragmentent facilement.⁸¹

Plus récemment, de nouvelles sources d'ionisation directe telles que l'« atmospheric solid analysis probe » (ASAP) ou la « direct probe atmospheric pressure chemical ionisation » ont été appliquées aux polymères.⁸² La source ASAP, dont le principe est expliqué en 2.1.4, ionise les composés à l'aide un flux d'azote chauffé et d'une décharge corona. Les ions obtenus proviennent d'une pyrolyse à pression atmosphérique suivi d'une ionisation chimique. Les avantages de l'ASAP est ne pas avoir de préparation d'échantillon et de pouvoir ioniser les composés de hauts poids moléculaires et de polarité variées. L'ASAP couplée à la mobilité ionique a été utilisée par Barrère et al. pour l'analyse simultanée du polypropylène et de ses additifs.⁸³ Le principal avantage de l'IMMS est de séparer les composés de la matrice polymérique de ses additifs ce qui facilite la détection des additifs ainsi que leur identification. Une autre source utilisée

⁷⁶ Campbell et al., *Anal. Chem.* **2005**,77, 4020-4026.

⁷⁷ Gruendling et al., *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2008**,41, 1966-1971.

⁷⁸ Volland et al., *Chem. - Eur. J.* **2001**,7, 4621-4632; Barner-Kowollik et al., *Polymer* **2004**,45, 7791-7805; Feldermann et al., *Polymer* **2005**,46, 8448-8457; Gruendling et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**,46, 7447-7461; Hart-Smith et al., *Macromolecules* **2008**,41, 3023-3041; Torker et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**,130, 4808-4814; Ladaviere et al., *Macromolecules* **2009**,42, 70-84; Buback et al., *Macromol. Chem. Phys.* **2009**,210, 1591-1599.

⁷⁹ Barner-Kowollik, Davis, and Stenzel, *Polymer* **2004**,45, 7791-7805; Ladaviere, Lacroix-Desmazes, and Delolme, *Macromolecules* **2009**,42, 70-84; Altuntas et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**,51, 1595-1605.

⁸⁰ Barner-Kowollik et al. *Elucidation of reaction mechanisms and polymer structure: living/controlled radical polymerization*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.

⁸¹ Charles, *Mass Spectrom. Rev.* **2014**,33, 523-543.

⁸² Whitson et al., *Anal. Chem.* **2008**,80, 7778-7785; Smith et al., *Analyst* **2012**,137, 4524-4530.

⁸³ Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 9349-9354.

proche de l'ASAP est le DART (direct analysis in real time).⁸⁴ Dans le cas du DART, le polymère n'est pas chauffé mais ionisé directement par un plasma d'hélium. Cette technique a plutôt été utilisée pour analyser les additifs dans la matrice polymère.⁸⁵

1.2.3 CATALYSE DE POLYMÉRISATION

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés à la catalyse métallocène qui est utilisée à l'échelle industrielle pour la polymérisation des polyoléfines.⁸⁶ C'est une catalyse homogène caractérisée par une seule espèce active fabriquée à partir d'un composé organométallique contenant un métal (Ti, Zr ...) de stéréochimie définie et d'un co-catalyseur pouvant être de type alkylaluminium ou bien certains composés du bore ($B(C_6F_5)_3$...). La catalyse métallocène a été découverte en 1957 et découle de la catalyse hétérogène Ziegler-Natta.⁸⁷ Sa spécificité est d'être stéréosélective et de produire des polyoléfines en contrôlant la tacticité, le poids moléculaire et l'indice de polydispersité, ainsi que l'incorporation de co-monomères. Les deux composés utilisés pour cette catalyse vont être présentés de façon plus détaillée.

1.2.3.1 Métallocènes

Au sens large, le terme métallocène est employé pour désigner un composé organométallique qui possède des ligands cyclopentadiényle (Cp) ou apparenté de type fluorène (Flu) ou indène (Ind). Le premier métallocène découvert est le ferrocène qui comprend un cation complexé par deux ligands cyclopentadiényles dont la structure a

⁸⁴ Cody et al., *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2297-2302.

⁸⁵ Nagy et al., *J. Mass Spectrom.* **2015**, 50, 1071-1078; Ackerman et al., *Food Addit. Contam., Part A* **2009**, 26, 1611-1618; Rothenbacher and Schwack, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2009**, 23, 2829-2835; Haunschmidt et al., *Analyst* **2010**, 135, 80-85; Mess et al., *Anal. Chem.* **2011**, 83, 7323-7330; Fouyer et al., *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8642-8649.

⁸⁶ Brintzinger et al., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**, 34, 1143-1170.

⁸⁷ Natta et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975-2976; Breslow and Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072-5073.

été découverte en 1952 par Wilkinson et Woodward.⁸⁸ Il fait partie des composés organométalliques de type sandwich représentés **Figure 11**.

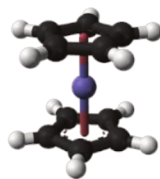


Figure 11: Représentation en 3D du ferrocène. Image réalisée par « Benjah-bmm27 » provenant de ⁸⁹ (domaine public).

Dans le cas de la catalyse métallocène, on ne s'intéresse qu'aux composés organométalliques sandwich qui possèdent un métal du groupe 4 tel que le titane, le zirconium ou l'hafnium et un ligand de type cyclopentadiényle ou apparenté. La particularité de ces composés est d'être sensible à l'eau et l'oxygène présents dans l'air.⁹⁰ Le premier catalyseur métallocène utilisé en 1957 était le Cp_2TiCl_2 et par la suite de nombreuses études ont été faites pour obtenir des catalyseurs ayant un meilleur rendement de polymérisation.⁹¹

Ces composés sont habituellement caractérisés par RMN, diffraction aux rayons X ou analyse élémentaire.⁹² Ces techniques nécessitent d'avoir un échantillon relativement pur pour que les analyses soient fiables. De plus, dans le cas d'une analyse RMN, les composés ne doivent pas être paramagnétiques et pour une analyse par RX, ils doivent avoir une structure cristalline. L'analyse par spectrométrie de masse ne requiert aucune de ces conditions. Mais, les complexes organométalliques sensibles à l'air comme certains métallocènes,⁹³ doivent être maintenus dans une atmosphère exempte de trace

⁸⁸ Wilkinson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**,74, 2125-2126.

⁸⁹ Page Wikipedia Metallocene. [en ligne]. Disponible sur: <http://en.wikipedia.org/wiki/Metallocene>. (consultée le 10/11/2014).

⁹⁰ W. Henderson. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.

⁹¹ Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**,181, 243-296; Janiak and Blank, *Macromol. Symp.* **2006**,236, 14-22; Kaminsky et al., *Dalton Trans.* **2009**, 8803-8810; Chirik, *Organometallics* **2010**,29, 1500-1517.

⁹² Bajgur et al., *Inorg. Chem.* **1985**,24, 2539-2546.

⁹³ W. Henderson. John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.

d'eau et d'oxygène tout le long de l'analyse, ce qui pose souvent problème pour leur analyse par spectrométrie de masse. Contrairement à la RMN où l'on peut utiliser un tube scellé, avec un spectromètre de masse l'échantillon doit être physiquement introduit dans la source. De nombreux développements ont été réalisés pour l'analyse de composés organométalliques sensibles par *electrospray* et spectrométrie de masse avec par exemple une formation d'adduit pour favoriser l'ionisation.⁹⁴ En 2000, Evans et al. a analysé des composés sensibles à l'air en les transportant dans une seringue jusqu'au spectromètre de masse sous atmosphère contrôlée grâce à une fiole Schlenk.⁹⁵ Cependant, cette méthode d'ionisation ne permet pas d'ioniser tous les composés, c'est pourquoi Frogg et al. utilisèrent une source MALDI dont la cible est directement préparée dans une boîte à gant.⁹⁶ Une approche similaire a été réalisée par Lubben en plaçant l'échantillon et un pousse-seringue dans une boîte à gant directement connectée à la source ESI du spectromètre de masse.⁹⁷ De cette façon les composés organométalliques sont maintenus sous atmosphère contrôlée jusqu'à leur ionisation, ce qui limite grandement leur dégradation. Plusieurs sources d'ionisation furent utilisées et comparées pour l'ionisation de ces composés.⁹⁸ Une petite boîte à gant a aussi été construite directement sur la source d'introduction directe d'un spectromètre de masse afin d'analyser les composés organométalliques sensibles.⁹⁹ La spectrométrie de masse a également été utilisée pour suivre les réactions de polymérisation.¹⁰⁰

Toutes ces méthodes d'analyse fonctionnent mais elles impliquent d'avoir une boîte à gant à proximité du spectromètre de masse, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des

⁹⁴ Christ et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**,110, 4038-4039; Christ et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**,112, 596-607; Colton and Dakternieks, *Inorg. Chim. Acta* **1993**,208, 173-177; Colton et al., *Mass Spectrom. Rev.* **1995**,14, 79-106; Richardson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**,118, 11244-11253; Løver et al., *J. Mater. Chem.* **1997**,7, 1553-1558; Zoorob et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1997**,12, 517-524; Plattner, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**,207, 125-144; Feichtinger et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**,120, 7125-7126.

⁹⁵ Evans et al., *Organometallics* **2000**,19, 4258-4265.

⁹⁶ Eelman et al., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**,47, 303-306.

⁹⁷ Lubben et al., *Organometallics* **2008**,27, 3303-3306.

⁹⁸ Dorcier et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4294-4297.

⁹⁹ Penafiel et al., *Dalton Trans.* **2016**.

¹⁰⁰ Meurer et al., *Org. Lett.* **2003**,5, 1391-1394; Santos et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**,246, 84-104; Santos and Metzger, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**,45, 977-981.

laboratoires d'analyses. Un des objectifs de ce travail de thèse a donc été de développer une méthode d'analyse directe ne nécessitant pas de boîte à gant à proximité et pouvant être utilisée avec la mobilité ionique. En effet il est crucial de connaître la stéréochimie du catalyseur métallocène car c'est cette caractéristique qui va permettre une catalyse stéréospécifique et donc un polymère de tacticité contrôlée.

1.2.3.2 Méthylaluminoxanes (MAO)

L'autre point clef de la catalyse de polymérisation de type métallocène est le co-catalyseur. Le composé de type alkylaluminium le plus utilisé est le méthylaluminoxane.¹⁰¹ Il est formé par hydrolyse partielle et contrôlée du triméthylaluminium.¹⁰² Le rôle du co-catalyseur dans la réaction de polymérisation est triple : réagir avec le complexe organométallique pour former l'espèce active, réagir avec les impuretés présentes dans le milieu réactionnel et servir d'agent alkylant du complexe organométallique.¹⁰³ Les MAO ont très vite démontré leur utilité en tant que cocatalyseur pour la production de polypropylène isotactique,¹⁰⁴ syndiotactique,¹⁰⁵ de polypropylène stéréoblock¹⁰⁶ ou encore de polyéthylène à longues chaînes ramifiées.¹⁰⁷

¹⁰¹ Kaminsky, *Macromolecules* **2012**,45, 3289-3297.

¹⁰² Sinn and Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**,18, 99-149; Sinn et al., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1980**,19, 390-392.

¹⁰³ Senninger In *Techniques de l'ingénieur*; Editions T.I.: <http://www.techniques-ingenieur.fr/>, **1998**; Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**,9, 429-453.

¹⁰⁴ Spaleck et al., *Organometallics* **1994**,13, 954-963; Stehling et al., *Organometallics* **1994**,13, 964-970; Kaminsky et al., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1985**,24, 507-508; Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**,106, 6355-6364.

¹⁰⁵ Ewen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**,110, 6255-6256.

¹⁰⁶ Coates and Waymouth, *Science* **1995**,267, 217-219; Gauthier and Collins, *Macromolecules* **1995**,28, 3779-3786; Gauthier et al., *Macromolecules* **1995**,28, 3771-3778; Mallin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**,112, 2030-2031; Chien et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**,113, 8570-8571.

¹⁰⁷ Lai et al. Numéro de brevet: 5,272,236 (**1993**); Swogger and Kao, *Pap., Reg. Technol. Conf.-Soc. Plast. Eng.* **1993**, 14.

Tout comme le catalyseur, les MAO sont sensibles aux traces d'humidité et d'oxygène. La première caractérisation de ces composés a été effectuée par Mason en 1993¹⁰⁸ puis d'autres travaux ont été effectués mais sans utiliser la spectrométrie de masse.¹⁰⁹

Des calculs théoriques¹¹⁰ ont été réalisés et ont permis de donner des hypothèses de structures pour les MAO, comme le montre la **Figure 12** :

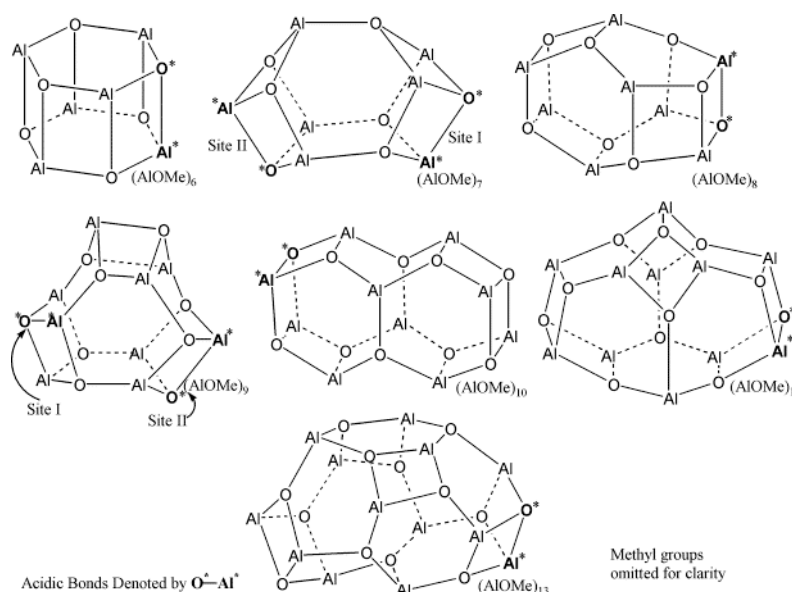


Figure 12 : Hypothèses de structures des MAO. Figure issue de la référence ¹¹⁰ reproduite avec la permission de l'éditeur. Copyright 2004 Elsevier.

Le mécanisme d'activation du catalyseur par les MAO n'est pas encore parfaitement compris mais les études par spectrométrie de masse ont grandement fait avancer la compréhension de cette réaction notamment grâce à Chen *et al.*¹¹¹ McIndoe *et al* ont analysé les méthylaluminoxanes par *electrospray* tout comme les catalyseurs ce qui a permis d'identifier le mécanisme de la catalyse, comme le montre la **Figure 13**.¹¹²

¹⁰⁸ Mason et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**,115, 4971-4984.

¹⁰⁹ Tritto et al., *Macromol. Chem. Physic.* **1997**,198, 3963-3977; Panchenko et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**,142, 27-37; Eilertsen et al., *Vib. Spectrosc.* **2000**,24, 257-264; Bianchini et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**,185, 223-235.

¹¹⁰ Zurek and Ziegler, *Prog. Polym. Sci.* **2004**,29, 107-148.

¹¹¹ Castro et al., *Organometallics* **2005**,24, 3664-3670; di Lena et al., *Chem. Commun.* **2005**, 5757-5759; Quintanilla et al., *Chem. Commun.* **2006**, 4309-4311; Santos and Metzger, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**,45, 977-981.

¹¹² Trefz et al., *Organometallics* **2013**,32, 3149-3152; Henderson et al., *Organometallics* **2013**,32, 2079-2083.

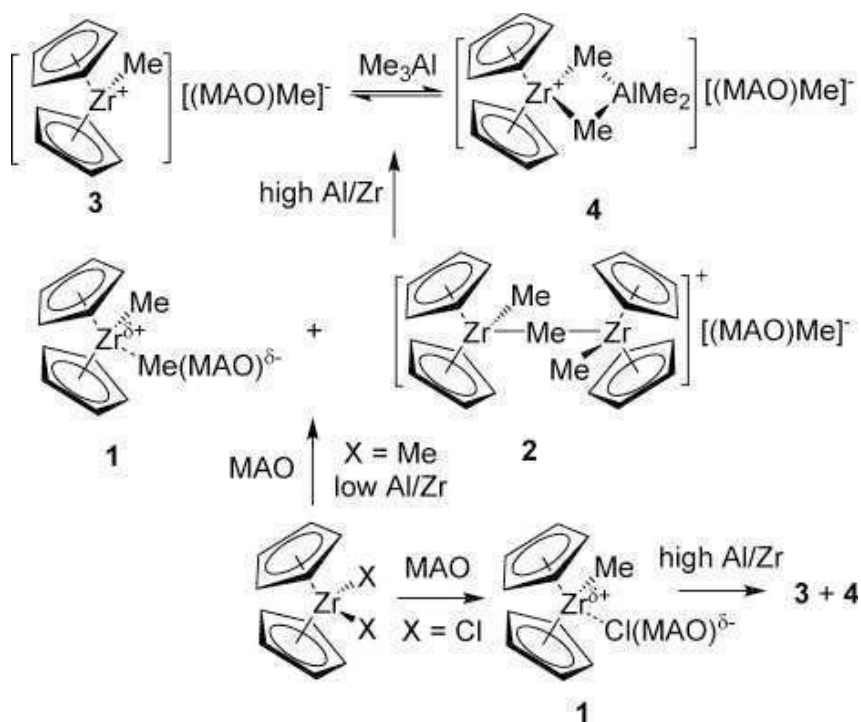


Figure 13: Proposition de mécanisme de paires d'ions formées entre le catalyseur et les MAO. Figure issue de la référence ¹¹³ reproduite avec la permission de l'éditeur. Copyright 2014 John Wiley and Sons.

¹¹³ Trefz et al., *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 2980-2991.

CHAPITRE 2 : MÉTHODES ET TECHNIQUES D'ANALYSE

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques d'analyse utilisées durant cette thèse. Le but principal de ces travaux a été de caractériser des matrices complexes par analyse directe. Dans un premier temps, les sources d'ionisation utilisées pour l'analyse directe seront brièvement présentées. Dans un second temps, les deux stratégies d'analyse des matrices complexes utilisées seront détaillées. La première stratégie consiste à utiliser une très haute résolution dans une seule dimension à l'aide d'un spectromètre de masse à transformée de Fourier. Au cours de ce travail, nous avons utilisé un spectromètre de masse de type FT-ICR équipé d'un aimant supraconducteur de 12 T. La seconde stratégie est l'utilisation de deux dimensions de séparation en phase gazeuse grâce au couplage de la spectrométrie de masse avec la spectrométrie de mobilité ionique, IMMS.

2.1 SOURCES D'IONISATION

Les sources d'ionisation utilisées durant ces trois ans fonctionnent à pression atmosphérique. Ces dernières permettent d'ioniser et de conserver l'intégrité des molécules présentes dans les coupes les plus lourdes tout en autorisant le couplage avec des techniques chromatographiques.

2.1.1 ELECTROSPRAY IONIZATION (ESI)

Cette source d'ionisation aujourd'hui très largement répandue a été développée en 1984 par John B. Fenn¹¹⁴ et lui a permis d'obtenir le prix Nobel en 2002 notamment grâce aux applications de cette source pour l'analyse de protéines.¹¹⁵ La source ESI permet de former un aérosol chargé à partir d'un échantillon en solution à l'aide d'une différence de potentiel élevée associée ou non à un gaz de nébulisation (**Figure 14**).

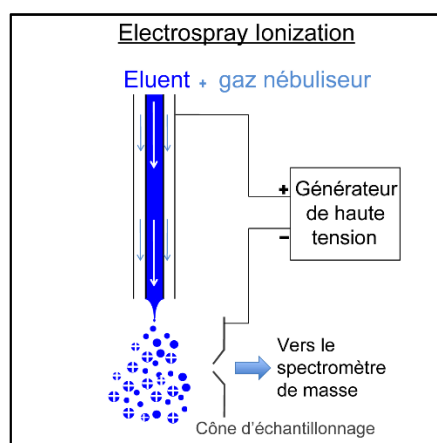


Figure 14 : Schéma de principe de la source ESI

La formation des ions s'effectue majoritairement en solution et a lieu en plusieurs étapes. L'échantillon en solution est introduit par un pousse seringue à un débit faible ($5 - 20 \mu\text{L min}^{-1}$) ou un dispositif de chromatographie liquide puis est transformé en gouttelettes chargées par le champ électrique intense appliqué entre le capillaire d'introduction et l'orifice d'entrée du spectromètre de masse. Ces gouttelettes chargées sont formées par la formation d'un cône de Taylor. La taille de ces gouttelettes va alors diminuer par évaporation partielle du solvant conduisant à l'augmentation de la densité de charge et à une succession d'explosions coulombiennes. Ce processus va se produire jusqu'à formation d'ions en phase gazeuse tels que des molécules protonées ou déprotonées. L'ionisation ayant lieu en solution, ce sont les propriétés des molécules en solution et de

¹¹⁴ Yamashita and Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4451-4459; Yamashita and Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4671-4675.

¹¹⁵ Fenn et al., *Science* **1989**, 246, 64-71.

la nature du solvant qui vont influencer l'ionisation telles que le pKa de l'analyte ou encore le pH du milieu. Cette source peut conduire à la formation d'ions multichargés notamment dans le cas d'espèces de haute masse. Cette source permet ainsi l'analyse de molécules de hautes masses même avec des analyseurs de gamme de masse relativement faible par la diminution du rapport m/z .

2.1.2 ATMOSPHERIC PRESSURE CHEMICAL IONIZATION (APCI)

Cette source d'ionisation¹¹⁶ permet de vaporiser un échantillon en solution à l'aide d'un gaz de désolvatation chauffé (azote entre 200°C et 400°C) et de l'ioniser en phase gazeuse à l'aide d'une décharge électrique (**Figure 15**).

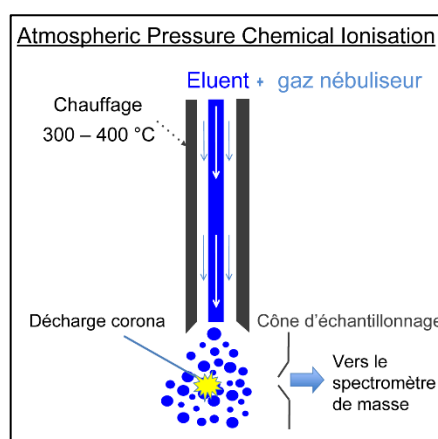


Figure 15 Schéma de principe de la source APCI

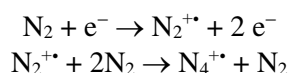
L'échantillon en solution est introduit par une seringue à un débit typiquement compris entre 200 et 1000 $\mu\text{L min}^{-1}$. L'ionisation s'effectue grâce à un plasma d'azote généré à la pointe d'une aiguille par une décharge corona.

Les molécules M de l'échantillon sont finalement ionisées soit par échange de charge en formant des cations ou des anions radicalaires ($\text{M}^{+\bullet}$ ou $\text{M}^{-\bullet}$), soit par transfert de protons formant des molécules protonées $[\text{M}+\text{H}]^+$ ou déprotonées $[\text{M}-\text{H}]^-$.¹¹⁷ La prépondérance

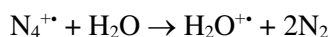
¹¹⁶ Carroll et al., *Anal. Chem.* **1975**,47, 2369-2373.

¹¹⁷ Carroll et al., *Appl. Spectrosc. Rev.* **1981**,17, 337-406; Bruins, *TrAC Trends in Anal. Chem.* **1994**,13, 37-43; Kolakowski et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**,15, 301-310.

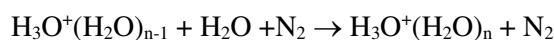
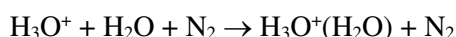
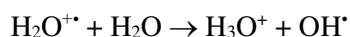
de l'un ou l'autre de ces processus dépend en particulier du solvant utilisé ainsi que des propriétés physico-chimiques de l'analyte telles que l'affinité protonique (AP). En présence de solvant aprotique, le processus d'échange de charge est favorisé alors qu'inversement, le processus de transfert de proton est favorisé en présence de solvant protique ou de traces d'humidité. La majorité des applications de l'APCI sont effectuées en présence de solvants protiques (H₂O ou MeOH). Dans ce cas, la cascade de réactions¹¹⁸ suivante est obtenue :



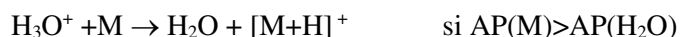
Réaction d'échange de charge



Réactions Ion-molécules



Réaction de transfert de proton



Ainsi, la formation de molécules protonées est obtenue par une réaction de transfert de proton en phase gazeuse. La très faible affinité protonique de l'eau et de la plupart des solvants utilisés fait que cette réaction est exothermique pour une très grande majorité de molécules.¹¹⁹

2.1.3 ATMOSPHERIC PRESSURE PHOTO IONIZATION (APPI)

Cette source a été introduite en 2000 par Bruins et permet de vaporiser un échantillon liquide à l'aide d'un gaz de désolvatation chauffé (azote entre 200°C et 400°C) et de

¹¹⁸ Horning et al., *Anal. Chem.* **1973**, 45, 936-943.

¹¹⁹ Zhou and Hamburger, *J. Chromatogr. A* **1996**, 755, 189-204.

l'ioniser par bombardement de photons produits par une lampe au krypton (**Figure 16**).¹²⁰ L'échantillon liquide est introduit par un pousse seringue ou par un dispositif de chromatographie liquide à un débit entre 200 et 1000 $\mu\text{L min}^{-1}$.

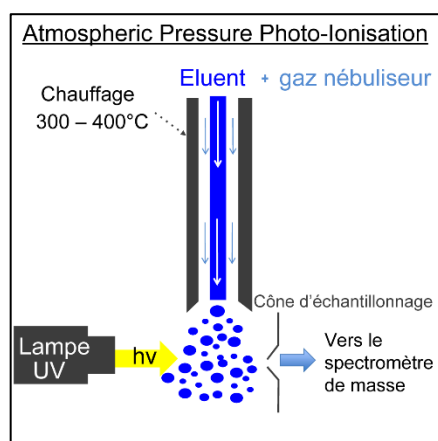
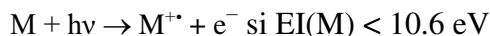


Figure 16 : Schéma de principe de la source APPI

Les photons produits par la lampe au krypton sont très énergétiques (10.6 eV) et vont exciter la molécule en phase gazeuse.



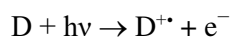
L'énergie de ce photon étant supérieure à l'énergie d'ionisation de la plupart des molécules organiques, celles-ci vont perdre un électron. Ce processus d'ionisation induit la formation d'ions moléculaires ($M^{+\bullet}$). Suivant le mode d'ionisation positif ou négatif, on obtiendra des anions ou des cations radicalaires. Comme pour l'APCI, en présence de solvants protiques, des processus plus complexes peuvent se produire conduisant notamment à la formation de molécules protonées $[M+H]^+$. Il a été montré par Syage que ces ions étaient produits par un processus d'abstraction d'hydrure selon le mécanisme¹²¹ suivant :



¹²⁰ Syage et al., *Am. Lab.* **2000**,32, 24-+; Robb et al., *Anal. Chem.* **2000**,72, 3653-3659.

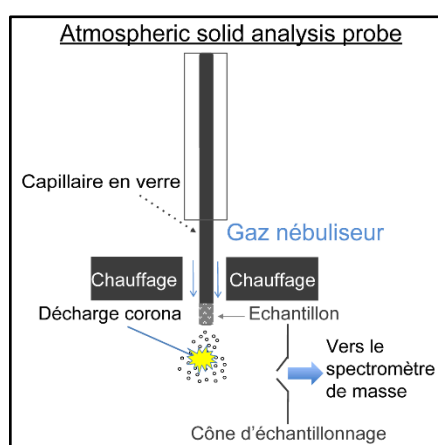
¹²¹ Syage, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**,15, 1521-1533.

L'efficacité d'ionisation en APPI n'est pas toujours très bonne. Il a été montré que l'utilisation d'un solvant de faible énergie d'ionisation (IE) appelé dopant comme le toluène ou l'acétone permettait d'améliorer significativement le rendement d'ionisation.¹²² Le dopant (D) est alors utilisé comme intermédiaire pour conduire à l'ionisation de la molécule M selon un processus d'échange de charges.



2.1.4 ATMOSPHERIC SOLIDS ANALYSIS PROBE (ASAP)

Cette source d'ionisation a été développée par Charles N. McEwen en 2005.¹²³ La sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (Atmospheric Solids Analysis Probe, ASAP) permet de désorber un échantillon déposé sur un capillaire en verre, à l'aide d'un gaz de désolvatation chauffé puis de l'ioniser par une décharge corona (**Figure 17**). Cette source permet ainsi l'analyse directe d'échantillon sans aucune préparation. L'échantillon solide est déposé en frottant l'extrémité du capillaire sur la surface de l'échantillon, l'échantillon liquide quant à lui est déposé en trempant l'extrémité de la tige de verre directement dans la solution ou le liquide pur. Cette source peut être vue comme une source APCI équipée d'une canne d'introduction directe.



¹²² Robb, Covey, and Bruins, *Anal. Chem.* **2000**,72, 3653-3659; Robb and Blades, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**,17, 130-138.

¹²³ McEwen et al., *Anal. Chem.* **2005**,77, 7826-7831.

Figure 17 : Schéma de principe de la sonde ASAP

Ce dispositif permet l'analyse d'échantillons complexes (comme des fluides biologiques) par analyse directe.

La source d'ionisation du spectromètre de masse remplit deux rôles : la désorption des molécules de l'échantillon et leur ionisation. La vaporisation s'effectue grâce à de l'azote chauffé entre 50°C et 650°C qui est dirigé sur l'échantillon déposé à l'extrémité du tube de verre. L'ionisation s'effectue grâce à un plasma d'azote généré à la pointe d'une aiguille par une décharge corona. Les processus d'ionisation sont donc très proches de ceux de l'APCI. La différence essentielle est l'absence de solvant qui renforce fortement les processus d'échanges de charge et donc la formation d'ions moléculaires ($M^{+\bullet}$ ou $M^{-\bullet}$). Cependant, en présence de solvants protiques (sous forme de traces ou volontairement introduits), des réactions de transfert de protons peuvent se produire générant ainsi des molécules protonées $[M+H]^+$ ou déprotonées $[M-H]^-$. Chaque type d'ionisation peut être favorisé en modifiant l'atmosphère de la source.¹²⁴

2.1.5 ATMOSPHERIC PRESSURE GAS CHROMATOGRAPHY (APGC)

Cette source a été mise au point par McEwen en 2005 afin de pouvoir intervertir facilement les analyses LC-MS et GC-MS sans changer de source d'ionisation.¹²⁵ Cette source a ensuite été adaptée et commercialisée par Waters (**Figure 18**).

¹²⁴ McEwen. *Atmospheric-Pressure Solid Analysis Probe (ASAP)*; John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.

¹²⁵ McEwen and McKay, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**,16, 1730-1738.

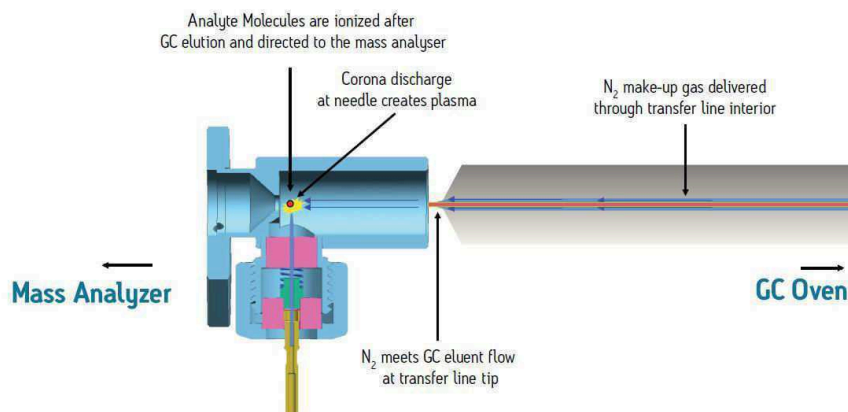


Figure 18: Schéma de la source APGC de Waters, image obtenue de ¹²⁶

Pour des raisons de sensibilité, les ions en sortie de colonne GC sont confinés dans une chambre d'ionisation entre la sortie de la colonne GC et l'entrée du spectromètre de masse.

Le principe d'ionisation est similaire à celui de l'APCI et les mêmes processus d'ionisation ont lieu. Il est possible d'obtenir des réactions d'échange de charges avec $N_2^{+•}$ et $N_4^{+•}$ ou des réactions de transfert de protons avec H_3O^+ suivant l'humidité de la source.¹²⁷

¹²⁶ Reiner et al., *Organohalogen Compd.* **2010**,72, 1273-1276, 1274 pp.

¹²⁷ McEwen and McKay, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**,16, 1730-1738.

2.2 COUPLAGE MOBILITÉ IONIQUE ET SPECTROMÉTRIE DE MASSE (IMMS)

C'est en 1962 que le premier couplage entre la spectrométrie de masse et la spectrométrie de mobilité ionique a été réalisé par Earl W. McDaniel afin d'étudier les interactions ion-molécule en phase gazeuse.¹²⁸

2.2.1 PRINCIPE

La mobilité ionique d'un ion K est sa capacité à se déplacer dans un environnement gazeux sous l'effet d'un champ électrique. Le gaz présent appelé gaz tampon va ralentir les ions en fonction de leurs tailles, formes et charges. La mobilité ionique peut être définie comme le rapport entre la vitesse de dérive et le champ électrique appliqué, comme l'indique l'Équation 7.

$$v = KE \quad \text{Équation 7}$$

Dans cette équation, v est la vitesse de l'ion dans la cellule de mobilité, K (en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) est la mobilité ionique et E , est le champ électrique appliqué. Cette relation n'est valable que pour les champs électriques inférieurs à 1000 V cm^{-1} .¹²⁹

La mobilité ionique dépend de la charge, de la taille et de la forme de l'ion et elle peut être reliée à sa section efficace de collision (CCS ou Ω) grâce à la relation de Mason-Schamp¹³⁰ indiquée dans l'Équation 8.

$$K = \frac{3ze}{16N} \times \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)} \times \sqrt{\left(\frac{2\pi}{kT}\right)} \times \frac{1}{\Omega} \quad \text{Équation 8}$$

Dans cette équation, z est l'état de charge de l'ion, e la charge de l'électron, N la densité en nombre du gaz tampon, m la masse de la molécule de gaz, M la masse de l'ion, k la

¹²⁸ McDaniel et al., *Rev. Sci. Instrum.* **1962**,33, 2-7.

¹²⁹ Collins and Lee, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**,372, 66-73.

¹³⁰ Mason and Schamp Jr, *Ann. Phys.* **1958**,4, 233-270.

constante de Boltzmann et T est la température. Cette relation n'est valable que dans le cas où $M > m$. La section efficace de collision est une propriété intrinsèque de la molécule qui peut être obtenue par calcul à partir d'une structure théorique. La CCS représente la capacité d'un ion à subir des collisions. Plus un ion aura de probabilité de faire des collisions, plus sa CCS sera grande, correspondant à une conformation dépliée. Inversement, un ion avec une faible probabilité de faire des collisions et donc une petite CCS, correspond à conformation compacte.

Il est possible de déterminer directement la valeur de CCS à partir d'une mesure de temps de dérive dans le cas où le champ électrique est uniforme.

2.2.2 LE TWIMS

Le TWIMS (travelling wave ion mobility spectrometry) utilise un champ électrique oscillant et contrairement au tube de dérive qui utilise un champ électrique uniforme.¹³¹ Le champ électrique oscillant peut-être représenté par un ensemble de vagues successives schématisé dans la **Figure 19** ci-dessous :

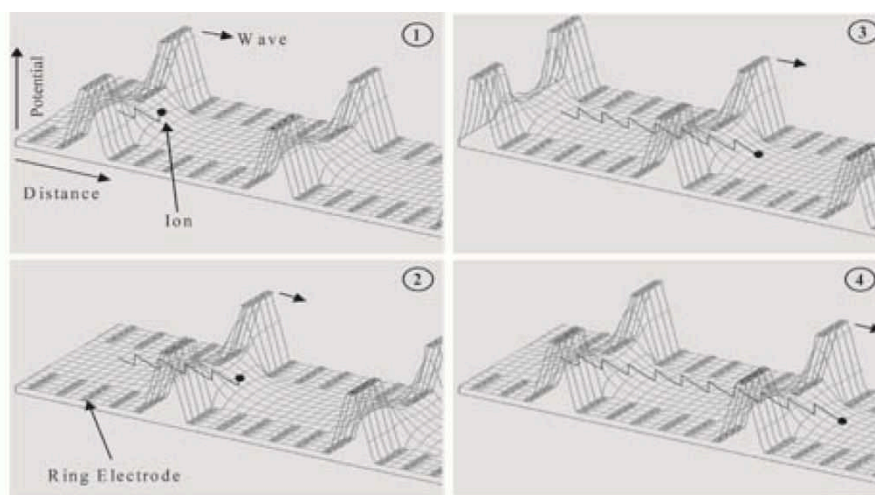


Figure 19 : Représentation du mouvement des ions dans la cellule de mobilité TWIMS. Image provenant de ¹³² reproduite avec l'autorisation de l'éditeur. Copyright 2004 John Wiley and Sons.

¹³¹ McDaniel, Martin, and Barnes, *Rev. Sci. Instrum.* **1962**,33, 2-7.

¹³² Giles et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2004**,18, 2401-2414.

La technologie T-Wave permet d'obtenir une meilleure résolution pour une même longueur qu'un tube de dérive avec un champ électrique uniforme. Cette particularité a permis d'intégrer un tube de dérive de 185 mm dans le spectromètre de masse Synapt de Waters qui fut le premier instrument IMMS commercial.¹³² L'échelle de temps en milliseconde d'une analyse en mobilité ionique se corrèle parfaitement bien avec une mesure de masse de quelques microsecondes effectuée avec un analyseur à temps de vol. Dans le cas de ce spectromètre de masse, il est possible d'utiliser la cellule de mobilité comme simple guide d'ion. La cellule de mobilité composée d'électrodes annulaires empilées (SRIG) lorsque l'on applique une plus faible pression de gaz est un simple guide d'ion.

Afin d'améliorer une séparation dans une T-Wave, il est possible de modifier la vitesse et la hauteur de la *travelling wave*. Le seul phénomène dont il faut se méfier est le « wrap around ». Ceci est dû à une vitesse des ions dans la cellule de mobilité ionique trop faible, ce qui conduit à ce qu'une partie des ions soit détectée dans le spectre de mobilité suivant. C'est le cas lorsque la hauteur de T-Wave est trop faible et/ou que la vitesse de T-Wave est trop grande. Ce phénomène est visible sur une carte 2D temps de dérive en fonction du rapport m/z , en effet on peut observer des composés de plus hauts m/z sortir à des temps de dérive très bas voir nul.

2.2.3 CALIBRATION ET CALCUL DE CCS

L'Équation 8 de Mason-Schamp peut être exprimée en fonction du champ électrique et du temps de dérive de l'ion,¹³³ ce qui donne l'Équation 9 :

$$t_D = \frac{16N}{3ze} \sqrt{\left(\frac{\mu kT}{2\pi}\right) \frac{L\Omega}{E}} \quad \text{Équation 9}$$

¹³³ Revercomb and Mason, *Anal. Chem.* **1975**,47, 970-983.

avec $\mu = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$ (μ est la masse réduite, M est la masse de l'ion et m la masse de la molécule de gaz)

Dans cette équation, t_D est le temps de dérive, N la densité en nombre du gaz tampon, z est l'état de charge de l'ion, e est la charge de l'électron, μ est la masse réduite de l'ion, k est la constante de Boltzmann et T est la température, L est la longueur de la cellule de mobilité, Ω est la section efficace de collision (CCS) et E est le champ électrique.

Dans le cas de la cellule TWIMS, un champ électrique non uniforme est appliqué et il est donc difficile de connaître la valeur de E pour déterminer la CCS de la molécule.

Pour déterminer les CCS expérimentales, il est nécessaire d'étalonner les temps de dérive dans les conditions utilisées avec des composés de références dont les valeurs de CCS ont été généralement déterminées grâce à des tubes de dérive. Cette méthode de mesure de CCS dans un TWIMS a été mise au point par Smith et al.¹³⁴ Le composé de référence généralement utilisée est la (D)-polyalanine dont les valeurs de CCS ont été mesurées précisément dans un tube de dérive par le laboratoire de Clemmer.¹³⁵ Il existe d'autres composés de références qui peuvent être utilisés pour étalonner la cellule de mobilité. Le Dextran¹³⁶ est utilisé pour l'étalonnage en mode négatif et plus récemment, des mesures de CCS ont été réalisées sur des acides gras¹³⁷ en mode négatif.

Afin de déterminer les valeurs de CCS expérimentales, on définit Ω' , la CCS réduite, qui est indépendante de la charge et de la masse comme le montre l'Équation 10 :

$$\Omega' = \frac{\Omega}{ze\sqrt{\mu}} \quad \text{Équation 10}$$

Les paramètres A et B sont définis pour compenser la variation du champ électrique, l'Équation 9 s'écrit alors :

$$\Omega' = \frac{3}{16N} \times \sqrt{\left(\frac{2\pi}{kT}\right)} \times \frac{760}{P} \times \frac{T}{273,2} \times At_D^B \quad \text{Équation 11}$$

¹³⁴ Smith et al., *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**,15, 113-130.

¹³⁵ Henderson et al., *J. Phys. Chem. B* **1999**,103, 8780-8785.

¹³⁶ Hofmann et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 10789-10795.

¹³⁷ Zhang et al., *J. Mass Spectrom.* **2015**,50, 906-913.

Il est possible de regrouper toutes les constantes de l'Équation 11 dans le paramètre A', ce qui permet d'obtenir l'Équation 12 en combinant l'Équation 10 et l'Équation 11 :

$$\Omega = ze \times \sqrt{\mu} \times A' t_D^B \quad \text{Équation 12}$$

Pour l'étalonnage de la cellule TWIMS, il suffit de calculer Ω' pour chacun des ions de la référence à partir de l'Équation 10, puis d'obtenir les paramètres A' et B en effectuant une régression en puissance pour la courbe $\Omega' = f(t_D)$. Une courbe d'étalonnage de la cellule TWIMS est donnée en **Figure 20**. Ces constantes A' et B permettent alors de déterminer la valeur de CCS du composé analysé.

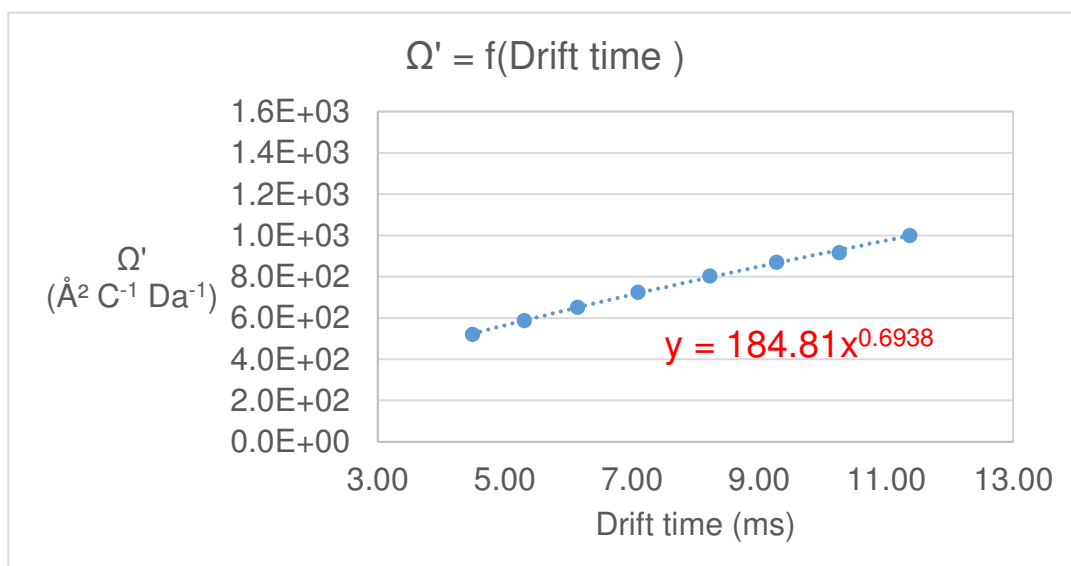


Figure 20 : Exemple de courbe d'étalonnage de la cellule de mobilité TWIMS

Pour cela, les valeurs de Ω' pour l'analyte sont calculées à partir des temps de dérive expérimentaux grâce aux paramètres A' et B, et l'Équation 12 permet de déterminer la valeur de la CCS expérimentale. Il est à noter que la section efficace de collision est définie pour un ion de masse et de charge données mais aussi pour une température, une pression et un gaz tampon. Si une de ces valeurs diffère, la CCS devra être à nouveau déterminée.

2.2.4 AUTRES TECHNIQUES DE MOBILITÉ IONIQUE

Dans le cas du TWIMS, la séparation en mobilité ionique est rapide et continue. Cette rapidité doit être maintenue au niveau de l'analyseur de masse pour ne pas perdre d'information et obtenir une bonne résolution du spectre de mobilité. C'est pourquoi le Synapt de Waters est équipé d'un analyseur à temps de vol.

Pour coupler des analyseurs de plus haute précision et résolution en masse tels que les spectromètres de masse à transformée de Fourier, d'autres techniques sont nécessaires. Ces techniques sont basées sur d'autres principes de séparation comme le FAIMS (*High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry*) aussi appelé DMS (*differential mobility spectrometry*)¹³⁸ ou le TIMS (*trapped ion mobility spectrometry*).¹³⁹

2.2.4.1 FAIMS (*High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry*)

Le principe du FAIMS est de dévier les ions par l'application de champs électriques oscillants et opposés comme le montre la **Figure 21**. Les ions traversent une cellule dans le même sens que le gaz et sous l'effet d'un champ électrique faible. Au bout d'un temps t_{low} , la tension faible va être remplacée par une haute tension durant un temps t_{high} . La combinaison des hautes et basses tensions alternées va être spécifique d'une seule mobilité ionique K et seuls les ions de mobilité K pourront traverser la cellule de mobilité. Tous les autres ions seront déviés et ne parviendront pas au spectromètre de masse. Généralement, la haute tension (4 kV) correspond au double de la tension faible (2 kV) et est appliqué deux fois moins longtemps (0,4 μs pour la haute tension et 0,8 μs pour la basse tension). Enfin, pour limiter la déviation des ions, une tension de compensation est appliquée. Pour réaliser un spectre de mobilité ionique, il suffit de balayer la tension de compensation de 0 à 10 V afin de laisser traverser successivement tous les ions de différentes mobilités ioniques.

¹³⁸ Guevremont and Purves, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**,10, 492-501.

¹³⁹ Fernandez-Lima et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2011**,82, 126106; Fernandez-Lima et al., *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2011**,14, 93-98.

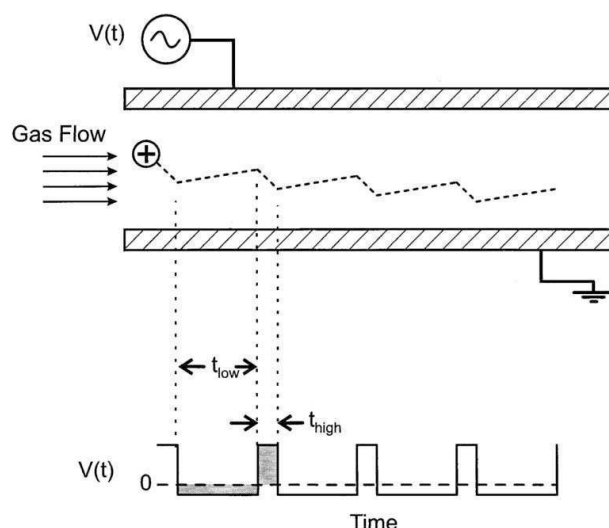


Figure 21 : Schéma de principe de la mobilité ionique FAIMS. Image provenant de ¹⁴⁰ reproduite avec l'autorisation de l'éditeur. Copyright 1999 Springer.

Cette méthode de séparation permet de ne sélectionner qu'une seule partie de l'échantillon aussi longtemps qu'on le souhaite. Cette spécificité du FAIMS a permis de coupler la mobilité ionique à un spectromètre de masse de type FT-ICR.¹⁴¹

2.2.4.2 TIMS (trapped ion mobility spectrometry)

Cette technique a été mise au point par Fernandez Lima en 2011.¹⁴² Le principe du TIMS est basé sur le piégeage et la libération contrôlée des ions suivant leurs mobilités ioniques. La cellule de mobilité TIMS représentée **Figure 22**, est composée d'un *ion funnel* pour focaliser les ions, d'électrodes annulaires successives (SRIG) qui permettent la séparation des ions suivant leur mobilité comme le TWIMS et d'un autre ion funnel pour les refocaliser.

¹⁴⁰ Guevremont and Purves, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**,10, 492-501.

¹⁴¹ Robinson et al., *Anal. Chem.* **2006**,78, 2190-2198; Benigni et al., *Anal. Chem.* **2015**,87, 4321-4325; Kailemia et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2014**,25, 258-268.

¹⁴² Fernandez-Lima et al., *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2011**,14, 93-98.

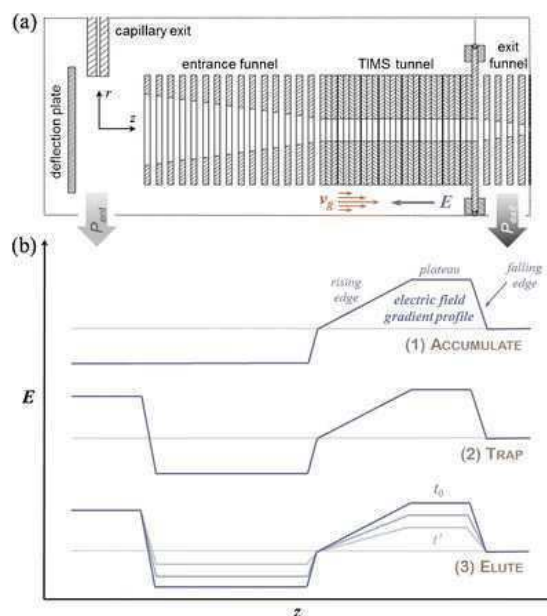


Figure 22 : Schéma de principe de **(a)** la cellule de mobilité ionique TIMS et **(b)** les étapes de la séparation, figure provenant de ¹⁴³ reproduite avec l'autorisation de l'éditeur. Copyright 2011 Springer.

Les pièges à ions avant et après la cellule de mobilité permettent d'augmenter la sensibilité. Lors de l'étape d'accumulation, les ions sont bloqués dans l'*ion funnel* à l'entrée de la cellule de mobilité grâce à une rampe de potentiel. Ensuite, les ions sont séparés en fonction de leur mobilité ionique grâce au flux de gaz tampon qui pousse les ions vers la sortie de la cellule. Ce flux de gaz est obtenu par une dépression à la sortie de la cellule TIMS. La troisième étape consiste à éjecter les ions de la cellule de mobilité par l'*ion funnel* de sortie en diminuant la rampe de potentiel. Dans le cas du TIMS, les ions de plus grande section efficace de collision seront obtenus en premier car ils seront le plus poussés par le gaz. C'est cette troisième étape d'éjection contrôlée des ions qui permet l'obtention d'une grande résolution.

¹⁴³ Michelmann et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, 26, 14-24.

2.2.5 APPLICATION AUX MATRICES COMPLEXES

Le couplage mobilité ionique et spectrométrie de masse pour l'analyse de matrices complexes a d'abord été utilisé pour l'analyse de polymère puis le pétrole brut a également été analysé par IMMS peu de temps après.¹⁴⁴ De nombreux travaux ont été réalisés en étudiant des copolymères et des mélanges de polymères.¹⁴⁵ Song et al. ont analysé le poly(méthyl méthacrylate) par IMMS afin d'identifier les groupements terminaux obtenus suite à une polymérisation radicalaire.¹⁴⁶ Une différenciation de la poly(ϵ -caprolactone) cyclique et de son précurseur linéaire a été réalisée par IMMS par l'équipe de Grayson.¹⁴⁷

La matrice pétrolière a aussi été étudiée par IMMS, la première application a été l'étude des asphaltènes afin de comprendre la structure de ces composés.¹⁴⁸ Puis le pétrole brut a été analysé par IMS couplée à un FT-ICR afin de produire des cartographies rapides de ces matrices complexes.¹⁴⁹ Le plus intéressant dans l'analyse IMMS d'un pétrole est l'agencement des différents composés en fonction du nombre de carbone sur la carte temps de dérive en fonction du rapport m/z .¹⁵⁰ L'équipe de Clemmer a aussi travaillé sur le pétrole notamment en complexant les espèces azotées avec des éthers couronnes pour augmenter la séparation des différents isomères en mobilité ionique.¹⁵¹ L'équipe d'Eberlin a étudié l'effet du gaz tampon sur l'analyse d'un pétrole brut en utilisant du dioxyde de carbone et de l'azote et montré une amélioration de la séparation des composés polaires avec le CO₂.¹⁵²

¹⁴⁴ Robinson et al., *Anal. Chem.* **2006**,78, 2190-2198; Becker, Qian, and Russell, *Anal. Chem.* **2008**,80, 8592-8597.

¹⁴⁵ Trimpin and Clemmer, *Anal. Chem.* **2008**,80, 9073-9083.

¹⁴⁶ Song et al., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2010**,49, 10168-10171.

¹⁴⁷ Hoskins et al., *Macromolecules* **2011**,44, 6915-6918.

¹⁴⁸ Becker, Qian, and Russell, *Anal. Chem.* **2008**,80, 8592-8597.

¹⁴⁹ Fernandez-Lima et al., *Anal. Chem.* **2009**,81, 9941-9947.

¹⁵⁰ Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2011**,83, 77-83.

¹⁵¹ Li, Valentine, and Clemmer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**,22, 817-827.

¹⁵² Fasciotti et al., *Energy Fuels* **2013**,27, 7277-7286.

En utilisant une même source directe d'ionisation appelée ASAP, Barrère et al. ont caractérisé simultanément la matrice polymère et les additifs d'un polypropylène,¹⁵³ d'un lubrifiant,¹⁵⁴ et d'un mélange de polyester et de polyéthylène.¹⁵⁵ En utilisant l'ASAP, une comparaison entre un produit pétrolier lourd avant et après hydrodesulfurisation a été réalisée par IMMS par Maire et al. et a permis d'identifier une famille réfractaire aux procédés d'hydrotraitement.¹⁵⁶ Cette même source a aussi été utilisée par Cossoul et al. pour caractériser le poly(éther éther cétone).¹⁵⁷ Une analyse de bio huile a été effectuée par Chambliss et al. en utilisant une pyrolyse lente et l'IMMS.¹⁵⁸ Une *review* sur la caractérisation des additifs et des contaminants dans les matrices pétrolières par IMMS a été faite par Eberlin et al. en 2015.¹⁵⁹

Le groupe de Kim Sunghwan a identifié de possibles structures isomériques de composés aromatiques dans un pétrole brut en déconvoluant un pic de mobilité ionique à l'aide d'une largeur de pic théorique pour une seule formule brute et des calculs de CCS pour des structures possibles.¹⁶⁰ Dans le même esprit, Lalli et al. a identifié de possibles structures isomériques d'acides naphthéniques présents dans une matrice pétrolière.¹⁶¹ Des mesures de sections efficaces de collision ont aussi été appliquées aux polymères branchés de conformations différentes par Edwin De Pauw.¹⁶² Une étude de Grayson a mis en évidence la disparité structurale d'un échantillon de PEG avec des oligomères linéaires, ramifiés ou en étoiles.¹⁶³

¹⁵³ Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 9349-9354.

¹⁵⁴ Barrere et al., *J. Mass Spectrom.* **2014**,49, 709-715.

¹⁵⁵ Barrere et al., *Polym. Chem.* **2014**,5, 3576-3582.

¹⁵⁶ Maire et al., *Anal. Chem.* **2013**,85, 5530-5534.

¹⁵⁷ Cossoul et al., *Anal. Chim. Acta* **2015**,856, 46-53.

¹⁵⁸ Dhungana et al., *Energy Fuels* **2014**,29, 744-753.

¹⁵⁹ Santos et al., *Anal. Methods* **2015**,7, 4450-4463.

¹⁶⁰ Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 3300-3307.

¹⁶¹ Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**,29, 3626-3633.

¹⁶² Morsa et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 9693-9700.

¹⁶³ Foley et al., *Acs Macro Letters* **2015**,4, 778-782.

2.3 FT-ICR

Le spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier, FT-ICR, est un instrument qui associe une très grande précision de mesure de masse à une très haute résolution.¹⁶⁴ Ces caractéristiques en font une technique de choix pour l'analyse de matrices complexes.¹⁶⁵ En effet, la précision de mesure permet d'attribuer facilement une formule brute aux composés et la très haute résolution permet de séparer les différents composés isobares du mélange. Les premiers instruments ont été créés par Alan Marshall en 1974¹⁶⁶ et se sont développés avec les aimants supraconducteurs.¹⁶⁷ Cette partie va présenter le principe de fonctionnement de cet instrument.

Le FT-ICR est basé sur le mouvement cyclotronique des ions piégés dans un champ magnétique. En effet, des ions de vitesse v soumis à un champ magnétique vont adopter un mouvement circulaire uniforme perpendiculaire au champ magnétique dû à la force de Lorentz comme le montre la **Figure 23**. La vitesse angulaire de rotation des ions ω_c dépend du champ magnétique B , de la charge q de l'ion mais aussi de sa masse m .

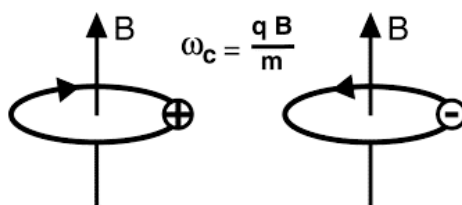


Figure 23 : Mouvement circulaire des ions induit par la force de Lorentz. Figure issue de la référence ¹⁶⁸ reproduite avec la permission de l'éditeur. Copyright 2002 Elsevier.

¹⁶⁴ Marshall, Hendrickson, and Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**,17, 1-35.

¹⁶⁵ Hsu, Liang, and Campana, *Anal. Chem.* **1994**,66, 850-855; Guan, Marshall, and Scheppele, *Anal. Chem.* **1996**,68, 46-71.

¹⁶⁶ Comisarow and Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**,26, 489-490; Comisarow and Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**,25, 282-283.

¹⁶⁷ Amster, *J. Mass Spectrom.* **1996**,31, 1325-1337; Marshall, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**,200, 331-356.

¹⁶⁸ Marshall and Hendrickson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**,215, 59-75.

La fréquence cyclotronique f_c , définie par l'Équation 13, est directement proportionnelle au champ magnétique, inversement proportionnelle au rapport masse sur charge et indépendante de la vitesse initiale de l'ion.

$$f_c = \left(\frac{\omega_c}{2\pi} \right) \text{ soit } f_c = \left(\frac{qB}{2\pi m} \right) \text{ en SI} \quad \text{Équation 13}$$

Ainsi la mesure de la fréquence cyclotronique des ions soumis à un champ magnétique B permet de déterminer le rapport m/z d'un ion. Pour cela, les ions seront piégés dans une cellule ICR de façon radiale par le champ magnétique et de façon axiale par un champ électrique. L'excitation et la détection des ions vont s'effectuer dans la même cellule dans le troisième axe.¹⁶⁹ La cellule ICR peut avoir une géométrie cubique ou cylindrique. Les cellules sont constituées d'au moins 3 paires de plaques dites de piégeage, d'excitation et de détection.

Notamment en raison du temps de vol des ions pour arriver dans la cellule ICR et de leurs énergies cinétiques variables, les ions piégés dans la cellule ICR ont un mouvement incohérent au centre de la cellule ICR. Pour obtenir un mouvement cohérent des ions de même rapport m/z , une étape d'excitation est nécessaire. Une étape de détection suit pour mesurer les fréquences cyclotroniques. Ces deux étapes se produisent suivant les axes x et y comme le montre la **Figure 24**.

¹⁶⁹ Marshall, Hendrickson, and Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**,17, 1-35.

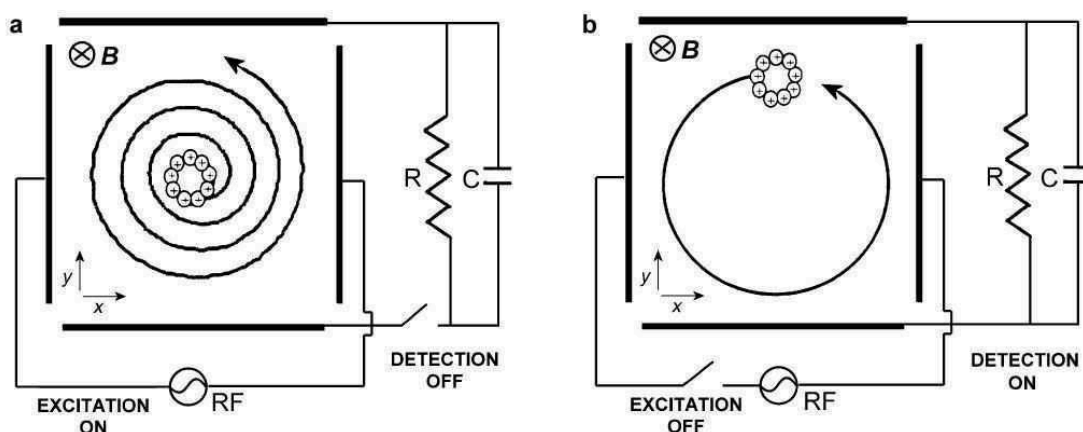


Figure 24 : Schéma **(a)** de l'étape d'excitation et **(b)** de la détection des ions dans la cellule ICR. Figure de la référence ¹⁷⁰. Copyright 2011 Springer.

L'excitation est effectuée par un champ électrique radiofréquence qui augmente l'énergie cinétique des ions et le rayon de leur oscillation à leur fréquence cyclotronique. Cela permet d'obtenir un mouvement des ions cohérent et donc détectable ainsi que d'augmenter le rayon cyclotronique comme l'indique l'Équation 14.

$$r = \frac{V_{p-p} T_{excite}}{2dB} \quad \text{Équation 14}$$

Avec r le rayon des ions après l'excitation, V_{p-p} la tension appliquée entre les plaques, d la distance entre les plaques et B le champ magnétique. Le plus intéressant est que tous les ions auront le même rayon après l'excitation car il ne dépend pas du rapport m/z mais de la tension des plaques et de leur distance.¹⁷¹

La détection est effectuée suivant l'axe y par deux plaques qui enregistrent le courant induit par le mouvement des ions. Une vue d'ensemble d'une cellule ICR cubique est indiquée **Figure 25**.

¹⁷⁰ Gross. *Mass Spectrometry - A textbook*, 2 ed.; Springer Berlin Heidelberg, **2011**.

¹⁷¹ Marshall, Hendrickson, and Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**,17, 1-35.

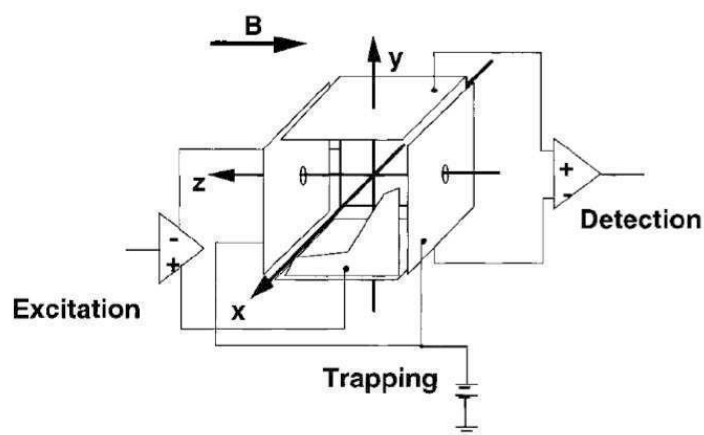


Figure 25 : Schéma d'une cellule ICR cubique, figure tirée de la référence ¹⁷¹
Copyright 1998 John Wiley & Sons.

De nombreuses études de la géométrie de la cellule ICR ont été réalisées pour améliorer la précision de mesure et la résolution jusqu'à la mise au point récente de la ParaCell™ (voir **Figure 26**).¹⁷²

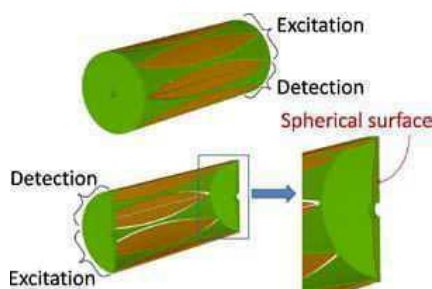


Figure 26 : Design de la cellule ICR ParaCell™. Reproduite de ¹⁷³ avec l'autorisation de l'éditeur. Copyright 2010 John Wiley and Sons.

Le courant induit par le mouvement cyclotronique des ions dans la cellule ICR sur les plaques de détections conduit à un signal analogique sinusoïdal amorti dans le temps appelé Free Induction Decay (FID). Il s'agit d'un signal sinusoïdal qui pourrait durer indéfiniment si le vide était parfait hormis la diffusion incohérente des ions dans la cellule ICR. Une des raisons de la perte de signal est liée aux collisions des ions avec du

¹⁷² Elkind et al., *J. Chem. Phys.* **1988**,88, 5215-5224; Gabrielse et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1989**,88, 319-332; Caravatti and Allemann, *Org. Mass. Spectrom.* **1991**,26, 514-518; Beu and Laude, *Anal. Chem.* **1992**,64, 177-180; Guan and Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1995**,146, 261-296; Nikolaev et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**,22, 1125-1133.

¹⁷³ Boldin and Nikolaev, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**,25, 122-126.

gaz résiduel présent dans la cellule, conduisant à une diminution exponentielle du signal FID.¹⁷⁴ La résolution d'un spectromètre de masse est définie par l'Équation 15.

$$R = \frac{m}{\Delta m_{50\%}} \quad \text{Équation 15}$$

Avec R la résolution et $\Delta m_{50\%}$ la largeur du pic à mi-hauteur.

La résolution qui peut être obtenue sur un FT-ICR est donnée par l'Équation 16.

$$R = \frac{0.132qBT_{acq}}{m} \quad \text{Équation 16}$$

Avec T_{acq} la durée d'acquisition du signal.

Il est intéressant de noter que pour un champ B donné, la résolution est inversement proportionnelle au rapport m/z et dépend du temps d'acquisition du signal FID. Pour cela, il est nécessaire que le libre parcours moyen des ions dans la cellule soit le plus long possible et donc que les ions ne subissent pas de collision. Dans les instruments, la cellule est généralement à des pressions inférieures à 10^{-9} mbar, ce qui correspond au domaine de l'ultravide.

Un moyen d'obtenir des pics mieux définis, appelé *zero-filling*, est d'augmenter artificiellement l'échantillonnage.¹⁷⁵ Cette méthode consiste à rajouter des zéros à la fin du signal FID pour augmenter le nombre de point avant la transformée de Fourier. Généralement, le nombre de zéro rajouté correspond au nombre de point acquis durant l'enregistrement du spectre FID. Une autre fonction mathématique, appelée apodisation est appliquée avant la transformée de Fourier afin d'améliorer le spectre de masse.¹⁷⁶ Cette méthode consiste à multiplier le signal FID obtenu par une fonction mathématique, généralement une sinusoïde. L'effet de l'apodisation est une amélioration du rapport signal/bruit et une légère baisse de la résolution comme le montre la **Figure 27**.

¹⁷⁴ Comisarow and Marshall, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 110-119.

¹⁷⁵ Comisarow and Melka, *Anal. Chem.* **1979**, 51, 2198-2203.

¹⁷⁶ Marshall and Verdun. *Chapter 7 - Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*; Elsevier: Amsterdam, **1990**; Marshall and Verdun. *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry: A User's Handbook*; Elsevier: Amsterdam, **1990**.

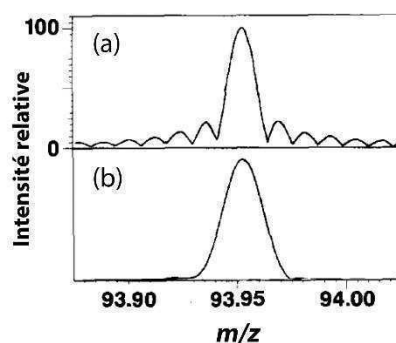


Figure 27 : Pic du molybdène **(a)** avant et **(b)** après apodisation. Figure adaptée de ¹⁷⁷ avec l'autorisation de l'éditeur. Copyright 1989 Elsevier.

Après digitalisation, *zero-filling* et apodisation, la transformée de Fourier est appliquée au signal FID et permet de convertir l'échelle de temps en échelle de fréquence et ainsi obtenir le rapport m/z des ions.¹⁷⁸

¹⁷⁷ Brenna and Creasy, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1989**, 90, 151-166.

¹⁷⁸ Comisarow and Marshall, *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 581-585.

CHAPITRE 3 : MATRICES PÉTROLIÈRES LOURDES

3.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'analyse de la matrice pétrolière par spectrométrie de masse et mobilité ionique. Trois études ont été menées durant cette thèse et deux d'entre elles sont présentées sous forme d'article.

Dans un premier temps, une comparaison des sources à pression atmosphérique a été réalisée pour la caractérisation d'une même matrice pétrolière lourde. Les sources étudiées sont l'*electrospray* (ESI), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), la photoionisation à pression atmosphérique (APPI) et la sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (ASAP). Afin de déterminer quelles informations peuvent être obtenues en fonction de ces sources, les données à deux dimensions IMMS ont été traitées avec le logiciel PetroOrg. Ce logiciel a été développé par Yuri Corilo pour l'analyse du pétrole et il est le seul capable de traiter à la fois les données FT-ICR et les données IMMS. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article publié sous la référence « Farenc, M., Corilo, Y.E., Lalli, P.M., Riches, E., Rodgers, R.P., Afonso, C., Giusti, P.: Comparison of Atmospheric Pressure Ionization for the Analysis of Heavy Petroleum Fractions with Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **30**, 8896-8903 (2016). »

Une nouvelle méthode d'analyse pour accéder aux informations sur l'isomérisation d'un échantillon analysé par IMMS est ensuite présentée dans ce chapitre. L'IMMS permet l'obtention d'une plus grande capacité de pic grâce à l'addition d'une seconde dimension

de séparation. Cette technologie permet également d'obtenir des informations sur le contenu isomérique de l'échantillon. L'intérêt de l'analyse par IMMS de mélanges complexes a déjà été montré par Kim¹⁷⁹ et Lalli¹⁸⁰ qui ont déterminé les composés présents sous un pic de mobilité d'un ion de rapport m/z grâce à des calculs de sections efficaces de collision. Cependant, cette méthode est lente et n'est valable que si l'on peut identifier tous les isomères présents pour un même m/z et donc une même composition élémentaire, ce qui est fortement improbable dans le cas du pétrole car de très nombreux isomères sont présents. Cette méthode est basée sur la détermination des largeurs à mi-hauteur des pics de mobilité ionique de façon non ciblée sans identification des espèces présentes ni aucune mesure de section efficace de collision. Ces résultats sont présentés là encore sous la forme d'un article, qui est soumis à JASMS (Journal of the American Society of Mass Spectrometry).

Enfin, une étude a été réalisée pour mieux comprendre l'ionisation à pression atmosphérique des composés aliphatiques saturés. Ce travail a été réalisé dans le cadre du stage de master de Valentin Baillet d'une durée de six mois. Une nouvelle technique appelée APGC permet le couplage de la chromatographie gazeuse à la spectrométrie de masse à l'aide d'une source d'ionisation à pression atmosphérique. Cette source est basée sur le même principe d'ionisation que l'APCI avec des composés déjà en phase gazeuse. L'intérêt de l'APGC pour l'ionisation des composés saturés a été montré par Wu et al.¹⁸¹ notamment pour l'analyse des produits pétroliers. L'ionisation est proche de celle obtenue en ASAP, c'est pourquoi l'ionisation de ces deux sources est comparée et le développement d'une méthode d'analyse APGC des composés pétroliers est présenté.

¹⁷⁹ Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2014**, 86, 3300-3307.

¹⁸⁰ Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**, 29, 3626-3633.

¹⁸¹ Wu et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, 377, 728-735.

3.2 ARTICLE 1: COMPARISON OF ATMOSPHERIC PRESSURE IONIZATION FOR THE ANALYSIS OF HEAVY PETROLEUM FRACTIONS WITH ION MOBILITY – MASS SPECTROMETRY

Comparison of atmospheric pressure ionization for the analysis of heavy petroleum fractions with ion mobility – mass spectrometry

Mathilde Farenc ^{a,b,g}, Yuri E. Corilo ^{c,d}, Priscila M. Lalli ^c, Eleanor Riches ^f, Ryan P. Rodgers ^{c,d,e}, Carlos Afonso ^{a,b}, Pierre Giusti ^{b,g}

^a *Normandie Univ, COBRA, UMR6014 and FR3038, Université de Rouen; INSA de Rouen; CNRS, IRCOF, 1 rue Tesnière, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France*

^b *Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, Total Research & Technology, Gonfreville, BP 27, F-76700 Harfleur, France*

^c *Future Fuels Institute, 1800 East Paul Dirac Drive, Tallahassee, FL 32310;*

^d *National High Magnetic Field Laboratory, 1800 East Paul Dirac Drive, Tallahassee, FL 32310*

^e *Department of Chemistry and Biochemistry, 95 Chieftain Way, Florida State University, Tallahassee, FL 32306.*

^f *Waters Corporation, Wilmslow*

^g *TOTAL Refining & Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France*

3.2.1 ABSTRACT

Because of its high molecular complexity, ultra high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS) is used to characterize heavy

petroleum distillates. However, high peak capacity can also be obtained with ion mobility - mass spectrometry (IMMS). In this case, the additional separation dimension allows to compensate the lower resolving power of the time-of-flight mass analyzer. The processing and elemental composition assignments from such bidimensional IMMS data cannot be achieved with conventional software packages. PetroOrg, a new software package was used to compare IMMS data sets recorded with atmospheric solid analysis probe (ASAP) and three other atmospheric pressure ionization sources. The choice of the ionization source is indeed very critical as it defines the type of compounds that can be detected from mixtures. Electrospray ionization (ESI) is very specific to polar compounds and yields relatively simple data sets that can be readily attributed to nitrogen containing compounds allowing their speciation. On the other hand, gas phase ionization methods such as APCI, APPI and ASAP yielded valuable information concerning thiophenic species. However, in this case the IMMS peak capacity is not sufficient to separate all isobaric species. It is worth noting that ASAP and APPI yielded similar mass spectra although the ASAP ionization mechanisms is believed to be closer to that of APCI. Most likely this is due to the absence of solvent with ASAP that reinforces charge exchange processes and therefore affords low ionization discrimination such as with APPI.

3.2.2 INTRODUCTION

The scarcity of light crude oils leads to the use of heavier or more complex ones such as bituminous sand and oil shale.¹⁸² Refining processes have become more challenging due to the physical properties and molecular composition of these crude oils. Therefore, molecular composition has become the cornerstone of analytical development, especially

¹⁸² Greene et al., *Energy Policy* **2006**,34, 515-531.

with heavy compounds. Moreover, the knowledge of the amount of heteroatom-containing molecules is essential for catalytic hydrotreatment processes. In particular, basic nitrogen compounds are known to contribute to catalyst deactivation.¹⁸³ The speciation of heteroatom containing compounds is critical for the valorization of the crude oil. Because of the sample complexity, ultrahigh resolution mass spectrometry with Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) is the typical method of choice.¹⁸⁴ This type of instrument, among all mass spectrometers, presents the highest resolving power and mass accuracy allowing the separation by mass of many different constituents and to attribute to each signal a unique elemental composition.¹⁸⁵

More recently, ion mobility - mass spectrometry was proposed as a complementary approach for the analysis of such complex mixtures.¹⁸⁶ Most IMMS instruments use time-of-flight mass analyzers that present resolving powers up to 60000 M/ Δ M. Such resolving power is, however, insufficient for the direct analysis of petroleum mixtures. However, the additional ion mobility separation can be used to increase the overall peak capacity for the analysis of such complex mixtures, and to obtain additional information such as collisional cross-section (CCS) and the separation of isomers.¹⁸⁷

One major issue is the large molecular diversity of the compounds present in petroleum distillates. Due to the low relative amount of heteroatom-containing compounds¹⁸⁸ and the nature of crude oil, ionization is a critical step for its analysis by mass spectrometry. In fact, hydrocarbons are difficult to ionize and are not soluble in most solvents compatible with atmospheric pressure ionization sources such as acetonitrile and methanol.¹⁸⁹ The choice of ionization method is significant and depends on the type of

¹⁸³ Ho et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**,31, 1589-1597.

¹⁸⁴ Marshall and Rodgers, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**,105, 18090-18095.

¹⁸⁵ Marshall, Hendrickson, and Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**,17, 1-35; Amster, *J. Mass Spectrom.* **1996**,31, 1325-1337.

¹⁸⁶ Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2011**,83, 77-83; Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 3300-3307.

¹⁸⁷ Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**,29, 3626-3633; Santos et al., *Anal. Methods* **2015**,7, 4450-4463.

¹⁸⁸ Boduszynski, *Energy Fuels* **1987**,1, 2-11.

¹⁸⁹ Panda et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**,389, 1329-1339; Pereira et al., *Fuel* **2014**,131, 49-58.

information required from the analysis.¹⁹⁰ However, all ionization sources present some discrimination effects. This behavior is reinforced with atmospheric pressure ion sources due to the presence of solvents or humidity in the ionization chamber. Electrospray is known to yield strong ionization selectivity as it favors the ionization of the most polar species.¹⁹¹ With ESI, ionization takes place in solution and the ionization efficiency will be strongly related to the basicity and acidity of the compounds. In this case, in positive ion mode the most basic species, mainly nitrogen containing compounds, will be obtained as protonated molecules whereas acidic species are preferentially ionized in negative ion mode. On the other hand, atmospheric pressure chemical ionization (APCI) and atmospheric pressure photoionization (APPI) tend to be less selective as ionization takes place in the gas phase.¹⁹² In this case, ionization efficiency will depend mainly on gas phase properties of the molecules such as proton affinity and ionization energy. Several plasma-based ambient ionization approaches have also been shown to be applicable to the ionization of low polarity species.¹⁹³ Among them, ASAP (atmospheric solid analysis probe) has been demonstrated to be particularly attractive to the analysis of petroleum mixtures.¹⁹⁴ ASAP was first reported in 2005 by McEwen.¹⁹⁵ ASAP is a solvent free ionization method in which the sample is directly deposited on a glass tip. Desorption is obtained by a flow of hot nitrogen and ionization is achieved by a nitrogen plasma initiated by a corona discharge. This source was applied to many fields of

¹⁹⁰ Zhang et al., *Energy Fuels* **2014**,28, 7448-7456.

¹⁹¹ Hughey et al., *Energy Fuels* **2001**,15, 1186-1193.

¹⁹² Hourani et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2013**,27, 2432-2438; Purcell et al., *Energy Fuels* **2007**,21, 2869-2874; Kim and Kim, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**,21, 386-392.

¹⁹³ Lobodin et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**,378, 186-192; Benassi et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2013**,27, 825-834; Yang and Attygalle, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**,22, 1395-1402; Le Vot et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**,367, 35-42; Cody and Dane, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**,24, 329-334.

¹⁹⁴ Ponthus and Riches, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2013**,16, 95-103; Trimpin et al., *Anal. Chim. Acta* **2009**,654, 20-25; Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 9349-9354; Smith, Cameron, and Mosely, *Analyst* **2012**,137, 4524-4530; Wu et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**; Carrizo et al., *Talanta* **2015**,131, 175-184.

¹⁹⁵ McEwen, McKay, and Larsen, *Anal. Chem.* **2005**,77, 7826-7831.

application like food,¹⁹⁶ polymers,¹⁹⁷ pharmaceutical,¹⁹⁸ environment¹⁹⁹ and petrochemical²⁰⁰ analyses. It was shown to be particularly attractive as it affords efficient ionization of a broad range of molecule thanks to the combination of charge exchange and proton transfer processes with the presence or absence of protic solvent in the source chamber atmosphere. This work has a twofold purpose. First, we will compare ASAP to the other primary atmospheric pressure sources, ESI, APCI and APPI with several vacuum gas oil samples. Secondly, information that can be obtained using travelling wave ion mobility mass spectrometry with these different ionization techniques will be presented in two parts concerning nitrogen and sulfur speciation.

3.2.3 EXPERIMENTAL SECTION

Sample preparation: Two vacuum gas oils were supplied by Total Research and Technology (Gonfreville, France). In APCI and APPI modes of operation, samples were solubilized in toluene and diluted in Methanol/Toluene (50/50 v/v) to a final concentration of $\sim 1 \text{ mg mL}^{-1}$. In the ESI mode of operation, the diluted solution was spiked with 1% acetic acid in positive mode. In ASAP mode of operation, samples were diluted in toluene to concentration of $\sim 10 \text{ mg mL}^{-1}$. About $1 \mu\text{L}$ of the diluted sample was deposited on a glass tip that was directly introduced into the source with the probe.

Instrumentation: A Synapt G2 HDMS instrument, fitted with different ionization sources, (Waters Corp., Manchester, U.K.) was used to obtain ion mobility mass spectra. This instrument is a hybrid quadrupole/time-of-flight mass spectrometer, which incorporates a travelling wave (T-Wave) based mobility separation device. The

¹⁹⁶ McEwen and Gutteridge, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**,18, 1274-1278.

¹⁹⁷ Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 9349-9354; Smith, Cameron, and Mosely, *Analyst* **2012**,137, 4524-4530.

¹⁹⁸ Petucci and Diffendal, *J. Mass Spectrom.* **2008**,43, 1565-1568.

¹⁹⁹ Ballesteros-Gomez et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**,406, 2503-2512.

²⁰⁰ Wang et al., *Fuel* **2014**,128, 302-313.

instrument and the T-Wave device have been described in detail elsewhere.²⁰¹ Mass spectra were acquired in positive mode over the m/z 50-1200 for 10 min. The ionization experimental conditions were set as follows: desolvation gas flow, 800 L h⁻¹; source temperature, 120 °C; probe temperature, 400 °C except for ASAP which was 500°C; sampling cone, 40 V; extraction cone, 5 V; IMS gas flow, 90 mL min⁻¹ of N₂ (2.96 mbar of N₂ IMS cell pressure); IMS travelling wave height and velocity were set at 40.0 V and 1000 m s⁻¹ respectively. With ASAP, five introductions were performed during the 10 min of the acquisition. Note that a blank was recorded for 1 min before each sample introduction. With APPI ionization the repeller voltage was set at 1.0 kV. With APCI ionization corona current was set at 12 µA. With ESI ionization capillary voltage was set at 3.5 kV.

The mass spectrometer was externally m/z calibrated using sodium formate solution before sample analysis. Instrument control and data acquisition were provided by MassLynx (version 4.1) software. DriftScope (version 2.2) was used for display and analysis of the mobility data.

PetroOrg (version 9.4.1) was used to process the bi-dimensional dataset.

IMS cell calibration was accomplished²⁰² using polyalanine solution following the procedure described by Smith et al.²⁰³ Helium CCS values were used. The extracted ion mobility spectra were fitted using OriginPro Software (OriginLab 9.1, Northampton, MA, USA). The theoretical CCS values were obtained from minimized structures using the MMFF94 force field and the conjugate gradients algorithm with Avogadro 1.1.1. The CCS were calculated using the trajectory method (TM) of MOBCAL with an imp value of 500.²⁰⁴

²⁰¹ Giles et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2004**,18, 2401-2414; Giles et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**,25, 1559-1566.

²⁰² Henderson et al., *J. Phys. Chem. B* **1999**,103, 8780-8785.

²⁰³ Smith et al., *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**,15, 113-130; Bush et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 7124-7130.

²⁰⁴ Mesleh et al., *J. Phys. Chem-US* **1996**,100, 16082-16086; Shvartsburg and Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **1996**,261, 86-91.

3.2.4 RESULTS

Two vacuum gas oils were investigated, a feed and an effluent from a catalytic hydrotreatment process (HDT).²⁰⁵ HDT eliminates most sulfur and nitrogen containing compounds. The feed sample corresponding to the VGO before HDT contains 1.5 wt % by mass of sulfur and the effluent corresponding to the VGO after HDT contains less than 200 ppm of sulfur. Both samples were analyzed in positive ion mode with ESI, ASAP, APPI and APCI (**Figure 28**). The full range mass spectra are given in supporting information (**Figure 34** in supporting information).

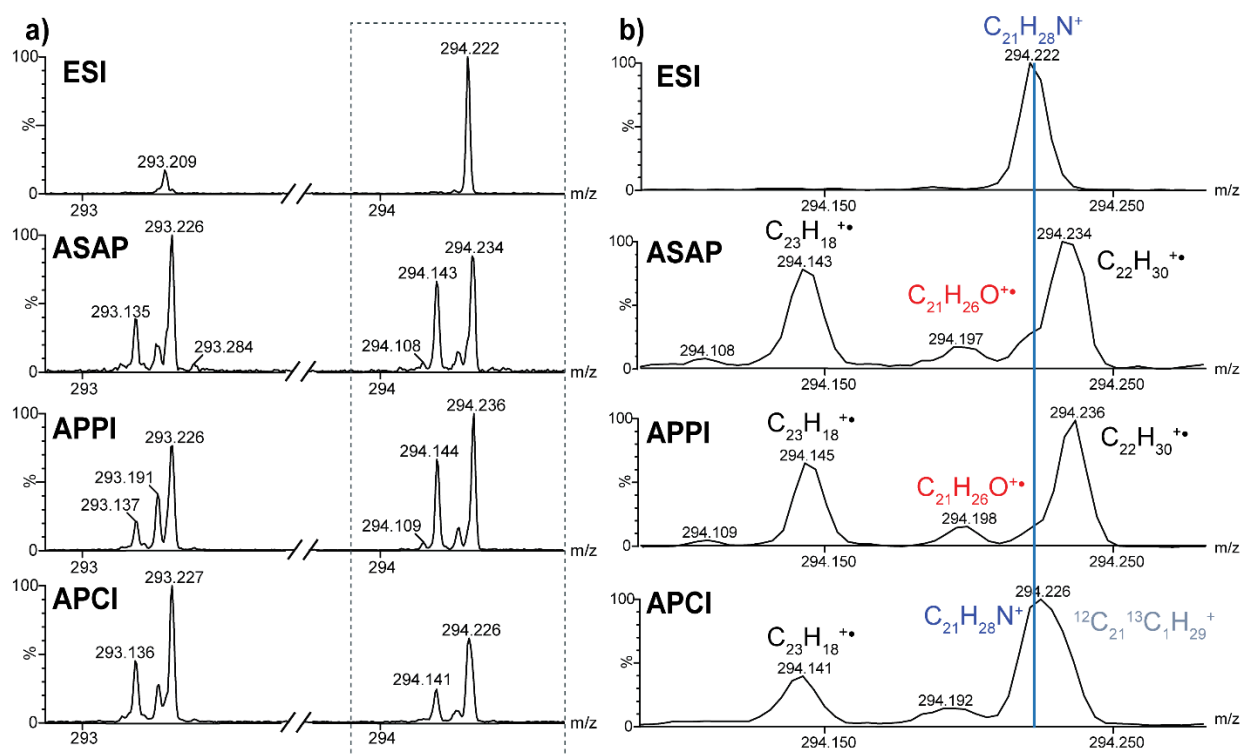


Figure 28. a) Comparison of the four mass spectra obtained with different ion sources for the feed sample **b)** zoom at m/z 294.2 of the 4 different mass spectra obtained for the feed sample.

For the elemental composition attribution, unlike with FT-ICR, resolving power and mass accuracy of the reflectron – time-of-flight instruments do not allow the direct assignment of elemental compositions for such complex mixtures. In fact, many species are unresolved despite the resolving power of 40000 $M/\Delta M$ that is obtained with this

²⁰⁵ Mochida and Choi, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2004**, 47, 145-163.

instrument. Also, with external calibration the TOF mass accuracy is modest (*i.e.* around 5-10 ppm for such complex mixtures). However, the ESI source is the most discriminant ionization technique and yields relatively simple spectra primarily involving the ionization of nitrogen containing species. The analyzed VGO contains 1.5 wt % of sulfur, which correspond to an average amount of sulfur.²⁰⁶ However, with high sulfur content, isobaric interference with the NS class is possible. With most VGO samples, elemental attribution is fairly straightforward, as we know that only even electron species are expected and that the ionized molecules are mostly of the N1 class corresponding to C_xH_yN compounds (**Figure 28**). The assignment of the nitrogen containing species can, therefore, be done relatively easily.²⁰⁷

ASAP, APPI and APCI in which ionization takes place in the gas phase yielded more complex data. In this case, many unresolved ions are observed. By comparing the ASAP, APPI and APCI spectra with the ESI spectra and the spectra obtained for the two distinct samples it is possible to assign the peaks as shown in **Figure 28**. With APCI, mostly even-electron ions were detected with a few low intensity radical cations. The source also efficiently ionized heteroatom-containing species. Some radical ions were also produced from hydrocarbon species. In principle, with our instrument, an auxiliary ESI source can be used to introduce a reference sample to automatically calibrate the instrument (LockSpray™). This LockSpray source, unavailable with the APPI source, was used with the ESI and APCI sources but not with the ASAP. With ESI and APCI, this did not change significantly the ionization conditions as the LockSpray™ introduces a water/isopropanol solution of leucine enkephalin at a flow rate of 10 µL min⁻¹ which is negligible compared to the 600 and 1200 µL min⁻¹ used for the ESI and APCI respectively. With ASAP, the LockSpray™ source was not used to avoid the introduction of protic solvent into the source chamber, which may change ionization conditions. In fact, with ASAP, the

²⁰⁶ Hourani et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2013**, 27, 2432-2438.

²⁰⁷ Hughey, Rodgers, and Marshall, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4145-4149.

presence of protonated species is mostly due to the presence of traces of water in the ionization chamber. In our experiments, the ASAP source was heated for at least 2 hours before the analyses to remove traces of humidity.

The ASAP mass spectra were internally calibrated using confidently assigned ions. For instance for ASAP the m/z 277.0777 corresponding to triphenylphosphine oxide $[M-H]^+$ ion was used. This species originates from a component of the source. Incidentally, this species is a good indicator of the dryness of the source conditions as it yields a protonated molecule at m/z 279 with the presence of water or protic solvents. Despite this precaution both radical and even-electron ions were produced, but it was possible to assign most signals confidently based on accurate mass measurement and the isotopic ratio. In particular, the isotopic ratio between the M and M+1 isotope allows the differentiation between an odd electron hydrocarbon and an even electron hydrocarbon with a ^{13}C that cannot be resolved with the time-of-flight analyzer. For instance, with ASAP and APPI (**Figure 28**) the m/z 294.23 ion can be confidentially assigned to $C_{22}H_{30}^{+\bullet}$ ion given the relative intensity of the m/z 293.23 ion corresponding to the $C_{22}H_{29}^+$ even-electron ion. On the other hand, with APCI the relative abundance of the m/z 294.23 ion indicates that it corresponds to a large extent to the ^{13}C isotope of the $C_{22}H_{29}^+$ ion indicating that the $C_{22}H_{30}^{+\bullet}$ ion that was present as the main ion produced by ASAP and APPI is now produced in a much lower relative abundance.

Surprisingly the APPI and the ASAP sources present similar profiles of ionization, and both radical and even-electron ions are obtained. This behavior was unexpected because the ionization mode of ASAP is very similar to APCI, since both approaches utilize a corona discharge to initiate ionization, and not to APPI in which the ionization is initiated by a vacuum-UV lamp. The absence of solvent enhanced the charge exchange processes with ASAP compare with the proton-transfer reactions. In this case, ionization efficiency is related to the ionization energy of the molecules, as is the case with APPI. It should be pointed out that the resolving power of the instrument was not sufficient to

resolve many of the species. In particular, some nitrogen containing species and low DBE hydrocarbon species are unresolved.

3.2.4.1 Nitrogen speciation

In order to have a global view of the data, we used PetroOrg software to attribute the elemental composition from the ions of the different recorded spectra.²⁰⁸ This software enables the assignment of elemental composition to ultra high resolution spectra and also to bi-dimensional IMMS data.

Figure 29 presents the results obtained with the vacuum gas oils in ESI. In this case, elemental attribution was trivial because this source is the most selective one. The spectra were calibrated internally using the lockmass and assigned by considering only the N1 class for the elemental composition (yielding attribution of 84 % of the signals) with a maximum error of 5 ppm. Then a second assignment was done using both N1 and N2 class with a maximum error of 5 ppm. The DBE vs. carbon number plot illustrates the distribution of the N1 class, whereas the Van Krevelen plot shows a continuous ion series. Ninety percent of the signal was confidently assigned.

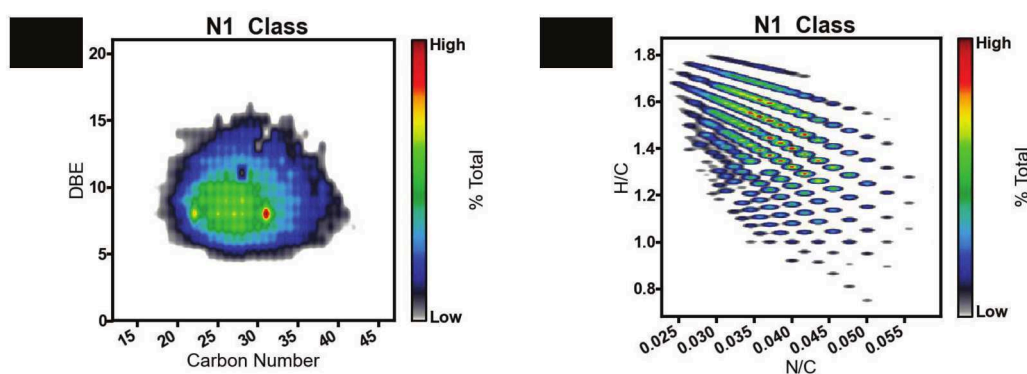


Figure 29. a) DBE vs. Carbon Number plot for the N1 class of VGO from analysis by ESI+
b) Van Krevelen diagram for the N1 class of VGO from analysis by ESI+

²⁰⁸ Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**,29, 3626-3633.

The results from the VGO effluent are not presented as most detected peaks corresponded to chemical noise. Indeed, none of the ions detected in the feed was found in the effluent. These results confirm the efficiency of the catalytic process. Almost all nitrogen-containing compounds have been removed during the hydrotreatment process.

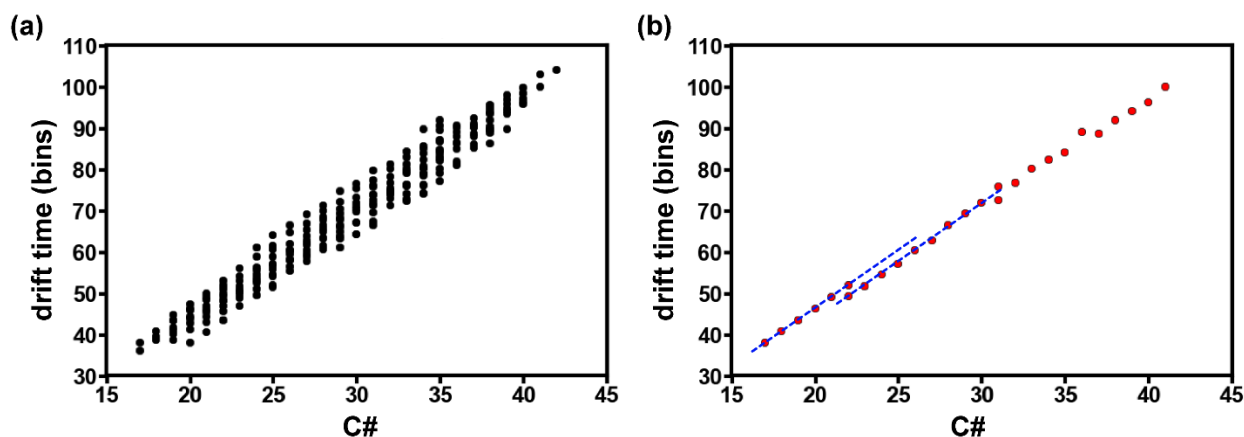


Figure 30 : **a)** 2D plot of Drift Time vs. Carbon number of N1 class of the VGO feed by ESI+ **b)** 2D plot of Drift Time vs. Carbon number of the DBE 8 of the N1 class of the VGO feed by ESI+

To highlight the advantages of the ion mobility separation dimension, a 2D plot of drift time vs. carbon number is presented in **Figure 30**. An arrangement of the ions is observed according to double bond equivalent (DBE) value and carbon number. This classification is automatically obtained due to the CCS of the homologous series of species that increases with an increasing number of CH_2 and decreases with an increasing DBE value.²⁰⁹ **Figure 30** presents only DBE 8 species. Interestingly, at least two ion series are observed. In general compounds from the same type of structure tend to follow trend lines.²¹⁰ The presence of two ion series most likely indicates the existence of two types of species with different CCS values. In particular, for the N1 class with 22 carbon and DBE 8 ($\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_1^+$, m/z 310.251) the ion mobility spectrum presents a multimodal distribution indicating the existence of at least two isomeric forms with drift

²⁰⁹ Maire et al., *Anal. Chem.* **2013**,85, 5530-5534; Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2011**,83, 77-83; Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2011**,83, 77-83; Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2011**,83, 77-83; Ponthus and Riches, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2013**,16, 95-103.

²¹⁰ Woods et al., *Anal. Chem.* **2004**,76, 2187-2195.

times of 5.1 and 5.8 ms (**Figure 31**). The ion mobility cell calibration was carried out with polyalanine,²¹¹ which allows the determination of the experimental CCS values for the two isomeric forms. For the distribution centered at drift time 5.1 ms and 5.8 ms the CCS values are 114.5 Å² and 120.4 Å² respectively.

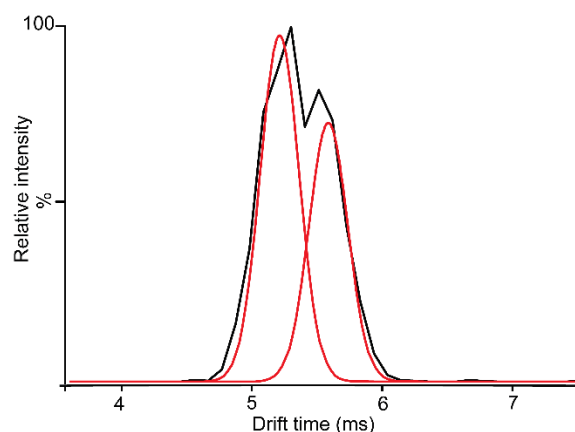


Figure 31: Extracted ion mobility spectrum of m/z 310.251 obtained with windows of m/z 0.01 in black and the red curves are obtained with a Gaussian fit.

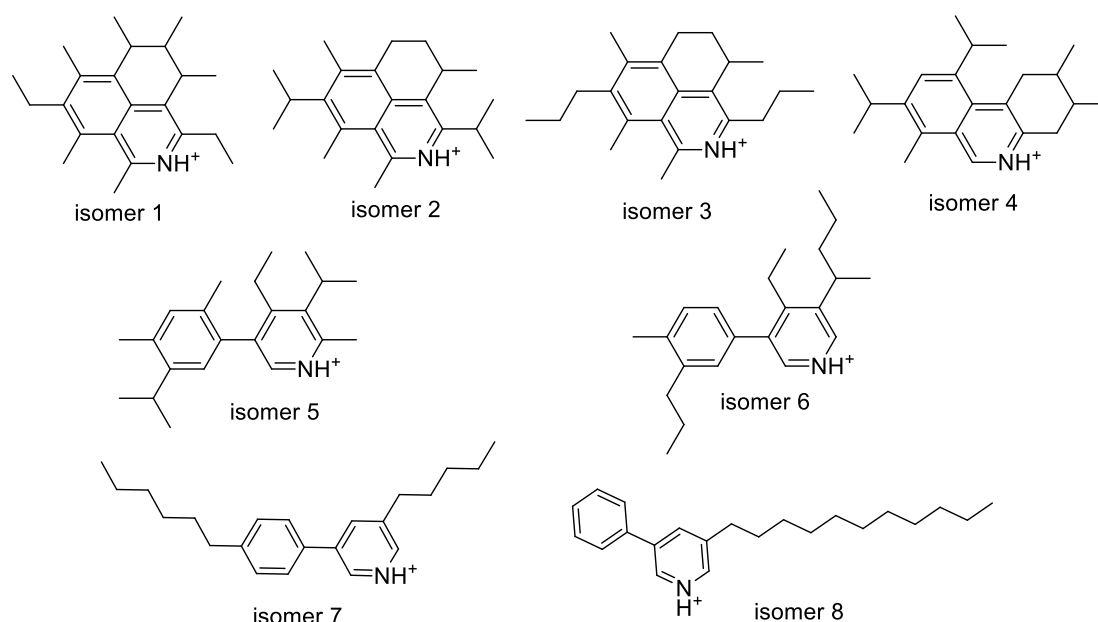
It should be pointed out that in petroleum each elemental composition is expected to exist as numerous isomeric species. In most case this should result in a broad unresolved ion mobility peak.²¹² In this case, the partial separation of the two distributions suggest that two very different types of molecular families are present. Some hypothetical structures are presented in **Schema 2**. For each structure, the trajectory method of CCS determination with MOBCAL²¹³ from theoretical structures yielded theoretical CCS values between 115.0 Å² to 139.0 Å² as shown in **Table 1**. Different molecular cores were considered presenting either 5,6-Dihydro-4H-benzo[de]isoquinoline structures (isomers 1, 2 and 3), 1,2,3,4-tetrahydrophenanthridine (isomer 4) or 3-phenylpyridine structures (isomers 5, 6, 7 and 8). It can be seen in **Table 1** that the type of alkyl group has a stronger influence on the CCS than the type of aromatic core. Very long-chain species with a low amount of branching, such as isomers 7 and 8, are most likely not

²¹¹ Smith et al., *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**,15, 113-130.

²¹² Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 3300-3307.

²¹³ Mesleh et al., *J. Phys. Chem-US* **1996**,100, 16082-16086; Shvartsburg and Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **1996**,261, 86-91.

present in the VGO sample as it would yield CCS values significantly higher than the experimental values. Isomers 7 and 8, which contain only one or two alkyl substituents, have theoretical CCS values of 139.0 and 136.8 Å² respectively, which is much higher than the highest experimentally determined CCS value (120.4 Å²). Isomer 1 with 115.0 Å² and isomer 4 with 120.4 Å² are putative structures that closely match the two experimental CCS values. These relatively low CCS values seem to indicate that the compounds present in the sample are highly branched species (without long chains) resulting in compact structures. The 3D structures are given in supporting information (**Scheme 3**).



Scheme 2 Hypothetical structures of isomers with $C_{22}H_{32}N^+$ elemental composition

Table 1 Theoretical CCS (Å²) values for putative $C_{22}H_{32}N^+$ isomers

isomer	Trajectory Method CCS (Å ²)
1	115.0
2	117.5
3	119.8
4	120.4
5	121.8
6	127.4
7	139.0
8	136.8

However, it is not within the scope of this work to make an extended investigation of the different structural isomers, but this approach is very promising and more work is underway to improve understanding of these isomeric species.

3.2.4.2 Sulfur speciation

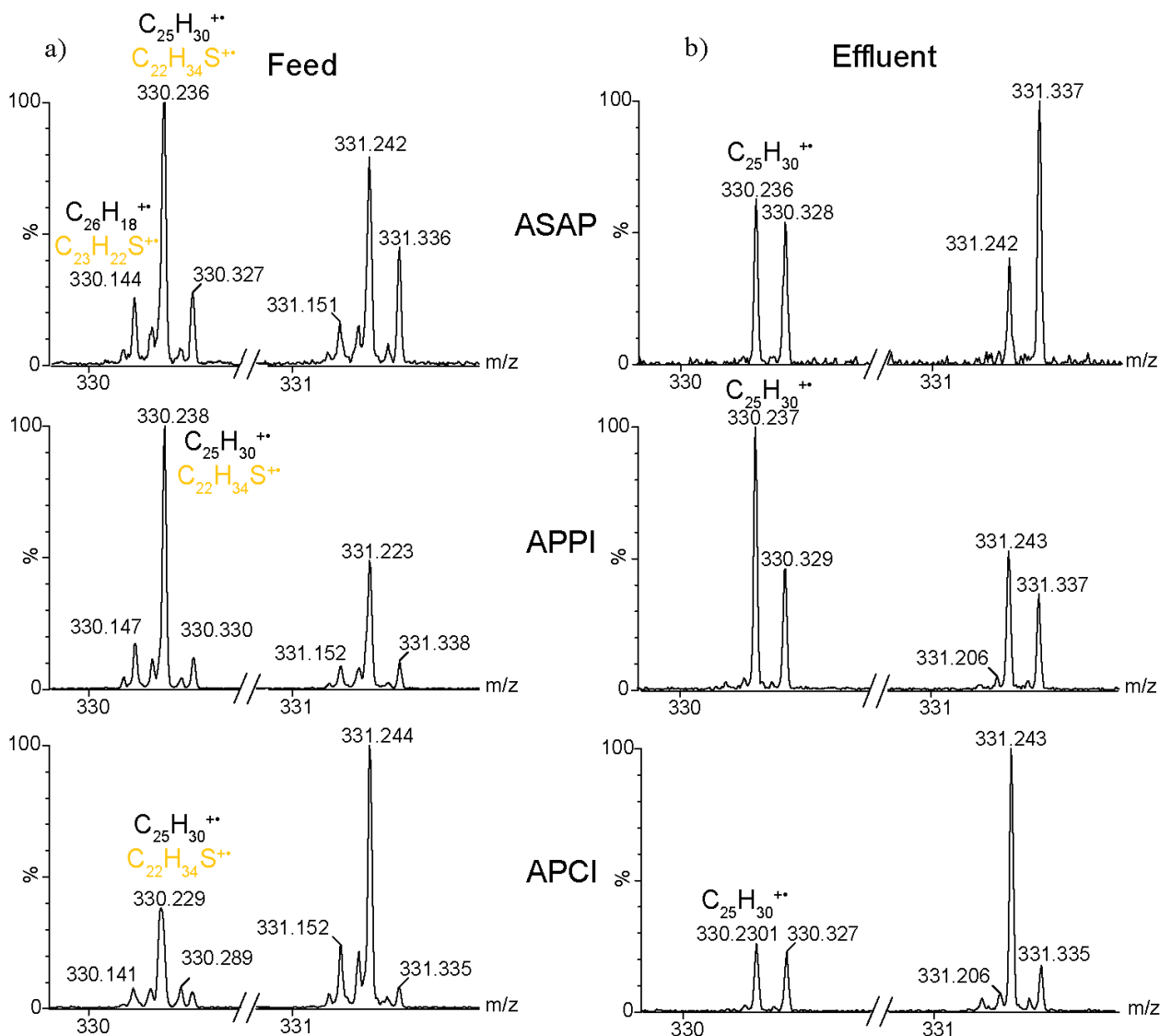


Figure 32: Comparison of the VGO **a)** before (Feed) and **b)** after (Effluent) HDT obtained with different ion sources.

Unlike ESI,²¹⁴ the ASAP, APPI and APCI sources afford an efficient ionization of sulfur-containing compounds without any specific sample derivatization or addition of

²¹⁴ Panda et al., *Energy Fuels* **2007**,21, 1071-1077.

metals.²¹⁵ The experiments were carried out with VGO samples before and after the HDT process. As previously, it is possible to assign manually the radical cations of the sulfur-containing ions in ASAP and APPI spectra (**Figure 32a** and **Figure 35** in supporting information) by comparing both samples. With the APCI source, due to the presence of protic solvent, in this case, methanol, few radical ions are observed, and the sulfur-containing compounds are mainly observed protonated. Some sulfur-containing species were evidenced in the mass spectrum, which were clearly eliminated by the hydrotreatment (**Figure 32b** and **Figure 35** in supporting information). However, even with the high resolution of the time-of-flight instrument, most of the sulfur-containing species overlap with isobaric species. In particular, the mass difference between C₃ and SH₄ ($\Delta m = 3.4$ mDa)²¹⁶ cannot be resolved with a time-of-flight analyzer even with the benefit of the ion mobility separation. No hydrocarbons with high DBE values corresponding to the lowest mass defect are observed. As a matter of fact, in **Figure 32**, the peak at m/z 330.236, corresponding to both C₂₅H₃₀⁺⁺ and C₂₂H₃₄S⁺⁺, is not removed after HDT. While the peak at m/z 330.14, corresponding to C₂₃H₂₂S⁺⁺ and C₂₆H₁₈⁺⁺, disappears after HDT, which indicates that this peak corresponds mainly to sulfur-containing compound. This is consistent with UV fluorescence analysis showing that after HDT the sample contains less than 200 ppm of sulfur by mass.

To evidence if global information on sulfur content can be extracted from the ASAP or APPI data, PetroOrg software was used to assign ion elemental compositions for the S1 class. This was done by using internally calibrated mass spectra data with a confidently assigned signal. Then, the data were recalibrated within PetroOrg using the S1 and hydrocarbon classes. A targeted analysis was done to obtain information about the sulfur-containing compounds. A first assignment was done using a maximum of 3 ppm error and only hydrocarbon species. Then, a second assignment was done using the same error

²¹⁵ Purcell et al., *Energy Fuels* **2007**,21, 2869-2874; Hourani et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2013**,27, 2432-2438.

²¹⁶ Snyder, *Anal. Chem.* **1969**,41, 1084-&.

and on only sulfur containing species. Finally, all ions were assigned elemental formulas with 5 ppm maximum error, limited to carbon, hydrogen, sulfur and oxygen atoms. The ionization of nitrogen containing compounds is considered as negligible with this source. This method allowed the attribution of most of the ions for the feed and the effluent but include a significant amount of misassignment because of isobaric interferences.

The **Figure 33a** and **Figure 33b** present DBE *vs.* Carbon Number plots corresponding to the S1 class and obtained from ASAP analysis of the VGO samples before and after the HDT process. In **Figure 36** in supporting information, the DBE *vs.* Carbon Number plot corresponding to APPI data shows similar results.

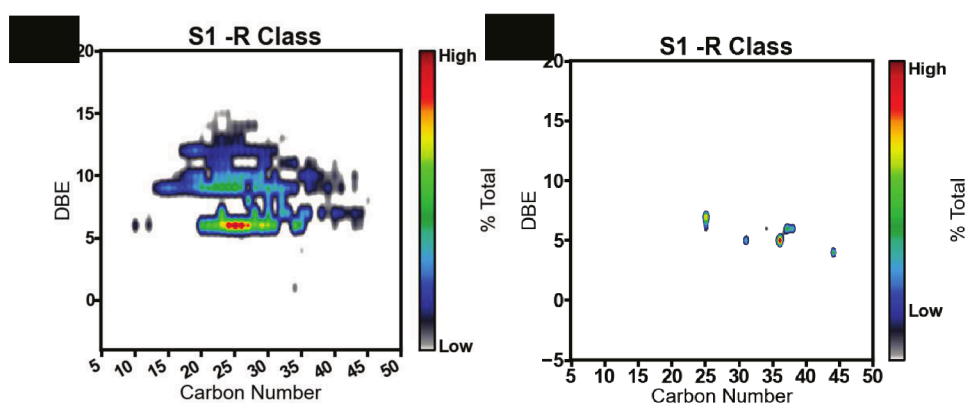


Figure 33 : DBE *vs.* Carbon Number plot for the S1 class of VGO **a)** before and **b)** after HDT from analysis by ASAP+

Interestingly, three linear regions are observed in the VGO feed corresponding to DBE 6, DBE 9 and DBE 12. These three linear regions correspond respectively to alkyl-benzothiophenes, alkyl-dibenzothiophenes and alkyl-benzonaphthothiophene. The aromatic sulfur-containing compounds were clearly evidenced in the unprocessed sample. Only some chemical noise peaks were detected in the processed sample. The effectiveness of the hydrotreatment proved by elemental composition was verified by this approach.

The ability to obtain such informative data from a time-of-flight instrument was not expected. In practice, this was possible because high DBE sulfur containing species mainly do not overlap with hydrocarbon species. As a consequence, from the IMMS data, thiophenic species corresponding to low mass defects m/z values can be assign without

ambiguities. In fact, the aromatic sulfur-containing species are interesting due to their relatively small response to hydrotreatment.²¹⁷ On the other hand, the lowest DBE sulfur containing species (*i.e.* aliphatic) overlap with hydrocarbon species and cannot be assigned. This can be shown in **Figure 32** from the m/z 330.2360 ion whose abundance is significantly reduced after HDT but is not completely removed, indicating the presence of isobaric hydrocarbon species. Therefore, **Figure 32** shows that, at this m/z , two ions are present with elemental compositions of $C_{22}H_{34}S$ and $C_{25}H_{30}$ in the feed, but only $C_{25}H_{30}$ in the effluent. These results are consistent the IMMS data comparison in **Figure 37** in supporting information, obtained with the ‘HDMS Compare’ software showing that effective identification of the thiophenic species can be obtained with IMMS data.

3.2.5 CONCLUSION

This study presents the comparison of atmospheric pressure ionization source using IMMS analysis and data treatment with PetroOrg software to characterize heavy petroleum products. The coupling of ion mobility and high-resolution mass spectrometry allows an increase in the overall peak capacity and affords information on isomeric content. Moreover, thanks to PetroOrg software, the entire data set can be assigned and displayed as different 2D plots such as DBE or drift time vs. carbon number. Four atmospheric pressure ion sources are compared. With electrospray ionization, the most specific ionization technique, relatively simple spectra were obtained allowing speciation of basic nitrogen. APPI afforded the ionization of the greatest number of species but also yielded more intricate spectra due to the presence of both even and odd electron ions. Interestingly, the atmospheric solid analysis probe showed a very similar ionization profile to the APPI except for the ratio of the protonated and radical cations. The ASAP

²¹⁷ Ma, Sakanishi, and Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**,33, 218-222; Ma, Sakanishi, and Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**,33, 218-222; Schulz et al., *Catal. Today* **1999**,49, 87-97; Stanislaus et al., *Catal. Today* **2010**,153, 1-68; Gates and Topsøe, *Polyhedron* **1997**,16, 3213-3217.

source is a fast method to easily ionize petroleum compounds without sample preparation. ASAP and APPI appeared to be particularly interesting for sulfur speciation, in particular aromatic sulfur-containing compounds which do not overlap with hydrocarbon species. Even if the ion mobility separation is not enough to differentiate isobaric species, it is possible to access structural information from non-isobaric peaks. As a matter of fact, from the N1 class selectively ionized with ESI it was possible to determine experimental collision cross section and to propose putative structures based on the determination of their theoretical collision cross section.

3.2.6 ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the European Regional Development Fund (ERDF) N°31708, the Re´gion Haute Normandie (Crunch Network, N°20–13), and the Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029).

3.2.7 SUPPORTING INFORMATION

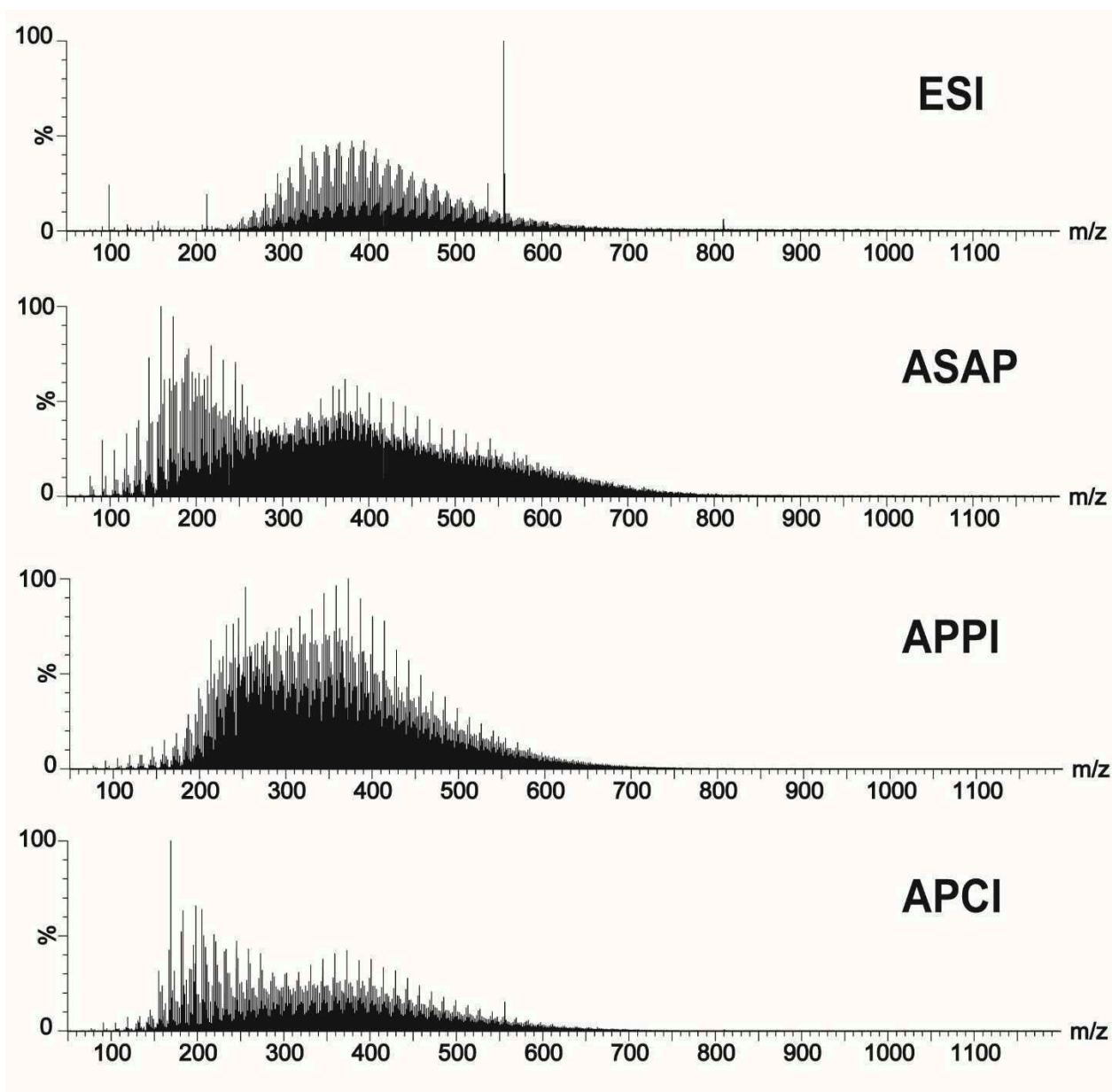


Figure 34: Full range mass spectra of the VGO before (Feed) HDT obtained with different ion sources.

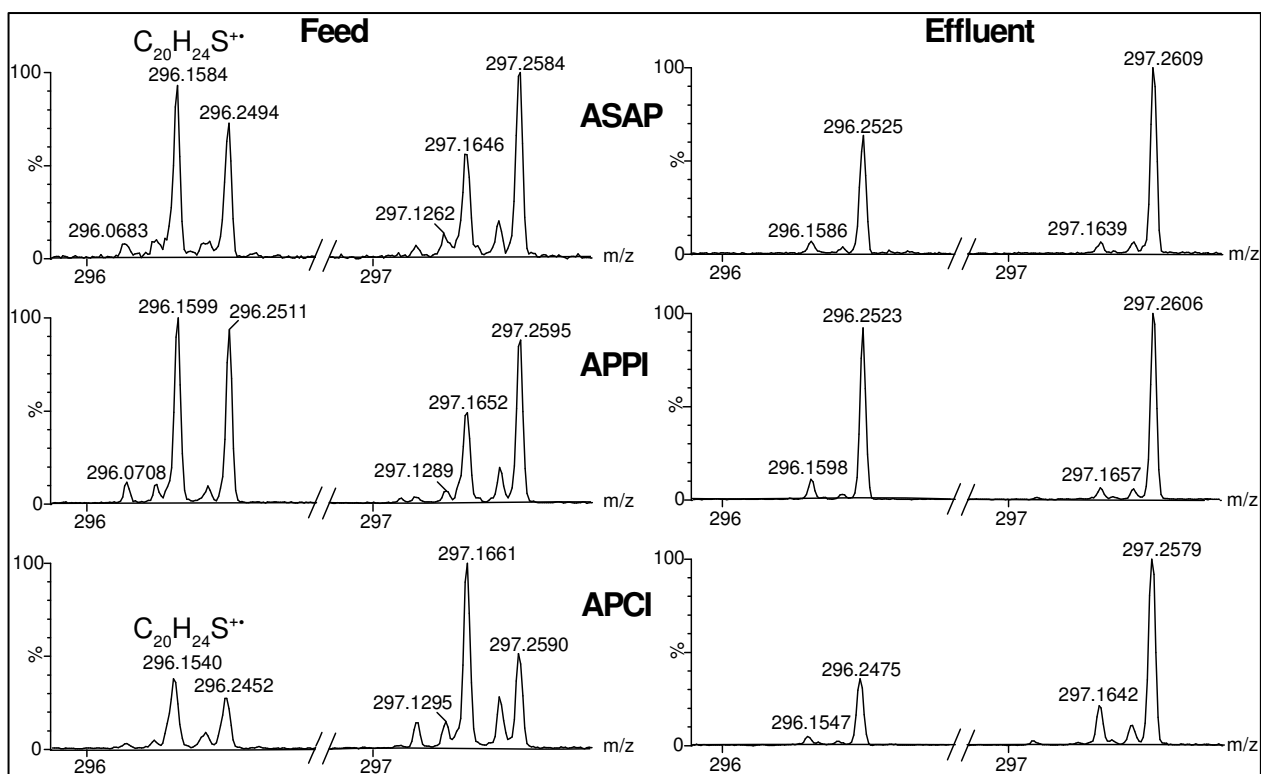


Figure 35 : Comparison of the VGO before (Feed) and after (Effluent) HDT obtained with different ion sources.

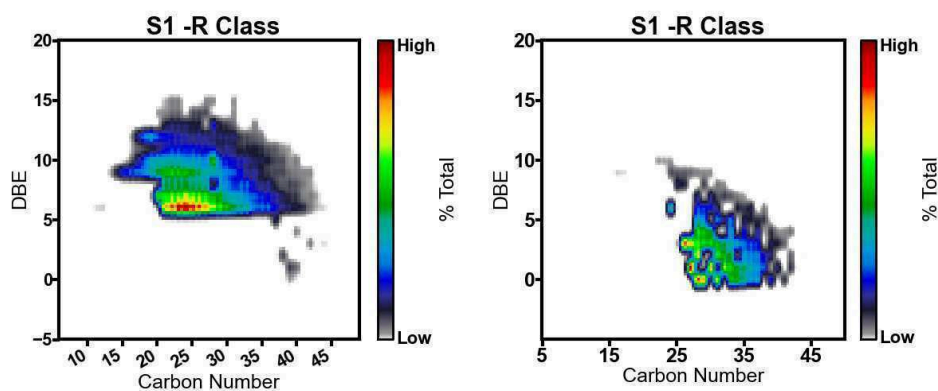


Figure 36 : DBE vs. Carbon Number plot for the S1 class of VGO **a)** before and **b)** after HDT by APPI+.

Scheme 3: Hypothetical 3D structures of isomers with $C_{22}H_{32}N^+$ elemental

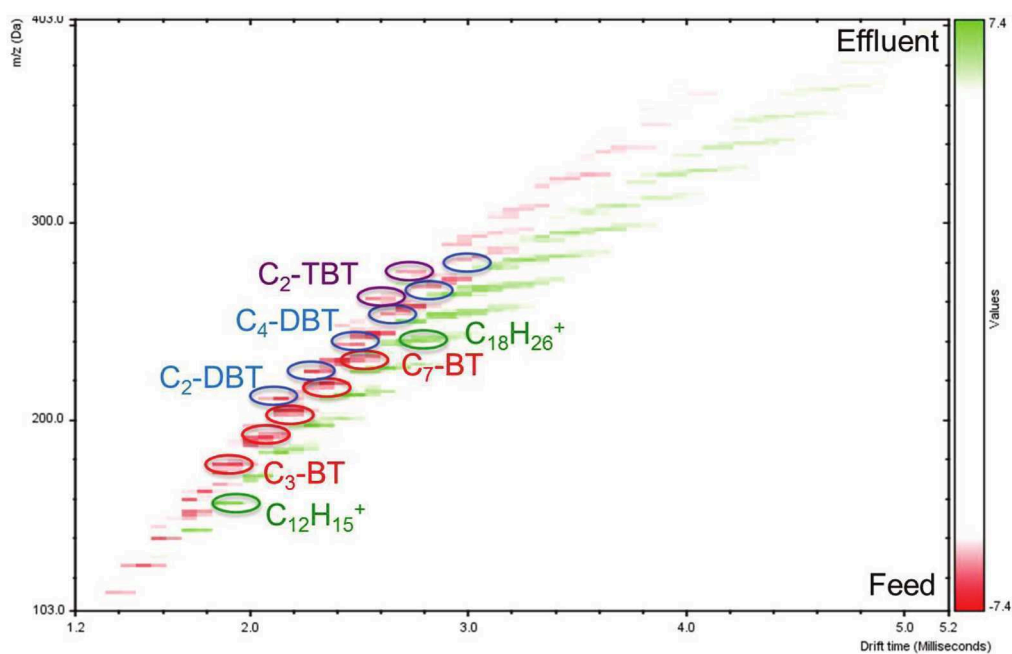
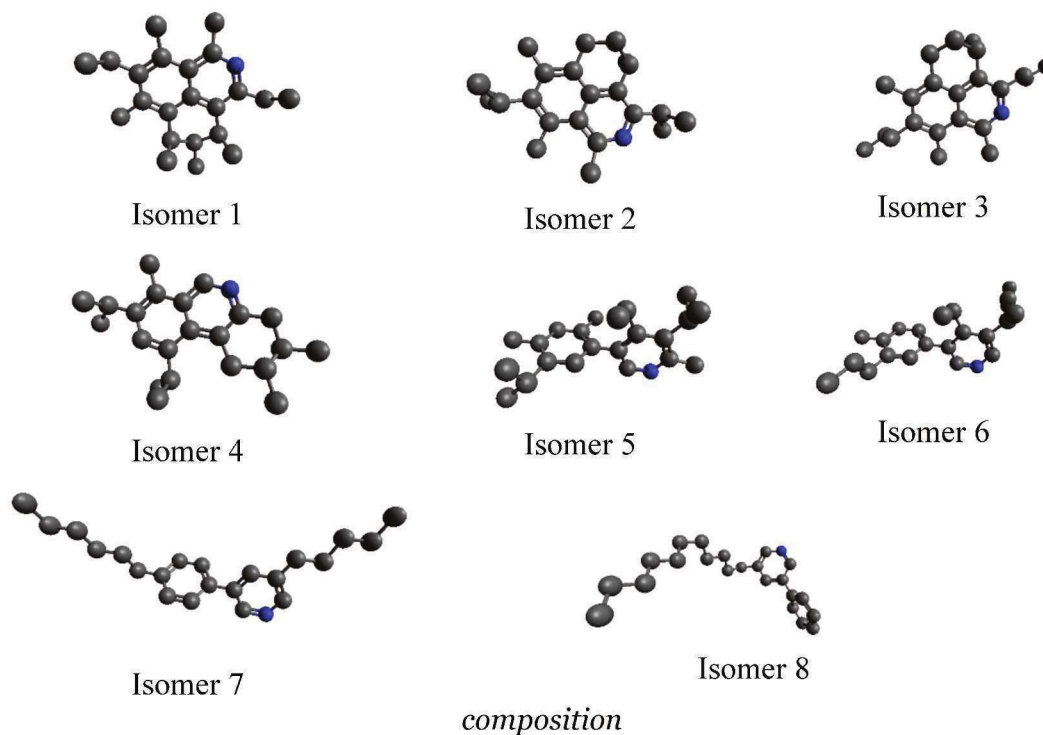


Figure 37 : Difference map obtained between the VGO sample before (feed) and after (effluent) HDT obtained using the Waters HDMS compare 1.0 software.

3.3 ARTICLE 2: EFFECTIVE ION MOBILITY PEAK WIDTH AS A NEW ISOMERIC DESCRIPTOR FOR THE UNTARGETED ANALYSIS OF COMPLEX MIXTURES USING ION MOBILITY - MASS SPECTROMETRY

Mathilde Farenc,^{1, 2, 3} Benoit Paupy,^{1,3} Sabrina Marceau,^{1,3} Eleanor Riches,⁴ Carlos Afonso,^{2, 3} Pierre Giusti^{1, 3}

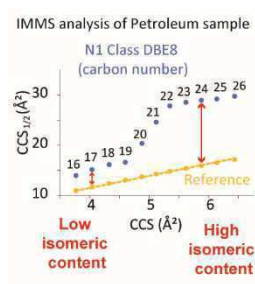
¹TOTAL Refining and Chemicals, TRTG Gonfreville l'Orcher, France;

²Normandie Univ, INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, COBRA, 76000 Rouen, France;

³TOTAL RC - CNRS Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, -, France;

⁴ Waters Corporation, Stamford Avenue, Altrincham Road, Wilmslow, SK9 4AX, United Kingdom

3.3.1 ABSTRACT



Ion mobility coupled with mass spectrometry was proved to be an efficient way to characterize complex mixtures such as petroleum samples. However, the identification of isomeric species is difficult owing to the molecular complexity of petroleum and no availability of standard molecules. This paper proposes a new simple indicator to estimate the isomeric content of highly complex mixtures. This indicator is based on the full width at half maximum (FWHM) of the extracted ion mobility peak measured in

millisecond or square angstrom which is corrected for instrumental factors such as ion diffusion. This value can be easily obtained without precisely identifying the number of isomeric species under the ion mobility peaks. Actually, considering the Boduszynski model, the ion mobility profile for a particular elemental composition is expected to be a continuum of various isomeric species. The drift time dependent fragmentation profile was studied and confirmed this hypothesis showing a continuous evolution of the fragmentation profile showing that the larger alkyl chain species were detected at higher drift time values. Finally, this new indicator was proved to be a fast and efficient method to compare vacuum gas oils for which no difference was found using other analytical techniques.

3.3.2 KEYWORDS

Ion mobility, mass spectrometry, petroleum, isomer, complex mixture

3.3.3 INTRODUCTION

Petroleum is a highly complex mixture presenting molecules with a tremendous number of possible elemental composition each of them involving numerous isomeric species. The ultra-high resolving power of mass analyzers, such as Fourier transform ion cyclotron resonance, enable the separation of each ion and the determination of their chemical formula, although no information on isomeric content can be obtained.²¹⁸ The development of ion mobility - mass spectrometry (IMMS) coupling afforded another dimension of gas phase separation.²¹⁹ Ion mobility spectrometry (IMS) separates ions as a function of their size, shape and charge and can bring therefore isomeric

²¹⁸ Cho et al., *Mass Spectrom. Rev.* **2015**,34, 248-263.

²¹⁹ Kanu et al., *J. Mass Spectrom.* **2008**,43, 1-22.

information.²²⁰ A large number of studies demonstrated the applicability of ion mobility for the separation of isomers²²¹ and the suitability of this technology for the analysis of petroleum samples was demonstrated by several studies.²²²

From the experimental drift time obtained by ion mobility analysis, it is possible to determine the ion collision cross section (CCS).²²³ This can be done directly in the case of a uniform field ion mobility cell or through a calibration using a non-uniform field cell such as with travelling wave ion mobility (TWIM).²²⁴ One key advantage of ion mobility compared to other separation methods is the predictability of the CCS values. It is indeed possible to associate putative tridimensional structures to experimental data through their theoretical CCS calculation.²²⁵ CCS can be considered to be a fixed physicochemical property of an ion under specific experimental conditions, just as m/z is a fixed property of an ion. This is a great advantage for the characterization of complex mixtures such as fossil fuels as no standard molecules can generally be used to validate any molecular attribution.

The resolving power of most ion mobility spectrometers is generally low compared to most mass spectrometers and it is very usual to obtain unresolved signals from isomeric species. Strategies have been proposed to improve the separation for specific cases using other drift gases such as CO₂ or N₂O²²⁶ or using complexation with metal ions²²⁷ or other

²²⁰ Jeanne Dit Fouque et al., *Anal. Chem.* **2015**, 87, 1166-1172; Domalain et al., *Chem. Sci.* **2014**, 5, 3234-3239; Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**, 29, 3626-3633.

²²¹ Becker et al., *Spectroscopy* **2009**, 24, 38-42; Fernandez-Lima et al., *Anal. Chem.* **2009**, 81, 9941-9947; Dwivedi et al., *Anal. Chem.* **2006**, 78, 8200-8206.

²²² Santos et al., *Anal. Methods* **2015**, 7, 4450-4463; Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**, 29, 3626-3633; Benigni, Marin, and Fernandez-Lima, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2015**, 18, 151-157; Sun et al., *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 11090-11099; Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2014**, 86, 3300-3307; Maire et al., *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5530-5534.

²²³ Smith et al., *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**, 15, 113-130.

²²⁴ Giles et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2004**, 18, 2401-2414; Giles, Williams, and Campuzano, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**, 25, 1559-1566.

²²⁵ Campuzano et al., *Anal. Chem.* **2012**, 84, 1026-1033.

²²⁶ Lalli et al., *J. Mass Spectrom.* **2013**, 48, 989-997.

²²⁷ Huang and Dodds, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 9728-9735; Domalain et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 1437-1445; Flick et al., *Anal. Chem.* **2015**, 87, 3300-3307.

ligands.²²⁸ These approaches are, however, difficult to use for the untargeted analysis of complex mixtures. Some instrumental developments have been done to improve this resolving power by using longer drift tubes or new ion mobility techniques like structure of lossless ion mobility (SLIM) or trapped ion mobility spectrometry (TIMS).²²⁹

In order to obtain information from unresolved ion mobility spectra, several approaches can be considered based on either peak deconvolution and/or post IMS fragmentation.²³⁰

As discussed in previous works, the ion peak width is related to the existence of different isomers.²³¹ With partially resolved signals it is possible to use a peak fitting algorithm to deconvolute ion mobility peaks. Such deconvolution can be in practice very accurate with ion mobility as, unlike with chromatography, peaks are expected to be Gaussian like,²³² and the peak width of a single isomer is predictable.²³³ Kim *et al.*²³⁴ have presented a method to obtain structural information based on the prediction of the structure and the deconvolution of the ion mobility peak. In the same way, Rodgers and coworkers showed how the ion mobility dimension can allow the separation of isomeric and acidic molecules in petroleum.²³⁵ More recently, Solouki's team have developed a fitting software based on the full width at half height to detected unresolved ion mobility peak for targeted analysis.²³⁶

In this work, we are proposing a new and general approach based on intrinsic ion mobility peak widths to extract information on isomeric content of unresolved IM-MS

²²⁸ Mie et al., *Anal. Chem.* **2007**,79, 2850-2858.

²²⁹ May et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 2107-2116; Webb et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 9169-9176; Fernandez-Lima, Kaplan, and Park, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**,82, 126106.

²³⁰ Zekavat and Solouki, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**,23, 1873-1884; Brantley et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2014**,25, 1-10.

²³¹ Wytenbach et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**,118, 8355-8364; Shvartsburg and Smith, *Anal. Chem.* **2008**,80, 9689-9699; Miladi et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**,316, 164-173; Jeanne Dit Fouque et al., *Anal. Chem.* **2015**,87, 1166-1172; Brantley et al., *Anal. Chim. Acta* **2016**,941, 49-60; Farenc et al., **(2016)**

²³² Spangler and Collins, *Anal. Chem.* **1975**,47, 403-407; Goubran and Lawrence, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1991**,104, 163-178.

²³³ Revercomb and Mason, *Anal. Chem.* **1975**,47, 970-983; Rokushika et al., *Anal. Chem.* **1985**,57, 1902-1907; Kemper and Bowers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1990**,1, 197-207.

²³⁴ Ahmed et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 3300-3307.

²³⁵ Lalli et al., *Energy Fuels* **2015**,29, 3626-3633.

²³⁶ Brantley et al., *Anal. Chim. Acta* **2016**,941, 49-60.

data for highly complex mixtures. This approach is here applied to vacuum gas oil samples but can be applied to any untargeted analysis of complex mixtures involving many isomeric species.

3.3.4 EXPERIMENTAL SECTION

Sample preparation: five vacuum gas oils were supplied by Total Research and Technology (Gonfreville, France). Samples were dissolved in toluene and diluted in Methanol/Toluene (50/50 v/v) spiked with 1% acetic acid to final concentration of $\sim 1 \text{ mg mL}^{-1}$.

Instrumentation: A Synapt G2 HDMS instrument, (Waters Corp., Manchester, U.K.) was used to obtain ion mobility mass spectra. This instrument is a hybrid quadrupole/time-of-flight mass spectrometer, which incorporates a travelling wave (T-Wave)-based mobility separation device used with nitrogen (purity $\geq 99.9999\%$). The instrument and the T-Wave device have been described in detail elsewhere.²³⁷

Electrospray ionization experimental conditions were set as follows: desolvation gas flow, 800 L h^{-1} ; source temperature, 120°C ; desolvation temperature, 400°C ; helium cell gas flow, 180 mL min^{-1} ; capillary voltage, 3.5 kV ; sampling cone, 40 V ; extraction cone, 5 V ; IMS gas flow, 90 mL min^{-1} of N_2 (2.96 mbar of N_2 IMS cell pressure); IMS travelling wave height/velocity, $40.0 \text{ V}/1000 \text{ m s}^{-1}$. Data were acquired in positive mode over the m/z 50-1200 range for 10 min.

The TOF analyzer was set in the W reflectron mode with a resolution of 35000. Instrument control and data acquisition were carried out by MassLynx (version 4.1) software. The mass analyser was externally m/z calibrated using sodium formate solution before sample analysis. Internal calibration was carried out during the data treatment using Mass Lynx with confidently assigned signals to obtain a mass accuracy of 3 ppm.

²³⁷ Giles, Williams, and Campuzano, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**, 25, 1559-1566.

Tandem mass spectrometry experiments were carried out using a “transfer” cell which is a stack ring ion guide used as collision cell with argon as target gas. The collision voltage was set to 55 V.

The data were externally CCS²³⁸ calibrated using polyalanine solution as described by Smith *et al.*²³⁹ The extracted ion mobility spectra were fitted using Origin pro v9.1 software (OriginLab, Northampton, MA, USA). And the graph and table were realized using Microsoft Excel software. The double bond equivalent *vs.* carbon number plots were obtained using PetroOrg v10.0 software.

3.3.5 RESULTS AND DISCUSSION

Vacuum gas oil (VGO) samples, which are a heavy petroleum fraction, were analyzed by electrospray ionization in positive mode in order to predominantly ionize basic nitrogen-containing compounds.²⁴⁰ This selective ionization allows the acquisition of relatively simple mass spectra avoiding the presence of unresolved isobaric species. However, in addition to the N class, the NS class species can also be ionized by ESI yielding isobaric species that cannot be resolved with a high resolution TOF analyzer. But, Stanford *et al.* have shown that the NS class represent a very small part of the sample compared to the N class.²⁴¹ The NS class can therefore be disregarded in the case of VGO samples. It should be pointed that under the used experimental conditions, mainly monomeric species are expected in view of the unimodal ion distribution between C#20 and C#45 that is consistent to what is expected with a VGO sample.²⁴²

²³⁸ Henderson et al., *J. Phys. Chem. B* **1999**,103, 8780-8785.

²³⁹ Smith et al., *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**,15, 113-130; Bush, Campuzano, and Robinson, *Anal. Chem.* **2012**,84, 7124-7130.

²⁴⁰ Hughey et al., *Energy Fuels* **2001**,15, 1186-1193.

²⁴¹ Stanford et al., *Energy Fuels* **2006**,20, 1664-1673; Farenc et al., *Energy Fuels* **2016**,30, 8896-8903.

²⁴² Altgelt and Boduszynski. Taylor & Francis: New York, **1993**; McKenna et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 2929-2938.

The series of compounds from the N1 class with eight double bond equivalent (DBE) was assigned and the corresponding ion mobility spectra were extracted with the lowest possible m/z window of 0.01. In these conditions each extracted ion mobility profile is expected to be related to only one elemental composition.

In our previous paper, it was observed that a multimodal distribution was obtained for ion mobility profile of the $C_{22}H_{32}N_1^+$ ions indicating the presence of isomers.²⁴³ It should be pointed out, that in petroleum it is expected that each elemental composition will exist as numerous isomeric species. In most cases this should result in a broad unresolved ion mobility peak. The method developed by Kim *et al.* enables the identification of species attributed to one molecular formula; but, to characterize an entire sample, a more comprehensive approach is needed as applying this method to signals in multiple samples can be time consuming. According to the Boduszynski model,²⁴⁴ petroleum is a “continuum distribution of molecular weight, structure and functionality from the low boiling point to the non-distillable residue”. If we extend this definition to the isomeric distribution, it can be considered that a continuous series of isomeric species is also present under each ion mobility peak and it is therefore complicated to estimate a finite number of isomeric species.

Figure 38 presents extracted ion mobility spectra for a series of ions of the N1 class with DBE = 8. It is interesting to note that only the C#22 ion mobility spectrum shows a multimodal distribution. Under such conditions, using a conventional peak peaking approach, only this ion mobility spectrum will afford direct evidences of the presence of isomeric species. However, one can note a significant change in ion mobility spectral peak width from C#18 to C#23.

²⁴³ Farenc et al., *Energy Fuels* **2016**.

²⁴⁴ Boduszynski, *Energy Fuels* **1988**,2, 597-613; Boduszynski, *Energy Fuels* **1987**,1, 2-11; McKenna et al., *Energy Fuels* **2010**,24, 2939-2946.

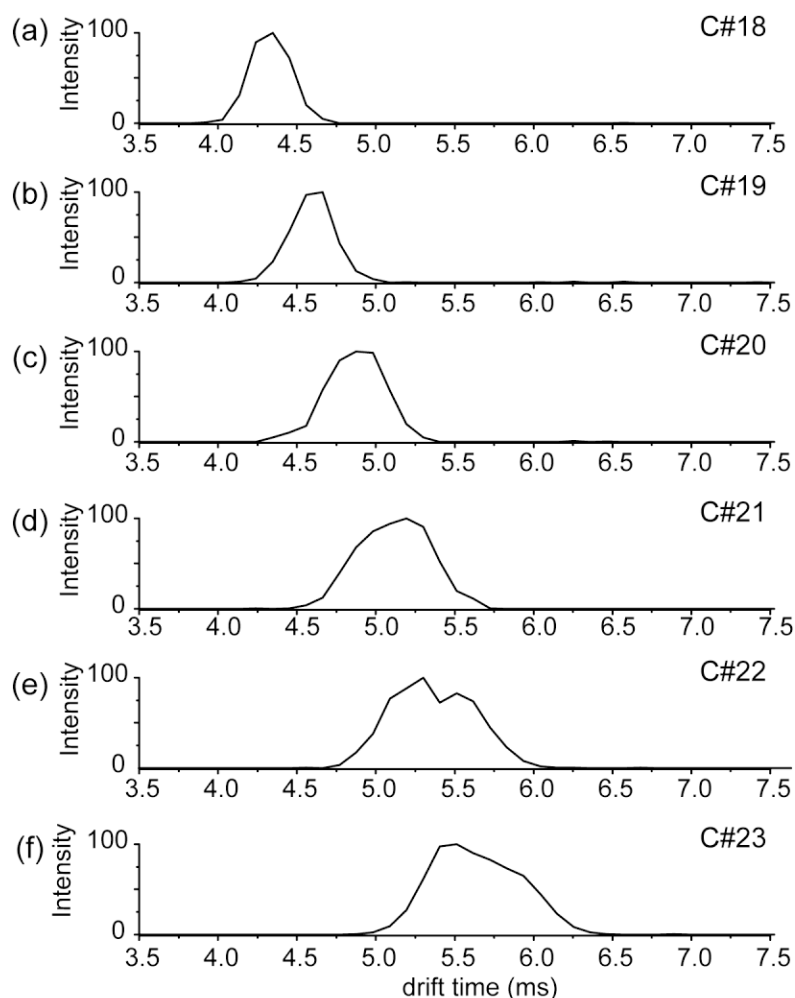


Figure 38: Extracted ion mobility spectra for **(a)** m/z 254.19, **(b)** m/z 268.21, **(c)** m/z 282.22, **(d)** m/z 296.24, **(e)** m/z 310.25, **(f)** m/z 324.27 obtained using a m/z window of 0.01 to avoid interferences from isobars.

The ion mobility peak width (FWHM) is, in principle, related to the presence of unresolved components but also to instrumental considerations such as ion diffusion, Coulomb repulsion, initial width of the ion injection pulse and the possible ion-molecule reactions with the drift gas. The role of ion molecule reactions in the drift region occurs mainly on ion mobility instruments operated under high-pressure and high temperature conditions and is generally not observed with instruments operated at lower pressures with pure drift gas.²⁴⁵ For a single isomeric species, the FWHM should be mainly related to the ion diffusion, which explains why ion mobility peak widths increase with the drift

²⁴⁵ Tabrizchi and Khezri, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2008**,11, 19-25.

time. In order to determine experimentally how the peak width changes according to the drift time, polyaniline ions were used as reference (**Figure 39**). According to the equations proposed by Mason *et al.* the highest resolution achievable with a drift tube ion mobility is given by Equation 17.²⁴⁶

$$R = \frac{t_D}{\Delta t_{D1/2}} = \sqrt{\frac{zeV}{16kT\ln 2}} \quad \text{Equation 17}$$

In Equation 17, t_D is the drift time, $\Delta t_{D1/2}$ the ion mobility peak width (FWHM), k the Boltzmann constant, T the temperature (K), z the charge number, e the elementary charge, and V the drift tube potential difference. In this case, for a given charge state, a direct proportionality is expected between the ion mobility peak width and the drift time (Equation 18) as explain elsewhere.²⁴⁷

$$\Delta t_{D1/2} = A \frac{t_D}{\sqrt{z}} \quad \text{Equation 18}$$

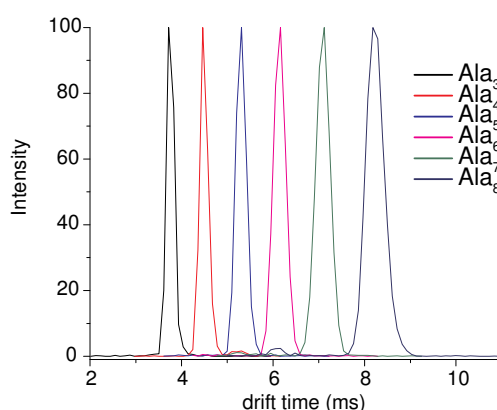


Figure 39: Overlaid extracted ion mobility spectra of polyaniline peptide ions with increasing numbers of alanine residues.

The FWHM ($\Delta t_{D1/2}$) was obtained after a Gaussian fit as shown in **45** in the supporting information. For polyaniline, in the considered drift time region, a linear relationship with a determination coefficient (R^2) of 0.985 is obtained between the $\Delta t_{D1/2}$ and the drift time (**Figure 40**). This linear fit defines the minimal $\Delta t_{D1/2}$ for a specific drift time corresponding to one isomeric distribution. The linear correlation indicates that there is

²⁴⁶ Revercomb and Mason, *Anal. Chem.* **1975**,47, 970-983.

²⁴⁷ Jeanne Dit Fouque et al., *Anal. Chem.* **2015**,87, 1166-1172.

no significant change of conformation of the polyalanine ions depending of the number of amino-acid residues.

In principle, the presence of additional isomers with significant CCS differences should yield larger peak widths compared with that of polyalanine at the same drift time.

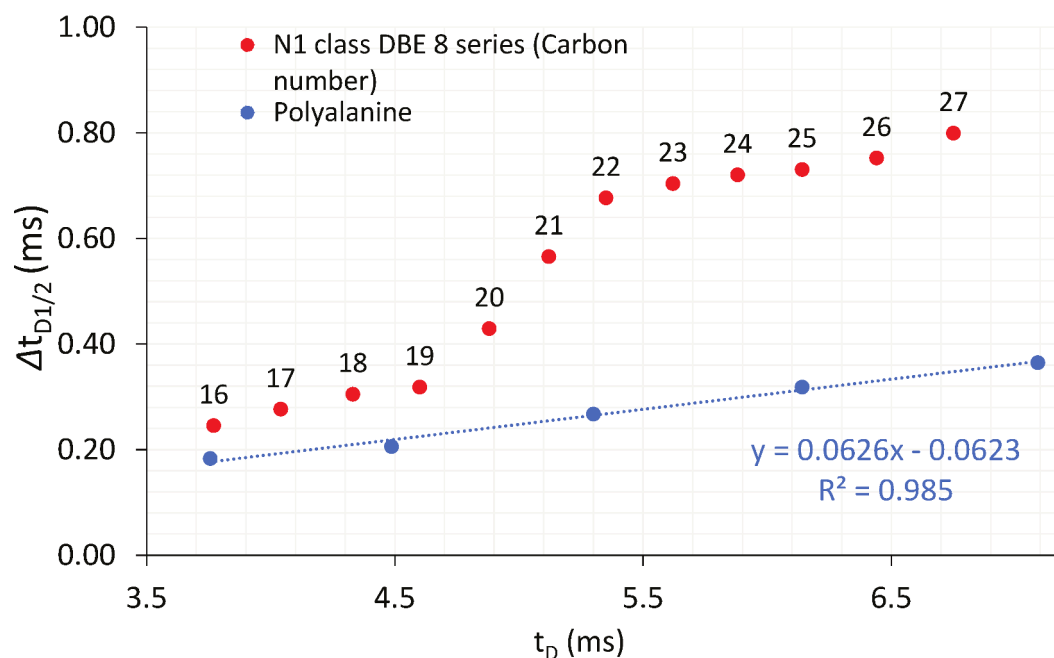


Figure 40. $\Delta t_{D1/2}$ as a function of t_D for the polyalanine ions and for the series of ions with DBE 8 of the N1 class

As shown in **Figure 40**, the evolution of the $\Delta t_{D1/2}$ for the DBE 8 ion series does not follow a simple linear correlation with drift time; in all cases, the VGO curve is above the polyalanine curve. This higher $\Delta t_{D1/2}$ is consistent with the presence of several isomers. Below 19 carbons the $\Delta t_{D1/2}$ peak width seems to follow a linear correlation with the drift time similar to the polyalanine ions. From 20 carbons to 22 carbons the $\Delta t_{D1/2}$ peak widths rise quickly and after 22 carbons it seems to follow a linear correlation with the drift time.

In principle, with knowledge of the theoretical $\Delta t_{D1/2}$ for a single isomer, it is possible to estimate the number of isomers under an unresolved or partially resolved ion mobility peak. However, as discussed above, owing to the high number of isomers expected for each elemental composition such an approach cannot be directly applied to estimate the

number of isomers below an ion mobility peak of such highly complex mixtures (**Figure 46** in the supporting information).

The difference in terms of $\Delta t_{D1/2}$ between the VGO and polyalanine curves can be called effective ion mobility peak width ($\Delta t_{D1/2}'$). The $\Delta t_{D1/2}'$ should be related to the number of isomeric species and this should allow us to obtain information on the isomeric distribution under each ion mobility peak. In the same way, the effective ion mobility peak width can be given in terms of collision cross section ($\Delta CCS'_{1/2}$) corresponding to the difference between experimental $\Delta CCS_{1/2}$ and theoretical $\Delta CCS_{1/2}$ calculated from the polyalanine $\Delta CCS_{1/2}$ vs drift time linear fit. Another way to display this information is shown in **Figure 47** in the supporting information with the overlay of ion experimental and theoretical ion mobility peaks. The $\Delta CCS'_{1/2}$ values were calculated for the ion series with DBE 7, 8 and 9.

Table 2 Drift time, experimental CCS and $\Delta CCS'_{1/2}$ corresponding to the C17 to C24 DBE 8 ions

C#	t_D (ms)	CCS ($\text{\AA}^2$)	$\Delta t_{D1/2}$ (ms)	$\Delta CCS_{1/2}$ ($\text{\AA}^2$)	Theoretical $\Delta CCS_{1/2}^{(a)}$ ($\text{\AA}^2$)	$\Delta CCS'_{1/2}$ ($\text{\AA}^2$)
17	4.04	97.2	0.28	15.13	11.68	3.45
18	4.33	101.7	0.31	16.14	12.40	3.74
19	4.6	105.8	0.32	16.59	13.06	3.53
20	4.88	109.9	0.43	20.36	13.72	6.64
21	5.12	113.5	0.57	24.60	14.27	10.33
22	5.35	116.7	0.68	27.80	14.79	13.01
23	5.62	120.5	0.70	28.53	15.40	13.13
24	5.88	124.2	0.72	28.94	15.97	12.97

From the polyalanine FWHM vs drift time linear fit plot

Table 2 presents the results for the DBE 8 species in terms of drift time ($\Delta t_{D1/2}$) and collision cross section ($\Delta CCS'_{1/2}$) based on CCS calibration from the polyalanine CCS

known values.²⁴⁸ Interestingly, for the species with 17 to 19 carbons, $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ values are relatively low, indicating that for each m/z values, isomeric structures with similar CCS are detected. However, for species with more than 19 carbons the $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ increases sharply with the number of carbons until it stabilizes for the species with more than 22 carbons.

To rationalize these results, it can be considered that the ions with low $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ indicates the presence of species with a small change in their structure and may correspond to position or chain isomers. On the other hand, the higher $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ obtained above 19 carbons could indicate the presence of isomeric species with important structural differences. The variation in $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ are represented in **Figure 41** for the DBE values of 7, 8 and 9.

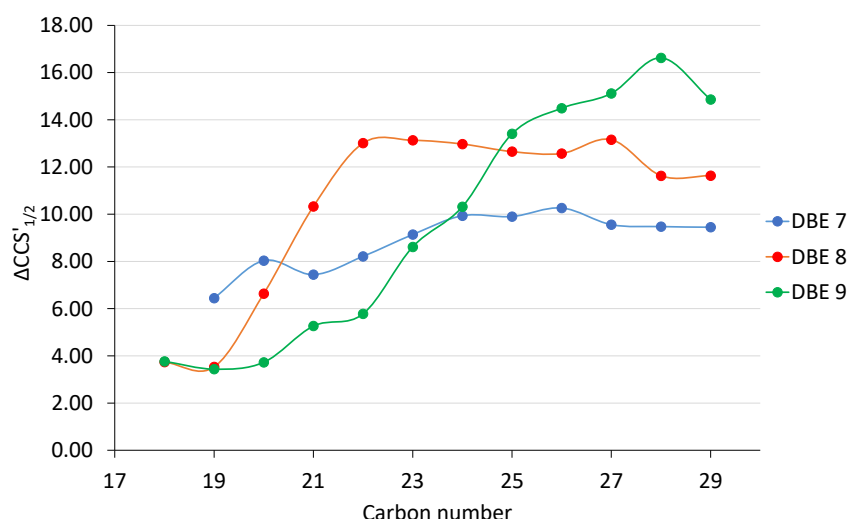


Figure 41. $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ as a function of carbon number 18 to carbon number 29 for the series of ions with DBE 7; 8 and 9 of the N1 class

The DBE 8 shows the largest slope as the $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ quadruples for a 3 carbon number increase while the DBE 7 species exhibits only a small change in $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ values according to the carbon number. On the other hand, the DBE 9 species shows a continuous evolution of $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ as a function of the carbon number with almost no plateau.

²⁴⁸ Henderson et al., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8780-8785.

As DBE 8 shows a significant change in $\Delta\text{CCS}_{1/2}$ this series was investigated further. To better understand the structural difference between isomers, tandem mass spectrometry experiments were performed. The ions which shows the higher $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ and so the higher amount of isomeric species (C#20-23) have been studied. The m/z of interest was selected in the quadrupole and collisionally activated after the ion mobility separation. In this case, product ions are formed but their drift times align with that of the precursor ion. Tandem mass spectra were extracted at specific drift times for the m/z 310 ions (**Figure 42**). The relatively low selectivity of the quadrupole does not allowed to fragment only the $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}^+$ ion, however the mass defect of the isobars are sufficiently different to not confuse them with the fragment ions of interest. Interestingly, the fragmentation profile changes depending on the drift time and therefore on the CCS value of the ions. In all cases, fragment ions are the same but their relative intensities are significantly different. In addition, in **Figure 42** the relative abundance of the precursor ion appears to be very dependent on the drift time. This indicates that, the ions at higher CCS values (higher drift time) (**Figure 42b**), are more fragile than the lower CCS value ions. Furthermore, the main product ion series corresponds to neutral losses of alkane molecules ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n = 1-10$); losses of alkenes are also observed, although to a lesser extent. Such losses of alkanes are typically obtained from protonated quinolines under low energy collisional activation.²⁴⁹ For smaller CCS isomers the relative intensities of the fragment ions formed after fewer neutral losses are significantly higher than the same fragment ions formed from the larger CCS isomers.

²⁴⁹ Ciupek et al., *Anal. Chem.* **1982**,54, 2215-2219.

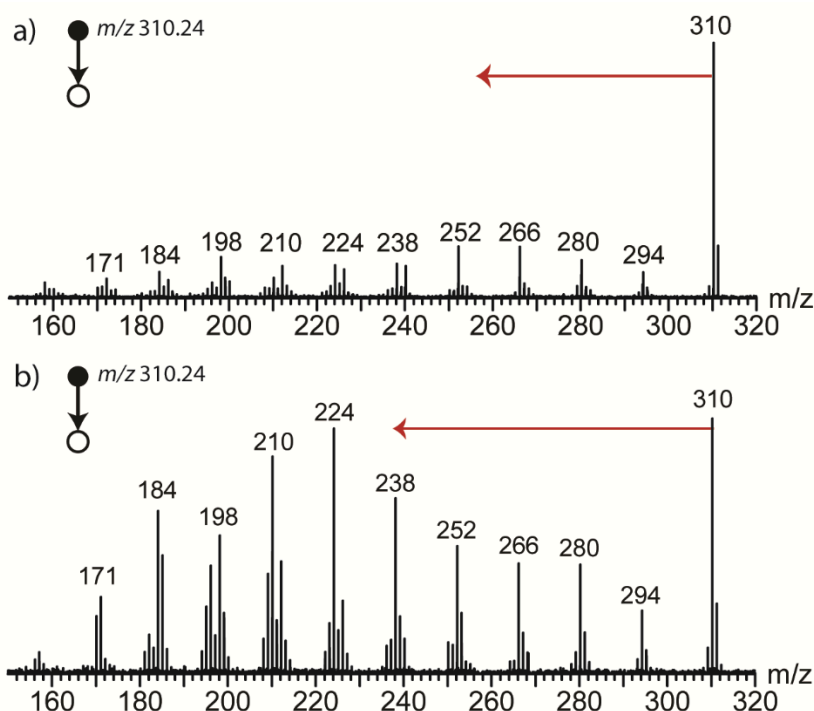


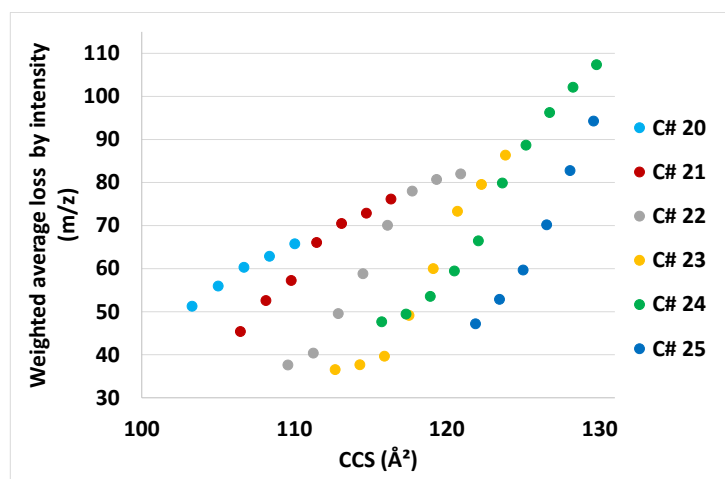
Figure 42 : CID spectra obtained from post ion mobility fragmentation of m/z 310 ($C_{22}H_{32}N^+$ DBE 8) at (a) 5.0 ms and (b) 5.3 ms recorded with a collision voltage of 55 V. The weighted average loss by intensity calculated using equation 2 is indicated by the red arrows in red

In order to compare the different fragmentation profiles the weighted average mass loss by intensity was calculated using the Equation 19. Only the fragments with an intensity above 1000 counts were considered.

$$\text{Weighted average mass loss by intensity} = \left(\sum_i I_i \left(\frac{m}{z_P} - \frac{m}{z_{Fi}} \right) \right) / i \quad \text{Equation 19}$$

In Equation 19, i is the number of fragment considered, I_i is the intensity of the fragment ion, m/z_P is the m/z of the precursor ion and m/z_F is the m/z of the fragment ion. The weighted average mass loss by intensity can be calculated for all the drift times of the mobility spectrum. In

Figure 43, the weighted average mass loss by intensity was displayed as a function of the collision cross section for the ions from 20 to 25 carbon number of the N1 class with DBE = 8.



The results obtained for the 3 different samples are reported in **Figure 44**.

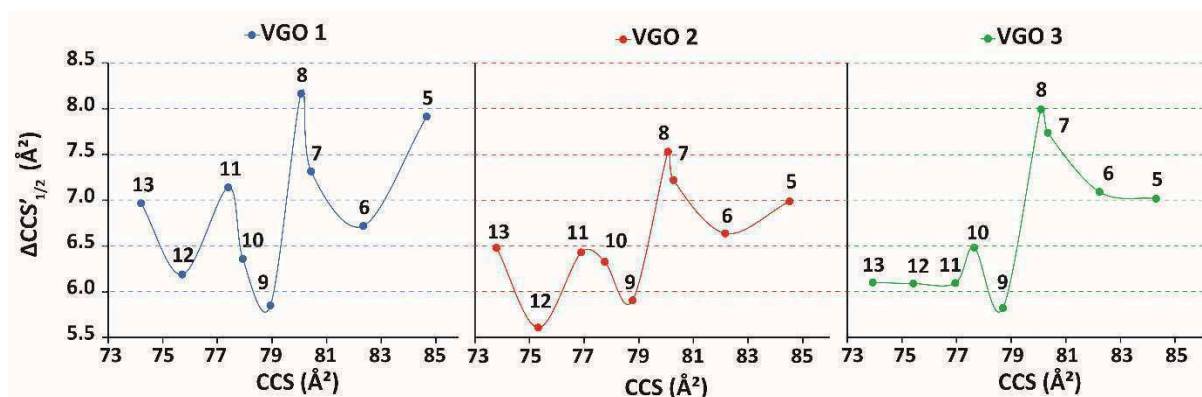


Figure 44: Evolution of the $\Delta CCS'_{1/2}$ as a function of the CCS value for the compounds of 20 carbon number with different DBE values for three samples. The DBE values are indicated above the points on the graph.

Figure 44 Some trends were observed, such as the common increase of $\Delta CCS'_{1/2}$ values for DBE 8 and the decrease of $\Delta CCS'_{1/2}$ values for DBE 9. However, all samples seem to present very different profiles indicating that they present different isomeric content. For example, VGO 1 and VGO 3 present very different values of $\Delta CCS'_{1/2}$ for DBE 13 but have close values of $\Delta CCS'_{1/2}$ for DBE 12. The isomeric differentiation can be easily evidenced and may give key information to rationalize specific properties of the samples.

3.3.6 CONCLUSION

The ion mobility spectrometry affords a bi-dimensional separation generating a comprehensive molecular map and gives specific information on the isomeric distribution. In this work, an indicator of the isomeric distribution was proposed, corresponding to the experimental ion mobility peak width corrected for the contribution of ion diffusion within the drift cell and other instrumental behaviors such as the ion injection time. The indicator corresponds to a difference between experimental FWHM and calculated FWHM obtained from a reference. This approach is particularly interesting for the characterization of highly complex mixtures presenting a high number of isomers as the ion mobility peaks do not need to be deconvoluted and so no specific number of isomers is defined. . This indicator was given as collision cross section

($\Delta\text{CCS}'_{1/2}$) values. The evolution of $\Delta\text{CCS}'_{1/2}$ appears to be particularly useful to evidence the presence of isomeric structures within an ion mobility peak. Study of post ion mobility fragmentation confirmed the presence of a continuum of isomeric species under each ion mobility peak in agreement with the Boduszynski model extended to isomeric species. This approach is very promising for the analysis of complex mixtures by ion mobility and mass spectrometry. We believe that this isomeric indicator will be particularly useful as a new descriptor to compare highly complex mixtures using chemometrics approaches. This value is obtained with a simple Gaussian fit that can be fully automated to treat a large amount of data for untargeted analysis.

3.3.7 ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the European Regional Development Fund (ERDF) N°31708, the Normandie Region (Crunch Network, N°20-13), and the Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029).

3.3.8 SUPPORTING INFORMATION

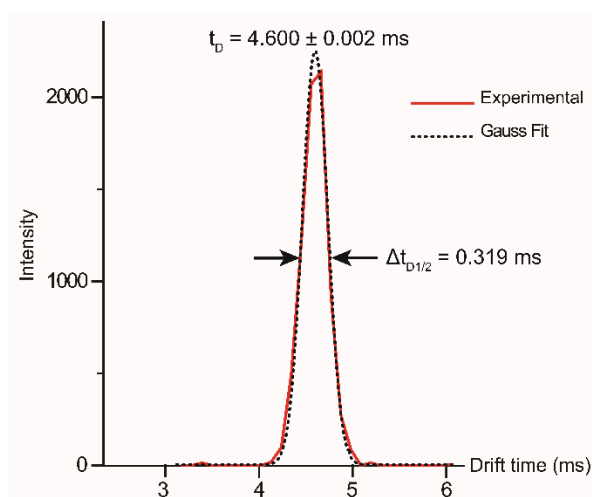


Figure 45 : Gaussian fit of the ion mobility spectrum of $C_{19}H_{24}N$ ion at m/z 268.21 yielding an accurate drift time identification with a direct determination of the peak FWHM.

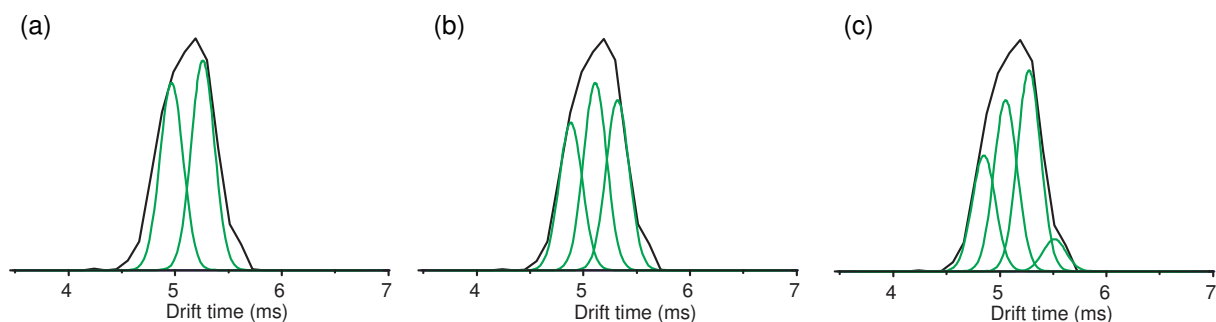


Figure 46: Extracted ion mobility spectra of m/z 296.24 ($C_{21}H_{30}N^+$) ion with peak deconvolution considering (a) 2, (b) 3 and (c) 4 isomers. For peak deconvolution, the peak width was set to 0.26 ms as estimated from polyaniline ions used as reference.

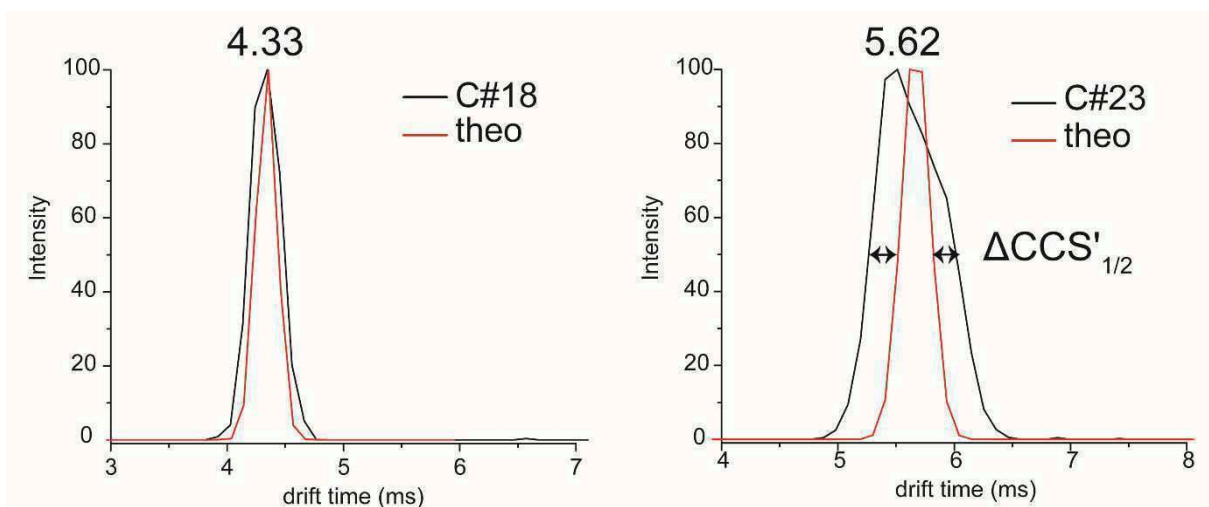


Figure 47: Extracted ion mobility spectra of (a) m/z 254.19 ($C_{18}H_{24}N^+$) and (b) m/z 324.27 ($C_{23}H_{34}N^+$) ions with in overlay showing the theoretical Gaussian peak expected for a single isomer at a particular drift time.

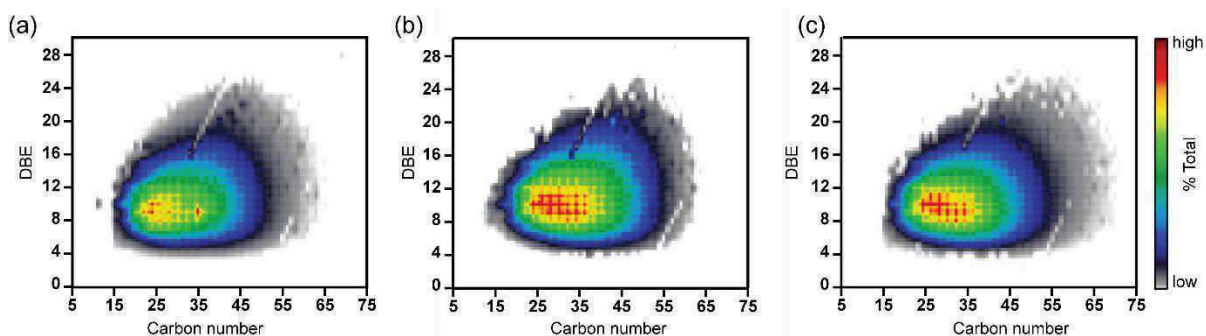


Figure 48: Isoabundance-contoured plots of DBE vs. carbon number for the N1 class for VGO1, VGO2 and VGO3 showing similar distributions.

3.4 ETUDE DE L'IONISATION DE COMPOSÉS ALIPHATIQUES PAR ASAP ET APGC

Les composés aliphatiques saturés, aussi appelés paraffines, iso-paraffines et naphthènes dans l'industrie pétrolière sont majoritairement analysés par couplage GC-MS avec une source sous vide d'ionisation électronique (EI). Cette méthode fonctionne bien, cependant elle ne donne aucune information structurale sur les isomères présents. Le développement de la source d'ionisation APGC permet d'obtenir des informations isomériques, en utilisant un instrument tel que le Synapt de Waters. Ces informations structurales sont nécessaires pour déterminer si ces composés saturés sont linéaires, on parle alors de paraffines, ramifiées qualifiés d'iso-paraffines ou contenant un ou plusieurs cycles ce qui constitue la classe des naphthènes.

Bien que l'intérêt de cette source pour l'ionisation de composés aliphatiques saturés ait été démontré par Wu,²⁵² aucune utilisation en couplage avec la mobilité ionique n'a été effectuée.

La mise au point de la méthode APGC est relativement longue car une analyse dure 78 minutes. Pour faciliter le développement de la méthode, la première étape de compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'ionisation de ces composés a été réalisée en ASAP. En effet, ces deux sources présentent des principes d'ionisation très similaires car l'échantillon est sous forme gazeuse et ionisé par un plasma d'azote. C'est pourquoi, des étalons d'alcanes ont d'abord été analysés en ASAP pour évaluer les différents paramètres liés à l'ionisation.

²⁵² Wu et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, 377, 728-735.

Les paramètres ayant le plus d'influence sont la tension appliquée sur l'aiguille corona, la tension de cône à l'entrée du spectromètre de masse ainsi que la température de la sonde ASAP. Ces tensions vont définir la nature des ions observés.

Lors de la variation de la tension de cône, les modifications du spectre de masse sont plus importantes comme le montre la **Figure 49**.

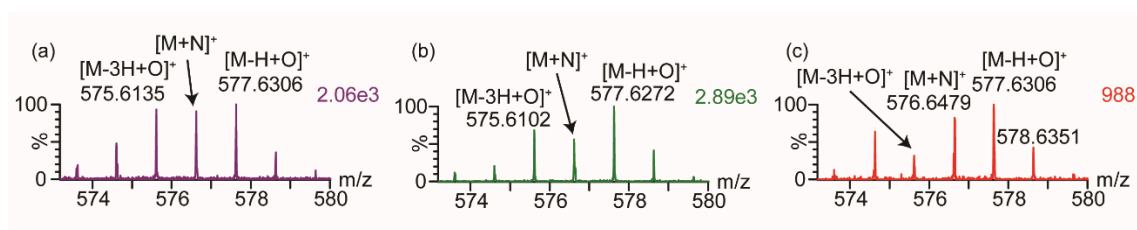


Figure 49: Spectres du tétracosane obtenus par ASAP-MS avec une tension de corona de 20 μ A et des tensions de cône **(a)** à 30 V **(b)** à 50 V et **(c)** à 70 V. L'intensité maximale des ions est indiquée en couleur en haut à droite du spectre de masse.

Lorsque la tension de cône est en dessous de 30V, les fragments de pyrolyses sont observés avec l'ion $[M-H]^+$ du tétracosane. En augmentant la tension au-delà de 30 V, l'ion $[M-H]^+$ du tétracosane n'est plus observé et les ions oxydés apparaissent avec les ions formés par additions d'azote. La formation des ions par insertion d'azote dans une liaison C-C a été décrite par Cooks et al.²⁵³ À partir d'une tension de cône de 70V, une nouvelle série de composés correspondants à $[M-2H+N]^+$ apparaît et ces fragments semblent produit durant l'ionisation. Afin de n'observer que des composés moléculaires pour simplifier le spectre de masse d'un mélange, une tension de cône de 50 V a été choisie.

Le plus gros effet de la tension corona est l'intensité des ions produits, comme le montre la **Figure 50**.

²⁵³ Li et al., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**,52, 1040-1043.

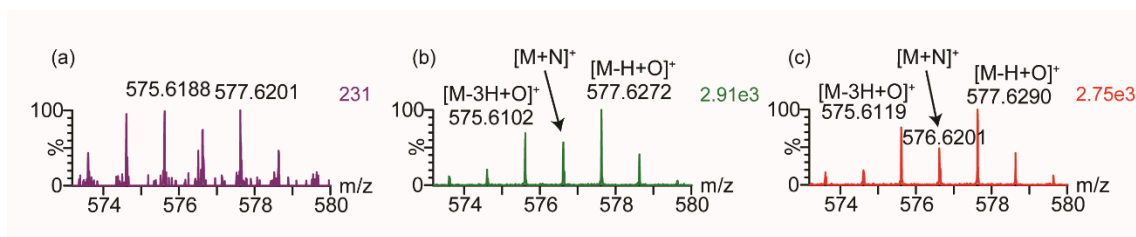


Figure 50: Spectres du tétracosane obtenus par ASAP-MS avec une tension de cône à 50 V et des tensions de corona (a) à 12 μA (b) à 20 μA et (c) à 30 μA . L'intensité maximale des ions est indiquée en couleur en haut à droite du spectre de masse.

La plus haute intensité est obtenue pour une décharge corona de 20 μA , et toutes les expériences suivantes seront effectuées à cette valeur.

Enfin, la température de la sonde permet d'ioniser les alcanes en fonction de leur température d'ébullition comme le montre la **Figure 51**. On peut observer que les alcanes de faible nombre de carbone (20 à 28 atomes de carbone) ne sont observés qu'à des températures de désorption inférieures à 350°C. De même les alcanes de plus grand nombre de carbone (32 à 44 atomes de carbone) ne sont observés qu'à partir de 300°C.

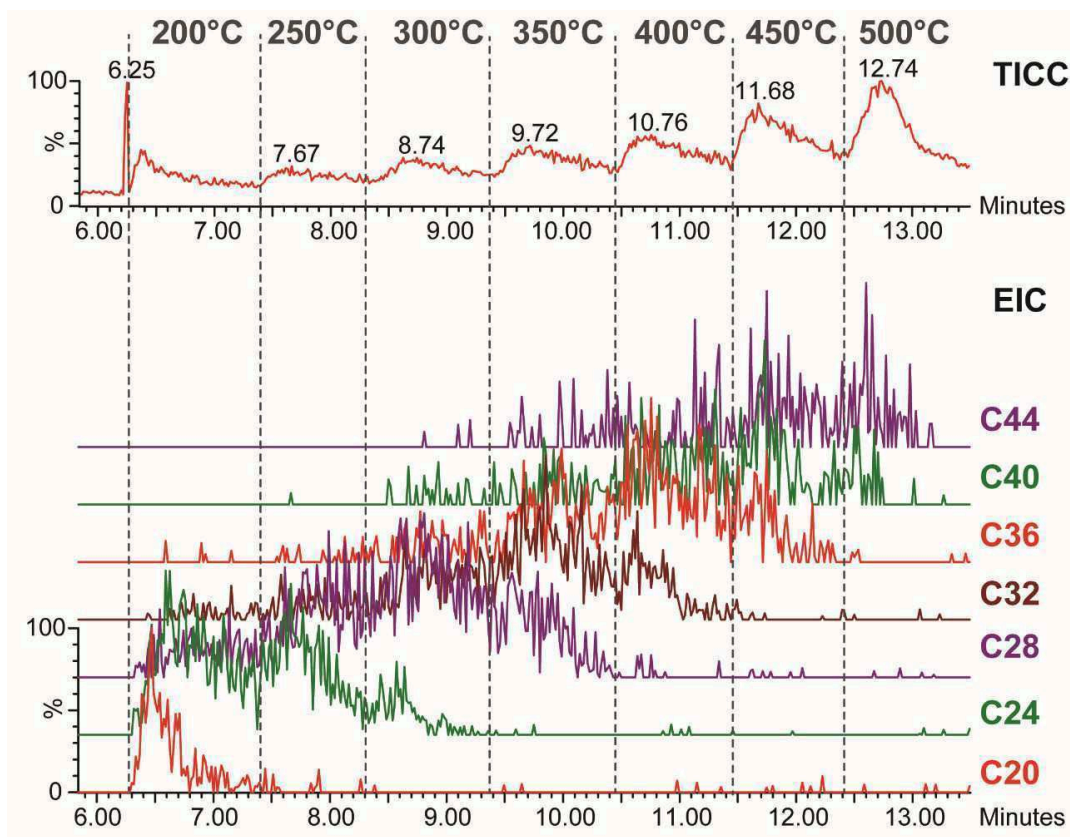


Figure 51 : TICC d'un mélange d'alcanes (du pentane C5 au tétratétracotane C44) analysé en ASAP-MS avec une rampe de température de désorption et EIC superposés des ions formés par insertion d'azote pour les différents alcanes du mélange.

L'optimisation des paramètres de la source a permis d'observer les alcanes d'un mélange mais de nombreux paramètres ne sont pas maîtrisés, notamment le type d'ions formés. Pour favoriser la formation d'un seul type d'ion, des dopants vont être rajoutés à l'atmosphère de la source et leur effet va être évalué. L'introduction du solvant s'effectue au moyen d'un flacon percé dans lequel est planté un capillaire qui permet la libération du solvant dans la source d'ionisation. Deux séries de dopants ont été testées, la première série correspond à des solvants protiques : eau, méthanol, et isopropanol. La seconde série correspond à des solvants aprotiques : toluène, cyclohexane et cyclopentane. Les deux dopants qui présentent des variations dans l'ionisation du tétracosane sont l'eau et le cyclopentane comme le montre la **Figure 52**.

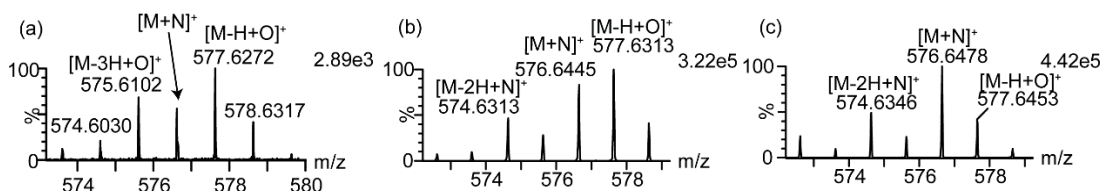


Figure 52 : Spectres du tétracosane obtenus par ASAP-MS **(a)** sans addition de dopant puis en ajoutant **(b)** de l'eau ou **(c)** du cyclopentane

L'ajout d'eau provoque une augmentation des ions oxydés $[M-H+O]^+$, ce qui améliore le signal de l'analyte. L'ajout de cyclopentane permet une meilleure ionisation des ions de type $[M+N]^+$ et semble être prometteur. Cependant sa température d'ébullition de 49°C rend la libération contrôlée de ce dopant dans la source d'ionisation très difficile notamment sur toute la durée de l'analyse.

Suite à cette étude préliminaire, l'étude de l'ionisation des alcanes a été ensuite réalisée par couplage APGC-MS. Les deux dopants qui ont amélioré les spectres de masse lors de l'ionisation ASAP ont été testés en APGC. L'introduction du flacon est plus compliquée lors du couplage APGC car la source ne peut pas être ouverte facilement. En effet, lorsque la GC est connectée au spectromètre il n'est pas possible d'accéder à l'intérieur de la source d'ionisation. Il faut donc anticiper et introduire une quantité suffisante de dopant pour toute la durée de la ou des analyses prévues. C'est cette limitation qui n'a pas permis

d'utiliser le cyclopentane. Lors de l'introduction d'un flacon de solvant, celui-ci était vide avant la fin de la première analyse GC. D'autres dopants ont donc été testés comme le montre la **Figure 53**.

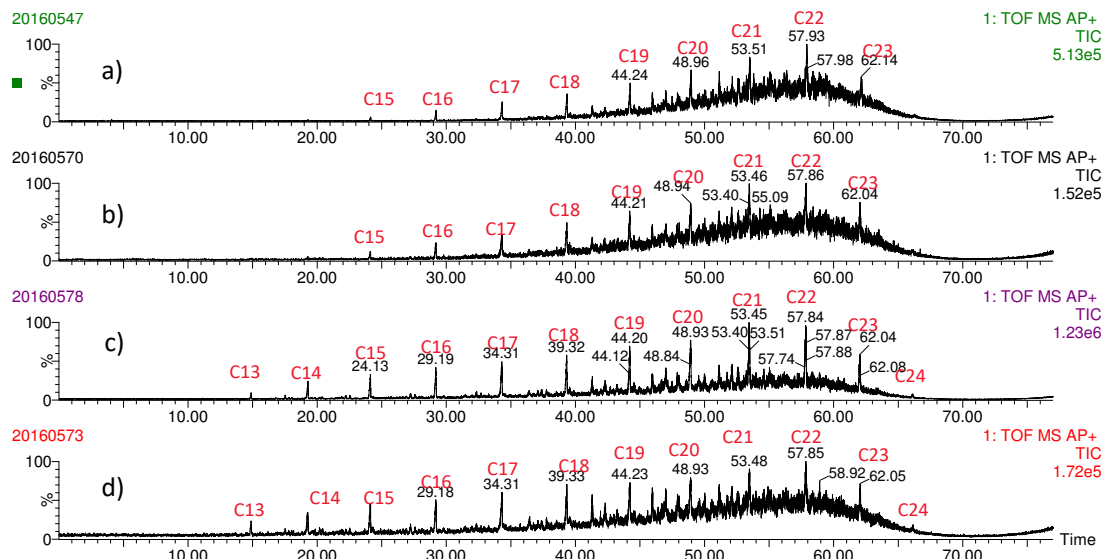


Figure 53 : Chromatogramme d'un gasoil obtenu après analyse APGC-MS en utilisant (a) aucun dopant (b) de l'eau (c) de l'acétonitrile ou (d) du pyrrole

L'utilisation de l'acétonitrile ou du pyrrole permet d'améliorer la gamme d'alcane observés. Cependant, si l'on compare les spectres de masse de l'heptadécane obtenu pour ces mêmes conditions (**Figure 54**), on constate que les spectres de masse sont plus complexes pour l'eau et l'acétonitrile et que l'ion correspondant à l'insertion d'azote est grandement favorisé sans dopant ou avec du pyrrole.

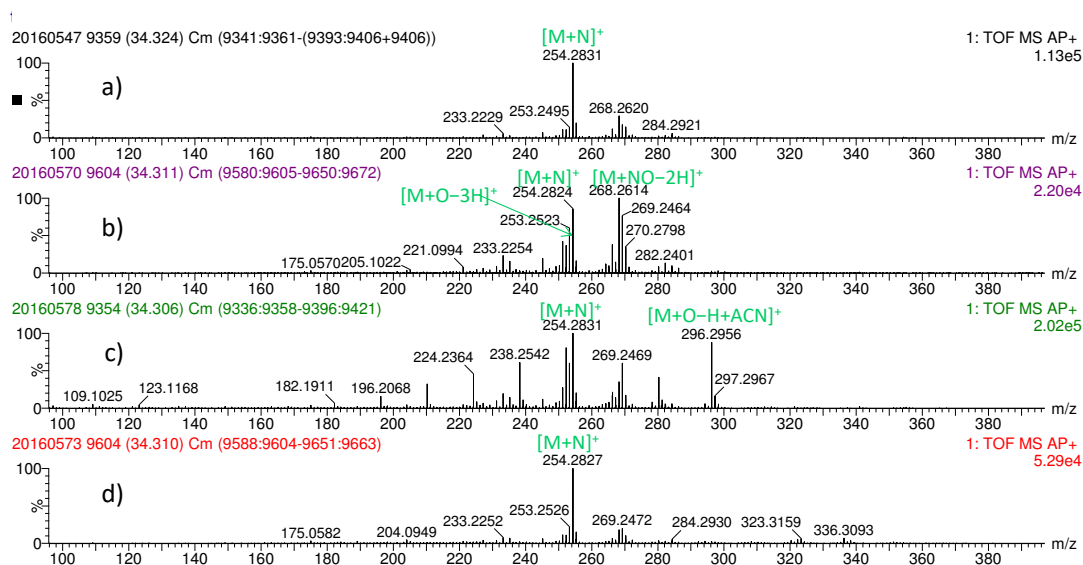


Figure 54 : Spectre de masse de l'heptadécane analysé par APGC-MS en utilisant (a) aucun dopant (b) de l'eau (c) de l'acétonitrile ou (d) du pyrrole

Si l'on s'intéresse aux autres alcanes présents dans le gasoil, on observe la présence de différents ions. Pour les composés de faible masse tels que le triadécane (C13), des adduits avec le pyrole sont observés, alors que pour le tétracosane (C24), l'ion majoritaire correspond à $[M+O-3H]^+$. Il semble donc que la masse du composé influe sur le type d'ionisation et ce pour une même famille de composés.

Par la suite, afin de vérifier la répétition de l'ionisation, trois injections successives du même gasoil ont été réalisées. Le chromatogramme et les spectres de masse sont présentés en **Figure 55**. Il semble que dans les mêmes conditions expérimentales, l'ionisation du même composé ne soit pas répétable. En effet, la proportion des différentes espèces varie drastiquement d'une analyse à l'autre ainsi que l'intensité du spectre de masse avec pour conséquence l'augmentation du bruit de fond.

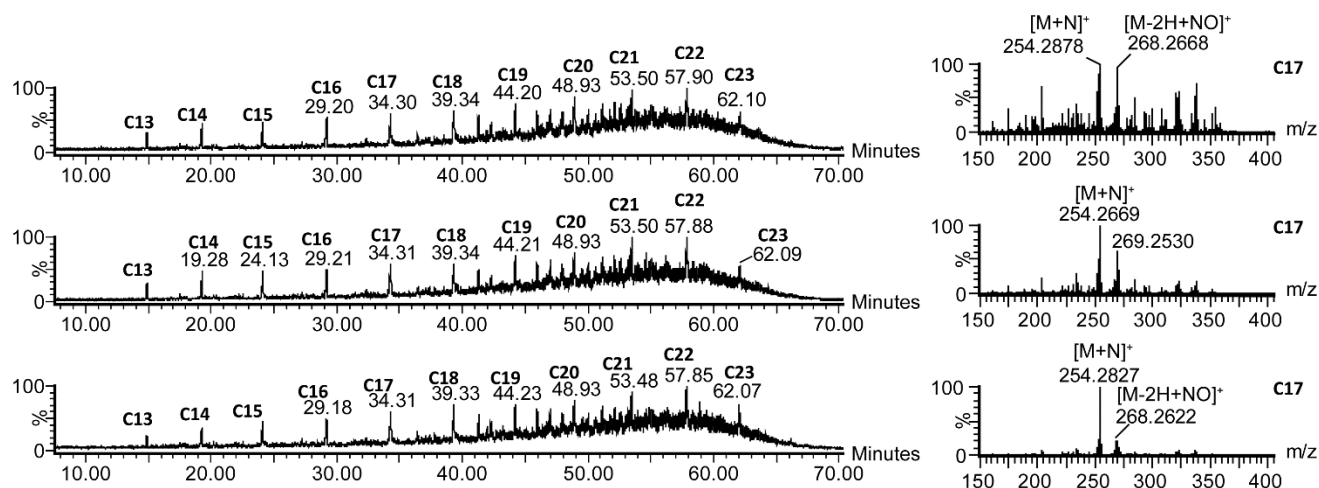


Figure 55 : Chromatogrammes et les spectres de masse de l'heptadécane (C17) de trois analyses APGC-MS successives d'un même gasoil en dopant la source d'ionisation de pyrrole

Une hypothèse est que la libération du dopant dans la source à l'aide d'un flacon ne soit pas suffisamment contrôlée et ne donne donc pas la même ionisation en fonction du temps.

La complexité des ions formés en fonction du composé analysé ainsi que le manque de répétabilité de ces expériences posent de nombreux problèmes. Des développements supplémentaires devront être réalisés avant de pouvoir utiliser cette méthode d'analyse.

3.5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre, l'intérêt du couplage de la mobilité ionique avec la spectrométrie de masse à temps de vol a été montré pour la caractérisation de la matrice pétrolière. En effet, bien que la résolution d'un analyseur à temps de vol ne soit pas aussi grande que celle d'un analyseur FT-ICR et que la mobilité ionique ne soit pas complètement orthogonale à la dimension de spectrométrie de masse, ce couplage fournit des informations structurales précieuses.

Le premier article a permis de comprendre quelles informations pouvaient être tirées des analyses de produits pétroliers lourds par IMMS à l'aide de différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique. Dans le cas de l'ESI, qui est une source d'ionisation très sélective, seuls les composés présentant des azotes basiques (pyridine, quinoline, acridine et tous leurs dérivés) sont observés en ESI en mode positif. Dans le cas de l'ASAP et de l'APPI les spectres de masse sont très similaires avec la formation d'espèces ayant des nombres pairs et impairs d'électrons. Ces deux sources d'ionisation permettent la spéciation des composés soufrés aromatiques car grâce à leur faible défaut de masse, ils ne sont pas isobares avec d'autres composés de la matrice pétrolière. Ces composés présentent un grand intérêt au niveau du raffinage car ce sont des composés réfractaires aux catalyseurs utilisés pour leurs éliminations. Le logiciel PetroOrg permet le traitement de données à deux dimensions IMMS et l'attribution d'une formule brute pour chaque rapport m/z observé. De plus, il permet la représentation des données sous forme de graphique ou de diagramme, ce qui facilite la comparaison d'échantillon.

Dans le second article de ce chapitre, nous avons cherché à exploiter davantage la dimension de mobilité ionique en définissant un indicateur d'isomérisation $\Delta CCS'_{1/2}$ pour les différentes formules brutes de l'échantillon. Comme indiqué précédemment, la source ESI ionise spécifiquement les composés contenant des azotes basiques en mode positif.

Cette sélectivité permet d'obtenir des spectres plus simples en évitant la présence d'ions isobares malgré la résolution relativement faible du TOF comparativement au FT-ICR. Ainsi, il est possible d'attribuer la composition élémentaire de façon rapide et facile des ions. L'indicateur d'isomérisie $\Delta CCS'_{1/2}$ est basé sur la largeur du pic de mobilité d'une formule brute corrigée de la diffusion des ions dans la cellule et du temps d'injection. Un étalon est utilisé pour estimer la diffusion d'un seul composé dans la cellule de mobilité, ce qui permet de définir la largeur à mi-hauteur minimale d'un pic de mobilité ionique. Lorsque l'on mesure la largeur d'un pic de mobilité ionique pour un rapport m/z donné, la largeur à mi-hauteur est systématiquement supérieure comparée à celle théorique. La différence de largeur à mi-hauteur est donc caractéristique du contenu isomérique correspondant à chaque composition élémentaire. L'identification d'un nombre précis d'isomère n'est pas possible dans le cas d'un produit pétrolier si l'on se base sur le modèle de Boduszinski qui prédit une distribution continue de composés. Les expériences de fragmentation CID réalisées ont permis de confirmer cette hypothèse en présentant une distribution continue de fragments différents suivant la valeur de temps de dérive. La détermination du paramètre $\Delta CCS'_{1/2}$ pour différents composés d'un échantillon permet la comparaison d'échantillons entre eux. Nous avons en particulier mis en évidence des différences significatives entre des échantillons de VGO au niveau du contenu isomérique alors que les cartes DBE vs C# étaient très proches.

L'idéal serait maintenant de pouvoir automatiser la détermination de ce paramètre afin d'avoir une vision globale du contenu isomérique de l'échantillon. De plus, on peut imaginer que sans identifier précisément la structure des isomères, il est possible de définir des structures plus ou moins dépliées et ainsi identifier les plus facilement valorisables. Enfin, cet indicateur peut aider à la compréhension des processus de raffinage en étudiant l'évolution de $\Delta CCS'_{1/2}$ avant et après un traitement catalytique.

Par ailleurs, une étude de l'ionisation des alcanes par ASAP et APGC a permis de mieux comprendre les processus d'ionisation mis en jeu pour ces composés. En effet, il semble que trois processus d'ionisation soient en compétition. Le premier consiste en la formation d'ions $[M-H]^+$ par des processus de transfert d'hydrure. Ces ions semblent fragiles car ils sont observés uniquement à de faible tension de cône. Le second mécanisme est l'oxydation des alcanes pour former les ions de type $[M-3H+O]^+$ ainsi que $[M-H+O]^+$. Le mécanisme de l'oxydation a été étudié par Cooks²⁵⁴ et s'effectue grâce à la présence de radical hydroxyle ou de radical oxygène qui initie une réaction en chaîne en phase gaz. Enfin, le troisième processus implique une insertion d'azote dans une liaison carbone-carbone, cette réaction a aussi été étudiée par Cooks.²⁵⁵ L'obtention d'un seul type d'ionisation pour l'analyse d'alcanes présentant différents nombre de carbone n'a pas pu être réalisée en APGC même si les mécanismes d'ionisation semblent être les mêmes que ceux observés en ASAP. Les points les plus critiques de ce développement de méthode concernent l'utilisation de dopant et notamment le contrôle de la quantité de solvant libérée dans la source d'ionisation APGC au cours du temps. Il est peut-être préférable d'utiliser un système d'introduction de dopant dans la source dont le débit serait contrôlé comme une infusion directe à l'aide d'un pousse seringue. L'effet de la matrice est à étudier car seule des étalons ou des fractions légères ont été analysés. De plus, la mobilité ionique n'a pas pu être utilisée faute de temps et nécessiterai une étape supplémentaire de mise au point.

²⁵⁴ Wu et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**,21, 261-267.

²⁵⁵ Li et al., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**,52, 1040-1043.

CHAPITRE 4 : MATRICES POLYMÉRIQUES

4.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié aux résultats de l'analyse des polymères par spectrométrie de masse et se scinde en deux parties.

La première partie concerne la caractérisation de polyoléfines (polyéthylène, PE et polypropylène, PP) par analyse directe en utilisant un spectromètre de masse de type FT-ICR, ainsi qu'un spectromètre de masse à temps de vol couplé à la mobilité ionique. L'ionisation est un point critique de l'analyse de ces polymères par spectrométrie de masse car ce sont des molécules de hautes masses, apolaires et quasiment solubles dans les solvants organiques tels que l'acétonitrile ou le méthanol. Pour pallier ce problème, la source ASAP a été utilisée. Elle permet l'analyse directe des polymères sans préparation d'échantillon et sans solvant. Cette source permet d'ioniser une grande gamme de molécules même les composés apolaires. De plus, l'introduction d'échantillon ne pose aucun problème, quelles que soient les caractéristiques du polymère analysé. Étant donné que l'ASAP implique une pyrolyse à pression atmosphérique, la masse moyenne et la polarité du polymère étudié ne sont pas une limitation pour l'ionisation contrairement à d'autres sources d'ionisation comme le MALDI qui demandent beaucoup de préparation d'échantillon. Les PP et PE étudiés par FT-ICR ont permis d'identifier toutes les espèces formées lors de la pyrolyse à pression atmosphérique grâce à la très haute résolution et la très grande précision de ce spectromètre de masse. Contrairement à la pyrolyse sous atmosphère inerte habituellement utilisée pour la caractérisation de ces polymères, la pyrolyse à pression atmosphérique conduit à la formation d'une grande proportion de composés oxygénés. Nous avons constaté que les produits oxydés provenant de la pyrolyse du PP diffèrent de ceux obtenus par pyrolyse

du PE. Les composés provenant du PP contiennent beaucoup plus d'atomes d'oxygène que les composés provenant du PE. Par la suite, une analyse par couplage IMMS a permis de mettre en évidence des différences significatives de sections efficace de collision entre les isomères du PP et du PE et une différenciation des PP de tacticités différentes. La combinaison de ces deux techniques d'analyse a permis une caractérisation exhaustive de ces polyoléfinés analysés par ASAP. Ces résultats seront présentés sous forme d'article publié sous la référence « Farenc, M., Witt, M., Craven, K., Barrère-Mangote, C., Afonso, C., Giusti, P.: Characterization of Polyolefin Pyrolysis Species Produced Under Ambient Conditions by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Ion Mobility-Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 10.1007/s13361-016-1572-0, 1-8 (2017). »

La seconde partie de ce chapitre détaille l'analyse du polydiméthylsiloxane (PDMS) par ASAP-MS et ESI-MS/MS en mode positif et négatif. Les deux techniques d'analyse sont comparées. L'avantage de l'analyse ASAP est d'être très rapide sans préparation d'échantillon, cependant l'introduction de l'échantillon n'est pas automatisée. Les fragments obtenus étant très similaires, leur provenance est discutée. En effet, certains réarrangements apparaissent plus intensément sur le spectre ASAP-MS, ce qui semble indiquer que ces ions sont également formés lors de la pyrolyse. De plus, pour les composés moins polaires comme les PDMS ayant des terminaisons ethoxy, aucun spectre ESI-MS/MS en mode négatif n'a pu être obtenu contrairement à l'ASAP-MS. Ces résultats seront présentés sous forme d'article publié sous la référence « Fouquet, T., Barrère-Mangote, C., Farenc, M., Afonso, C., Giusti, P.: Atmospheric solid analysis probe mass spectrometry vs electrospray tandem mass spectrometry of polydimethylsiloxanes in positive and negative ionization modes. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **29**, 982-986 (2015). »

4.2 ARTICLE 3 : CHARACTERIZATION OF POLYOLEFIN PYROLYSIS SPECIES PRODUCED UNDER AMBIENT CONDITIONS BY FOURIER TRANSFORM ION CYCLOTRON RESONANCE MASS SPECTROMETRY AND ION MOBILITY – MASS SPECTROMETRY

Mathilde Farenc,^{1,2,3} Matthias Witt,⁴ Kirsten Craven,⁵ Caroline Barrère-Mangote,^{1,3}
Carlos Afonso,^{2,3} Pierre Giusti^{1,3}

¹TOTAL Refining and Chemicals, TRTG Gonfreville l'Orcher, France;

²Normandie Univ, INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, COBRA, 76000 Rouen, France;

³TOTAL RC - CNRS Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular
Characterization, -, France

⁴Bruker Daltonik GmbH, Fahrenheitstrasse 4, 28359 Bremen, Germany.

⁵Waters Corporation, Stamford Avenue, Wilmslow, SK9 4AX

4.2.1 ABSTRACT



Polyolefins such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are often characterized from their pyrolysis products by Py-MS. Nowadays the development of plasma based

direct probe atmospheric pressure sources allows the direct analysis of these polymers. These sources operate at atmospheric pressure, which implies a limited control of the ionization conditions. It was shown that side reactions could occur with species present in air, such as O₂, which may lead to the formation of oxidized compounds. In this work ion mobility - mass spectrometry (IMMS) and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR) were used for the exhaustive characterization of the PP and PE pyrolysis ions produced using plasma-based atmospheric pressure ion sources. Both PP and PE yielded distributions of pyrolysis products presenting different amounts of unsaturation but also different numbers of oxygen atoms. In addition, the ions produced from PP presented a lower collision cross section (CCS) than those produced from PE. In the same way, both PP and PE present repeated patterns separated by 14 m/z units in the bidimensional drift time *vs* m/z plots. Within these plots several trend lines can be evidenced which are specific of each polymer investigated. Differences were observed between isotactic and atactic samples concerning the pyrolysis profile relative abundance and collision cross section.

4.2.2 KEYWORDS

Polyolefin, mass spectrometry, ion mobility, plasma, isomer, ASAP, DP-APCI

4.2.3 INTRODUCTION

Polyolefins are an important class of polymer that are used in common plastic materials. Their characterization is required for many purposes such as quality control or to derive and predict physical properties from their chemical constituents. The most common polyolefins, polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are produced in more than 100 million tons/year owing to their very good quality/price ratio. These polymers are difficult to analyze by mass spectrometry using soft ionization methods such as matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) or electrospray ionization (ESI) as they are

large non-volatile alkane molecules and do not contain any organic functionality for cation attachment. One publication of Zsuga and co-workers showed that atmospheric pressure photoionization (APPI) with chloride ion attachment produces $[M+Cl]^-$ ions.²⁵⁶ However, this approach is difficult to apply in large scale owing to the toxicity of CCl_4 that is required in the method. In practice, PE and PP are often characterized by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC/MS).²⁵⁷ The mechanisms involved during the pyrolysis of polyolefins are the subject of numerous work.²⁵⁸

According to Lattimer, PP and PE pyrolysis ion distributions have been classified in three classes depending on the amount of unsaturation (**Table 3**).²⁵⁹

Table 3. Main species produced by the pyrolysis of PE and PP.

PP				PE			
Class	Name	Mw	DBE	Class	Name	Mw	DBE
1	A	42.047n	1	1	A	14.016n	1
1	B	42.047n+ 14.016	1	2	B	14.016n+2	0
1	C	42.047n+ 28.031	1	3	C	14.016n-2	2
2	D	42.047n+30.047	0				
3	E	42.047n+12.000	2				
3	F	42.047n+40.031	2				

The double bond equivalent (DBE) is based on the valence rules and is calculated using the Equation 20 where V_i is the valence of the element and N_i is the number of atoms.²⁶⁰

$$DBE = 1 + 0.5 \times \sum_i^{i_{max}} N_i (V_i - 2) \quad \text{Equation 20}$$

²⁵⁶ Keki et al., *Macromolecules* **2008**,41, 3772-3774; Terrier et al., *Mass Spectrom. Rev.* **2011**,30, 854-874.

²⁵⁷ Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**,31, 203-225.

²⁵⁸ Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**,31, 203-225; Kruse et al., *Macromolecules* **2003**,36, 9594-9607; Wang et al., *Energy Fuels* **2015**,29, 1090-1098; Chan and Balke, *Polym. Degrad. Stabil.* **1997**,57, 113-125.

²⁵⁹ Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1993**,26, 65-92.

²⁶⁰ Pellegrin, *J. Chem. Educ.* **1983**,60, 626; Badertscher et al., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **2001**,41, 889-893.

For both PP and PE, species presenting amounts of 0, 1 and 2 DBE are obtained.

Nowadays the development of direct probe plasma based atmospheric pressure sources allow the direct analysis of these polymers.²⁶¹ This concept was originally proposed by McEwen as the atmospheric solid analysis probe (ASAP).²⁶² The solid polymer deposited on a glass tip is desorbed with a hot nitrogen flux and ionized by nitrogen plasma initiated by a corona discharge. Although these sources are very efficient and flexible, they operate at atmospheric pressure, which implies a limited control of the ionization conditions. It was shown that side reactions can occur with species present in air such as O₂ or water that may lead to the formation of protonated or oxidized compounds. Such reactivity has already been evidenced with small alkanes with atmospheric pressure plasma based ion sources.²⁶³

The analysis of complex molecular systems implies the use of high-resolution instruments. Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometer currently provides the highest resolving power and the best mass accuracy, allowing isobaric species to be separated and to each signal a unique elemental composition to be attributed. Several works have demonstrated the interest of this approach for the characterization of polymers.²⁶⁴ On the other hand, ion mobility - mass spectrometry is a bidimensional separation approach in which the drift time dimension allows ions to be separated based on size and shape.²⁶⁵ The interest of IMMS for the analysis of polymers has been demonstrated in numerous papers.²⁶⁶ In particular, it allows the separation of isomeric species that cannot be differentiated directly by mass spectrometry.

²⁶¹ Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 9349-9354; Whitson et al., *Anal. Chem.* **2008**,80, 7778-7785; McEwen, McKay, and Larsen, *Anal. Chem.* **2005**,77, 7826-7831.

²⁶² McEwen, McKay, and Larsen, *Anal. Chem.* **2005**,77, 7826-7831.

²⁶³ Yang and Attygalle, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**,22, 1395-1402; Borsdorf et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**,13, 1078-1087; Bell et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**,5, 177-185; Marotta and Paradisi, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**,20, 697-707.

²⁶⁴ Campbell et al., *Anal. Chem.* **2005**,77, 4020-4026; McDonnell et al., *Eur. J. Mass Spectrom.* **2003**,9, 117-128.

²⁶⁵ Kanu et al., *J. Mass Spectrom.* **2008**,43, 1-22.

²⁶⁶ Gidden et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**,188, 121-130; Gies et al., *Macromolecules* **2008**,41, 8299-8301; Trimpin and Clemmer, *Anal. Chem.* **2008**,80, 9073-9083; De Winter et al., *Chem.-Eur. J.* **2011**,17, 9738-9745; Morsa et al., *Anal. Chem.* **2014**,86, 9693-9700; Barrere et al., *Polym. Chem.* **2014**,5, 3576-3582.

In this work we used ion-mobility mass spectrometry and Fourier transform mass spectrometry for the exhaustive characterization of the pyrolysis ions of PP and PE produced using plasma-based atmospheric pressure ion sources. Both PP and PE yielded distributions of pyrolysis products presenting different amounts of unsaturation as shown by Lattimer but also different numbers of oxygen atoms. The distribution of oxygen atoms was very different between both polymers. PP yielded mostly species presenting one or two oxygen atoms while PE yielded species presenting one to seven oxygen atoms. From the FTMS data it was possible to obtain the elemental composition of each ion which allowed the extensive examination of the different ion distributions.

4.2.4 EXPERIMENTAL

Three polyolefins samples were used in this work. Isotactic PP (Mn 5000, Mw 12000, density 0.9 g cm⁻³) and atactic PP (Mn 5000, Mw 20000, density 0.9 g cm⁻³) were purchased from Sigma Aldrich. The PE (Mn 22671, Mw 127847, density 0.960 g cm⁻³) sample was produced by Total.

The polyolefin pellets were heated to their melting point in a glass bottle. A glass capillary tube was dipped in the melt polymer before cooling at room temperature. This capillary was directly inserted into a direct introduction probe.

The IMMS experiments were performed using a SYNAPT G2 HDMS fitted with an ASAP source (Waters Corp., Manchester, UK). This instrument is a hybrid quadrupole/time-of-flight mass spectrometer, which incorporates a travelling wave (T-Wave) based mobility separation device. The instrument and the T-Wave device have been described in detail elsewhere.²⁶⁷ For all experiments, ASAP mass spectra were acquired in positive

²⁶⁷ Giles et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2004**,18, 2401-2414; Giles, Williams, and Campuzano, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**,25, 1559-1566.

ion mode for 10 min over the m/z 50-2000 range using the W reflectron mode. Note that a blank was recorded for 1 min before sample introduction. A nitrogen flow of 1200 L h⁻¹ heated at 650 °C was used for thermal desorption. The corona discharge voltage was 4 kV and sampling cone voltage was 20 V. Trap collision gas flow was set at 0.4 mL min⁻¹ (0.02 mbar for Ar cell pressure). Helium cell gas flow was set at 180 mL min⁻¹ and IMS gas flow (N₂) was set at 70 mL min⁻¹ (3.0 mbar for IMS cell pressure). TWIMS travelling wave height and velocity were set respectively at 40 V and 1000 m s⁻¹. Argon was used as target gas for MS/MS experiments.

FT-ICR MS experiments were carried out with a Bruker Solarix XR (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) instrument equipped with a 12 T actively shielded superconducting magnet and a dynamically harmonized ICR cell. Spectra were acquired with 8 M data points with a transient time of 3.35 s resulting in a resolution of 1,000,000 at m/z 400 in the magnitude mode. The masses between m/z 147 and 3000 were recorded. The bias of the cell was set to 0.7 V with front and trapping potentials of 1.0 V. The skimmer 1 voltage was set to 45 V to reduce the formation of non-covalent complexes. The APCI source was fitted with the Direct Ionization Probe (DIP) that allows the direct analysis of polyolefin without sample preparation by using single-use glass tubes. The ionization principle is the same that the one of ASAP. Spectra were internally calibrated in the Data Analysis software version 4.2 (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) with confidentially assigned signals yielding mass error below 200 ppb for the detected signals. For a better signal-to-noise ratio, at least 100 scans were accumulated. APCI settings were as follows: vaporizer temperature 400 °C, drying gas temperature: 220 °C, drying gas flow: 4 L min⁻¹, nebulizer pressure: 1.0 bar, capillary voltage: -2000 V, end plate voltage: -1500 V and corona needle current: 3000 nA.

Both ASAP and DIP-APCI ionizations present the same ionization processes and we used direct probe atmospheric pressure chemical ionization (DP-APCI) during this paper to describe the general principle of these sources.

4.2.5 RESULTS AND DISCUSSION

The investigated PP and PE polymers were first analyzed with the FT-ICR instrument (**Figure 56**). The distribution of detected ions were from m/z 200 to m/z 500 for PE and m/z 200 to m/z 800 for PP. Initial analysis of the signal showed ion series separated by 14.015 Da for PE and 42.044 Da for atactic PP (aPP) and isotactic PP (iPP) which are consistent with CH_2 and C_3H_6 repeating units respectively. Both aPP and iPP yielded very similar mass spectra.

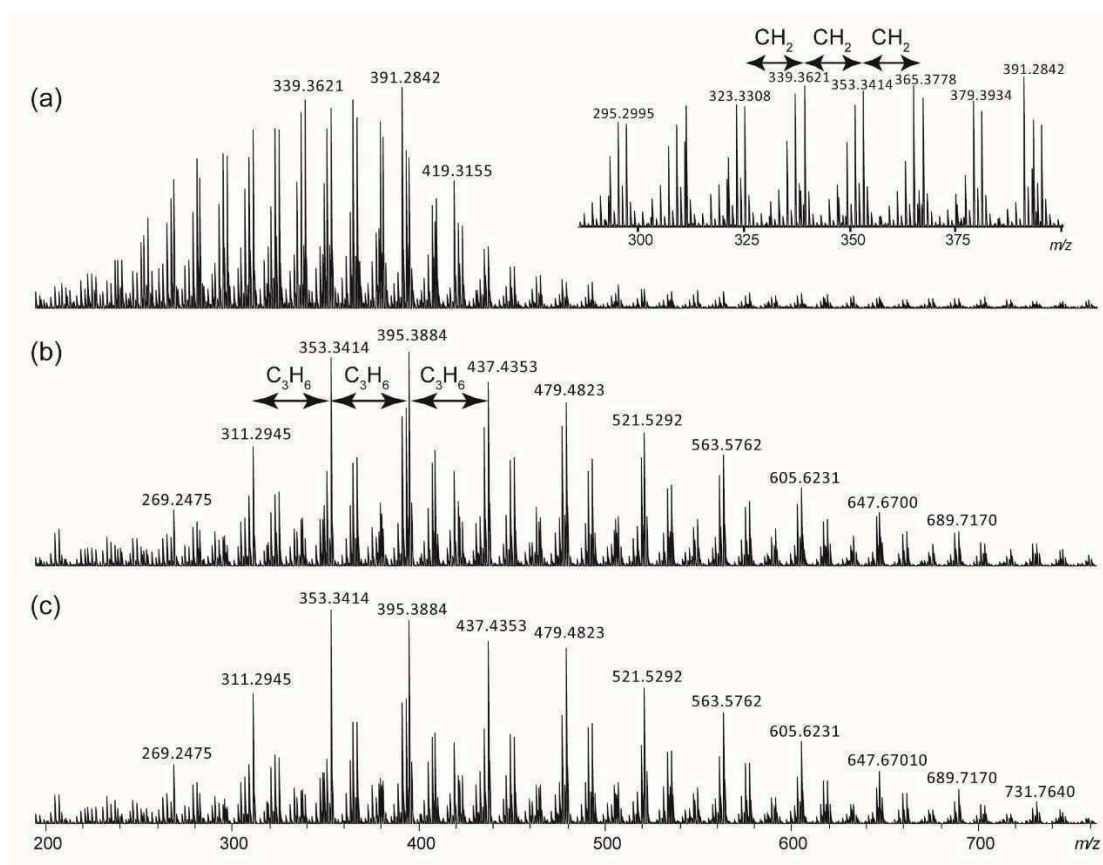


Figure 56. DP-APCI-FT-ICR spectra of **(a)** polyethylene showing ion series separated by 14.015 Da (CH_2), **(b)** atactic and **(c)** isotactic polypropylene showing ion series separated by 42.047 Da (C_3H_6).

The major ion distributions present odd m/z values, indicating that mainly even electron ions were produced. However, more detailed observation of the ion distribution showed that detected ion distributions were complex for both samples (**Figure 57**).

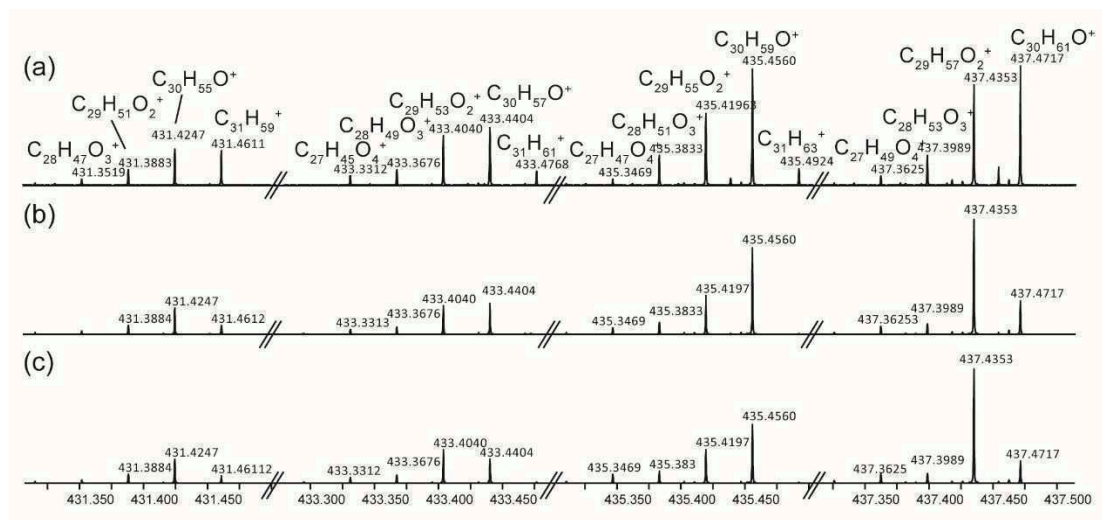


Figure 57. Distribution of even electron ions between m/z 431.25 and m/z 437.55 obtained from DP-APCI-FT-ICR analysis of **(a)** PE, **(b)** aPP and **(c)** iPP

The ultra-high resolution and the high mass accuracy of the FT-ICR technique allowed a unique elemental composition to be attributed to each ion. This approach evidenced that the different species correspond to small pyrolysis products presenting different double bonds equivalent (DBE) values (**Figure 58a**) and also different numbers of oxygen atoms (**Figure 58b**). The distribution of species with different DBE values is consistent with the original work of Lattimer that showed that species presenting different numbers of double bonds are produced during the pyrolysis process. The detected ions for PE and PP present between 0.5 and 6.5 unsaturations. Only non-integer DBE values were obtained for the detected ions which is consistent with even electron species. It should be pointed out that these ions could have in principle several origins. For instance, the ions with no oxygen atoms and 0.5 DBE can be either $[M-H]^+$ ions obtained by hydride abstraction of alkanes or $[M+H]^+$ ions obtained by the protonation of alkenes.

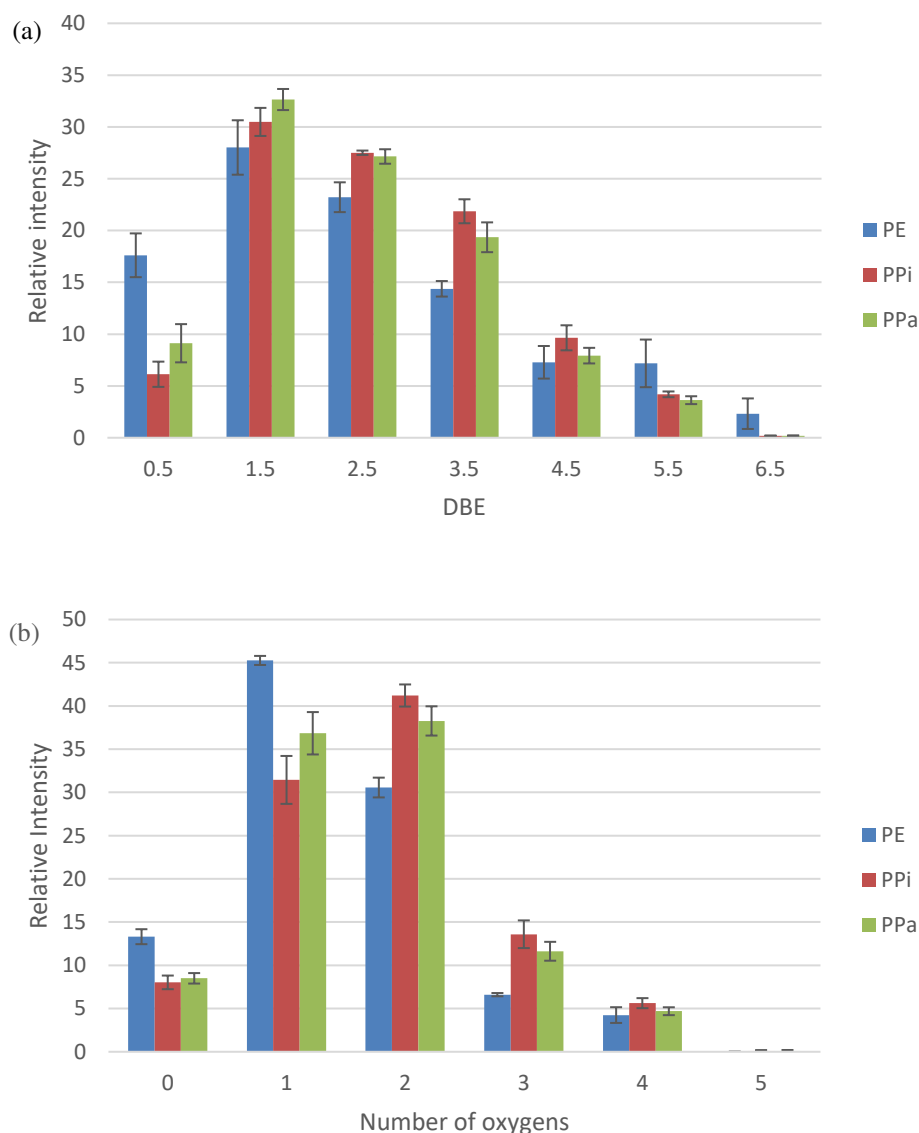


Figure 58. Relative ion intensity of different species depending on **(a)** the DBE value and **(b)** the number of oxygens for PP and PE detected by DP-APCI FT-ICR. Ion detection threshold was set to 2 %

The DBE distribution was significantly different between PE and PP. The relative abundance of species with 0.5 unsaturation was almost 18 % for PE whereas the relative abundances were almost 6% and 9 % for iPP and aPP, respectively. In addition, species with DBE values above 4.5 were produced in significant amounts for PE compared to PP. This result is in contrast to those previously obtained by Lattimer with pyrolysis-field ionization under inert atmosphere conditions in which PE yielded mainly alkenes with

small amounts of alkanes and dialkenes.²⁶⁸ This indicates that a more complex pyrolysis process takes place at atmospheric pressure in the nitrogen plasma using DP-APCI.

Both PP and PE polymers also yielded species presenting different numbers of oxygen atoms. **Figure 58b** presents the relative intensity of the detected ions as a function of the number of oxygens. For both PP and PE, species with 1 and 2 oxygen atoms were produced with the highest intensity and up to 5 oxygen atoms were attached to pyrolysis products. For both PE and PP, species with no oxygen atoms were produced with less than 15 % relative intensity. Interestingly, on average, the number of oxygens was significantly lower for PE compared to PP. When the mass spectra were analyzed in detail, this behavior is reinforced. For instance, in **Figure 57b** and **Figure 57c** at the nominal m/z 437 an ion with two oxygen atoms was mainly obtained whereas at the nominal m/z 435 an ion with only one oxygen was mainly detected. This behavior is most likely due to the tertiary carbons present in PP that can yield stable radicals which are expected to be involved in the oxygen atoms attachment. Indeed, in the case of PE, the distribution of oxygen atoms displays a continuous distribution of oxygens at each nominal m/z value.

It should be pointed out that modest but significant differences were obtained between the tactic and atactic polypropylenes. This is most likely related to differences in reactivity of the polypropylene pyrolysis products with oxygen atoms depending on their stereochemistry. The regular structure of isotactic PP will likely favor one reaction while the random structure of the atactic PP allows every possible reaction and provide different pyrolysis products with oxygen. Such small differentiation of the tactic and atactic polypropylene by pyrolysis is consistent with results described in the literature.²⁶⁹

²⁶⁸ Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**,31, 203-225.

²⁶⁹ Audisio and Bajo, *Macromol. Chem. Physic.* **1975**,176, 991-998.

The reactivity of alkyl, vinyl and allyl radicals with O₂ has been extensively investigated and, as such, the presence of various oxygenated species can therefore be expected.²⁷⁰ In the same way, the addition of a second O₂ to the peroxy radicals after an intramolecular hydrogen-transfer isomerization is possible.²⁷¹ The addition of oxygen atoms to alkanes during plasma based ionization techniques taking place at atmospheric pressure has already been observed by several groups.²⁷² It has been suggested that the formation within the plasma of reactive species such as NO⁺ and O₂⁺⁺ can be at the origin of different side reactions including hydride abstraction and oxygen addition. In particular, NO⁺ is known to yield an efficient hydride abstraction process particularly with branched alkanes.²⁷³ These species were detected by Cody using atmospheric pressure Penning ionization and a good correlation was observed between the presence of O₂⁺⁺ in the mass spectra and the formation of oxidative products from alkanes.²⁷⁴ Unfortunately, we were not able to detect such low *m/z* ions using our instruments most likely because of the low transmission efficiency of our instruments in this mass range. It should be noted that the formation of [M-H]⁺ ions from alkanes can be produced by hydrogen abstraction from other low *m/z* species such as C₂H₅⁺ that can react efficiently with alkanes.²⁷³

Concerning the structure of the oxidized species, it was proposed by Cooks that alcohols and ketones are mainly produced.²⁷⁵ The formation of ketones may explain the formation of species with significantly more unsaturations compared to what is generally obtained with pyrolysis of polyolefins.

²⁷⁰ Bozzelli and Dean, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4427-4441; Wagner et al., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1853-1868.

²⁷¹ Asatryan and Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7693-7708.

²⁷² Cody, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 1101-1107; Cody and Dane, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 329-334; Yang and Attygalle, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, 22, 1395-1402.

²⁷³ Harrison. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, **1992**.

²⁷⁴ Cody, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 1101-1107.

²⁷⁵ Wu et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, 21, 261-267.

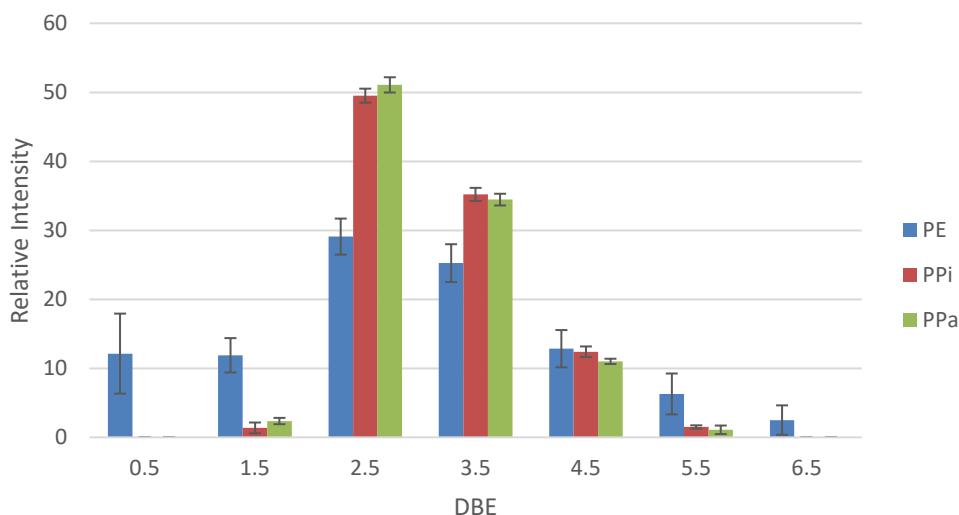


Figure 59. Relative ion intensity depending on the DBE value for the non-oxygenated species obtained for PP and PE analyzed by DP-APCI FT-ICR. Ion detection threshold was set to 2 %

In order to evidence the amount of unsaturation independently to oxidation reactions, additional plots were drawn taking into account only species containing carbon and hydrogen atoms (**Figure 59**). In the case of PP almost no ions were detected with 0.5 and 1.5 DBE values. The pyrolysis products of PP are expected to mainly yield alkenes and dialkenes molecules. This result may indicate therefore that $[M-H]^+$ ions were mainly produced here. In the case of PE, the low DBE values species are important and the ions presenting 0.5 and 2.5 DBE values would correspond to alkane and dialkene molecules. In principle dialkenes are expected to dominate from the pyrolysis of PE.²⁷⁶ Despite all the difference observed between PE and PP, it is difficult to differentiate atactic PP from the tactic PP in the histogram.

This first set of experiments (FT-ICR MS) allowed us to obtain a global view from the different species produced by atmospheric pressure pyrolysis of PP and PE. However, only molecular mass information was obtained which implies that no distinction of isomeric species was possible.

²⁷⁶ Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**,31, 203-225; Blazso et al., *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**,35, 221-235.

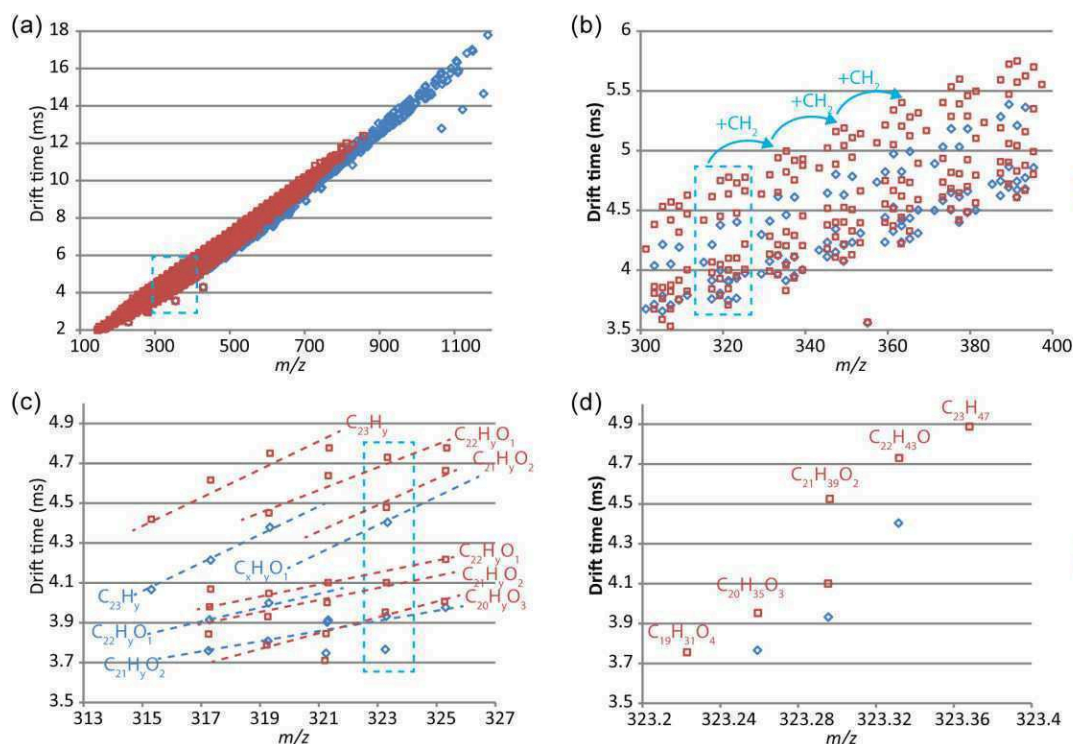


Figure 60. Drift time vs m/z plots obtained from the PP and PE sample. **(a)** m/z 200-1200 range, **(b)** m/z 300-400 range, **(c)** m/z 313-327 range and **(d)** m/z 323.2-323.4 range. The peak detection threshold was set to 100 for **(a)**, **(b)** and **(c)** and was set to 50 for **(d)**.

In a second set of experiments, the same samples were analyzed with a travelling wave ion mobility – mass spectrometer. The obtained mass spectra were very similar to those obtained with the FT-ICR MS indicating that both ion sources are operating under similar conditions (**Figure 62** in the Supporting Information). The drift time vs m/z plots are presented in **Figure 60**. The threshold for peak detection was the same for both analyses. It could be observed that PP yielded ions of relatively larger mass with ions detected up to m/z 1200 (**Figure 60a**). From the enlargement of the m/z 300 – m/z 400 range, interesting ion trends can be observed (**Figure 60b**). First, both PP and PE yielded two ion distributions detected at higher and lower drift time. This indicates the existence of two global ion conformations. As a putative explanation for the existence of these two ion series, it is possible that ions with more compact conformation are related to species more degraded on the pyrolysis cascade.

Second, on average, ions obtained from PP are more compact than those obtained from PE which is in good agreement with the ramified structure of PP.²⁷⁷ Finally, both PP and PE present repeated motifs separated by 14 m/z units in the bidimensional drift time *vs* m/z plots. One of these patterns is presented in **Figure 60c**. Several trend lines are evidenced for the analyzed polymers presenting different numbers of oxygen atoms. The drift time values and the number of oxygen atoms appeared to be strongly correlated as shown in **Figure 60d**. This is most likely due to the increase of polarity, which will yield better gas phase folding of the ions by intramolecular charge solvation.²⁷⁸ It is interesting to note that isobaric species unresolved by this instrument are evidenced by ion mobility. For instance, for PE two different ion series, $C_xH_yO_1$ and $C_xH_yO_2$, were present. The drift time difference was relatively large indicating a significant change in collision cross section. Following one of these lines from left to right, two consecutive signals correspond to the addition of two hydrogen atoms and the decrease of the DBE value by 1. As expected, non-oxygenated saturated species were only detected in the longest drift time area.²⁷⁹

²⁷⁷ Morsa et al., *Anal. Chem.* **2014**, 86, 9693-9700.

²⁷⁸ Barrere et al., *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3576-3582; Woods et al., *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2187-2195.

²⁷⁹ Woods et al., *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2187-2195.

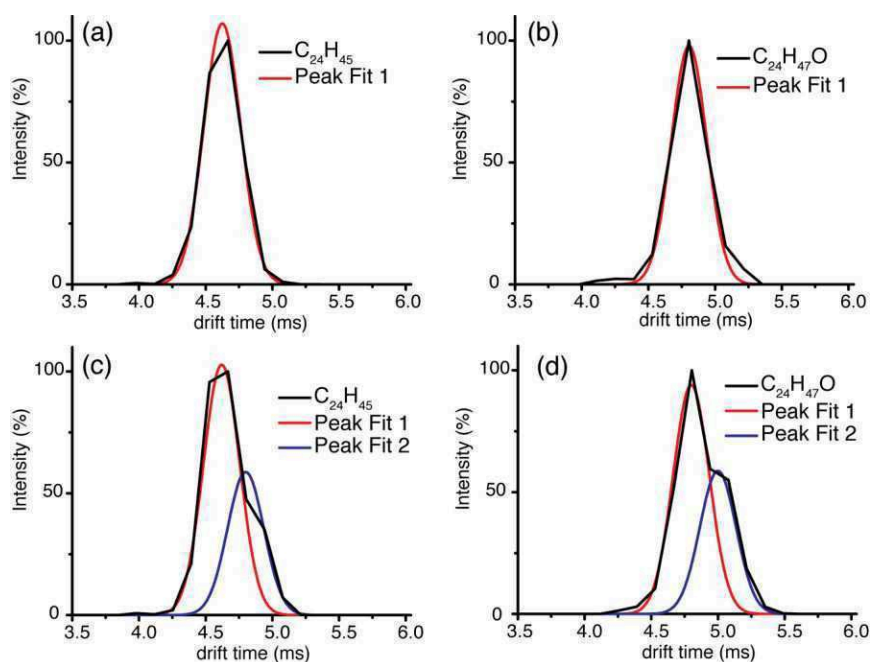


Figure 61. Ion mobility spectra extracted from the IMMS data obtained from (a) and (b) isotactic PP and (c) and (d) atactic PP. The black lines are experimental spectra extracted with a m/z width of 0.01 Da. The red and blue signals were obtained from the deconvolution of the experimental profile with a Gaussian function.

The same approach was used to compare the isotactic and atactic PP, but the bidimensional map overlay did not yield any reliable results. In order to have a better picture of the differences, ion mobility spectra were extracted for several ions. **Figure 61** presents some representative ion mobility spectra. Interestingly, in most cases the ion mobility profile obtained for the isotactic polymer yielded a single Gaussian signal whereas the atactic polymer yielded signals centered at the same drift time values but presenting a shoulder on its right indicating the presence of a isomeric species with a higher collision cross section. Although ion mobility profiles are not fully resolved, they still clearly allow polymers to be differentiated. The higher CCS distribution is highlighted through deconvolution of the ion mobility peak using Gaussian functions. It can be noted that the experimental signal presents a low number of points per peak which explains why the peak peaking algorithm failed to evidence clearly the existence of the two isomeric forms. In fact, the sampling rate of the ion mobility spectra is directly related to the acquisition speed of the time of flight analyzer.

The longer drift time signal obtained for aPP was consistent with *trans* isomers that were expected to present higher CCS than *cis* isomers.²⁸⁰

4.2.6 CONCLUSION

This work constitutes the first detailed investigation of iPP, aPP and PE by ambient conditions pyrolysis with ultra high-resolution mass spectrometry and ion mobility. In general, species with identical m/z values were detected in the three polymers but with different relative intensities. In particular, significant differences were evidenced by FT-ICR mass spectrometry concerning the number of oxygen atoms and DBE.

In addition, ion mobility – mass spectrometry brought an additional separation dimension that appeared to be particularly useful for the differentiation of these polymers. With IM, very interesting ion distributions were evidenced by the detection of several isomeric forms. In particular, PP ions were significantly more compact than those of PE which is consistent with its branched structure.

Small but significant differences in oxygen number distribution were observed between the iPP and aPP samples. Using ion mobility, most signals obtained with the aPP polymers present shoulders, which is evidence for the existence of isomeric species with higher collision cross section. This information can be of specific use in the future to compare the microstructure of these polymers.²⁸¹

4.2.7 ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the European Regional Development Fund (ERDF) N°31708, the Re´gion Normandie (Crunch Network, N°20–13), and the Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029).

²⁸⁰ Domalain et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**,24, 1437-1445.

²⁸¹ Luda and Dall'Anese, *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**,110, 35-43; Gómez-Elvira et al., *Polym. Degrad. Stabil.* **2015**,117, 46-57.

4.2.8 SUPPORTING INFORMATION

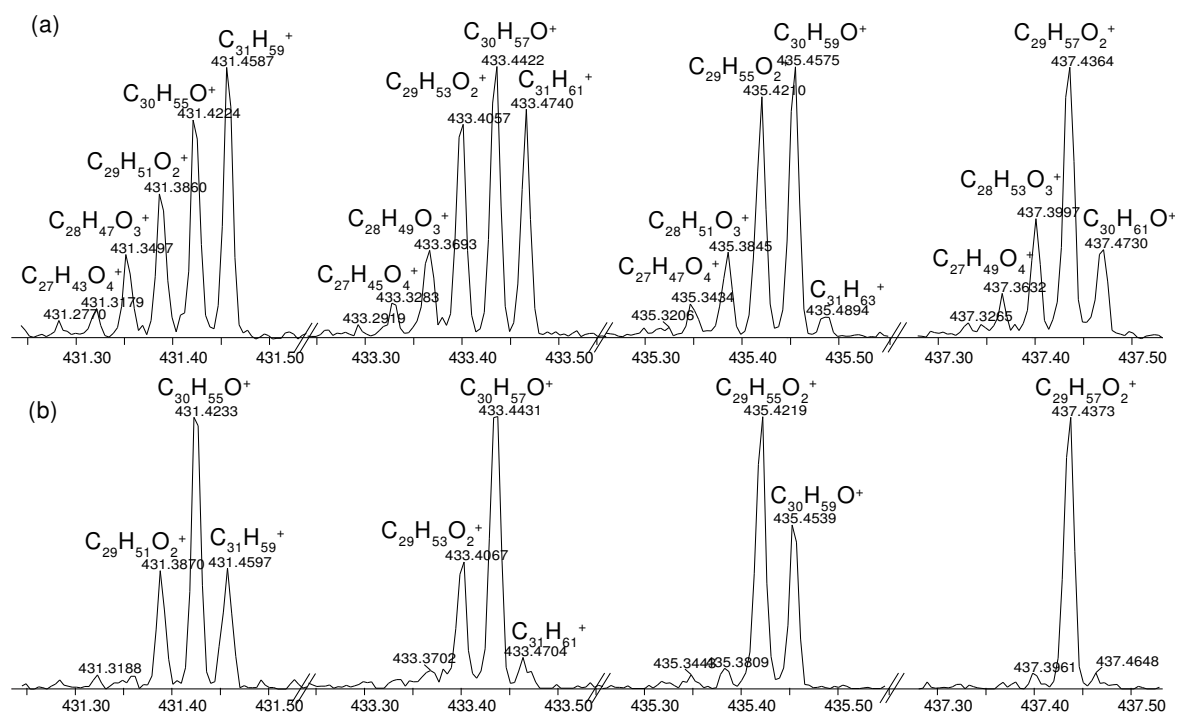


Figure 62. Distribution of even m/z ions between m/z 431.25 and m/z 437.55 obtained from ASAP-IMMS analysis of (a) PE and (b) PP

4.3 ARTICLE 4 : ATMOSPHERIC SOLID ANALYSIS PROBE MASS SPECTROMETRY VS ELECTROSPRAY TANDEM MASS SPECTROMETRY OF POLYDIMETHYLSILOXANES IN POSITIVE AND NEGATIVE IONIZATION MODES.

Thierry Fouquet^{1}, Caroline Barrère-Mangote^{2*}, Mathilde Farenc^{2,3}, Carlos Afonso³
and Pierre Giusti²*

¹ Luxembourg Institute of Science and Technology, 5, avenue des Hauts-Fourneaux, L-4362 Esch/Alzette, Luxembourg

² TOTAL Refining & Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, BP 27 F-76700 Harfleur, France.

³ Normandie Univ, COBRA, UMR6014 and FR3038, Université de Rouen ; INSA de Rouen ; CNRS, IRCOF, F- 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France

4.3.1 LETTER TO THE EDITOR

Atmospheric Solid Analysis Probe²⁸² (ASAP) has been found promising for the analysis of polymers exhibiting poor ionization efficiency with electrospray (ESI).²⁸³ Due to pyrolysis processes,²⁸⁴ polymers undergo extensive fragmentation and the resulting fragment ions are limited to the low m/z range.²⁸³ Single stage ASAP-MS would thus have some analogy with tandem mass spectrometry coupled to a soft ionization technique such as ESI. In this letter are reported the ASAP-MS analyses of symmetric polydimethylsiloxane chains (PDMS) terminated with hydroxy and ethoxy groups

²⁸² McEwen, McKay, and Larsen, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 7826-7831.

²⁸³ Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**, 84, 9349-9354.

²⁸⁴ Barrere et al., *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3576-3582.

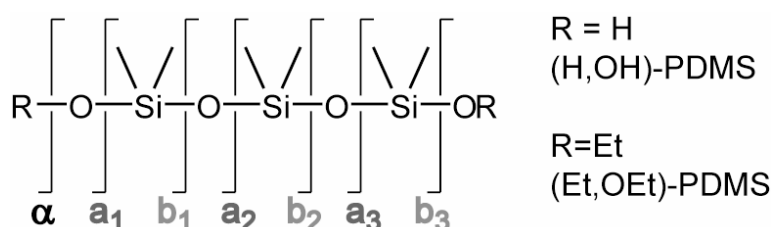
(further noted (H,OH)- and (Et,OEt)-PDMS respectively) in positive and negative ionization modes (ASAP(+/-)-MS), and the results compared to the ESI(+/-)-MS/MS spectra of ammonium adducts submitted to CID reported in a previous article.²⁸⁵ In particular, ASAP-MS analyses of (H,OH)-PDMS of high molecular weights exceeding 100,000 g mol⁻¹ and (Et,OEt)-PDMS not prone to ESI in the negative ion mode will be discussed based on the ESI data.

(H,OH)-PDMS of weight average molecular weights (M_w) 18,000 and 110,000 g mol⁻¹ were purchased from Scientific Polymer products Inc. (Ontario, NY, USA), while the three other (M_w =400-700, 4,200 and 49,000 g mol⁻¹) and (Et,OEt)-PDMS (800-900 g mol⁻¹) were from ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Germany). ASAP-MS data were acquired using a hybrid quadrupole/time-of-flight SYNAPT G2 HDMS (Waters Corp, Manchester, UK) fitted with an ASAP source conditioned 1 h at working temperature and gas flow before analysis.²⁸⁶ ASAP capillary tube was dipped in the pure polymer before its fixation to the probe holder and introduction into the ionization source (source temperature: 140°C; nitrogen flow: 1200 L h⁻¹ at 650°C; corona discharge voltage: 4 kV; sampling cone voltage: 20 V; instrument control: MassLynx 4.1). ESI-MS/MS experiments were performed using a QStar Elite hybrid quadrupole orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer from Applied Biosystems SCIEX (Concord, ON, Canada) equipped with an electrospray ionization source (capillary voltage +5500 V/-4500 V, cone voltage at +50 V/-20 V, methanolic solution of ammonium acetate (39 µg L⁻¹) and PDMS (10 µg L⁻¹) injected at a 5 µL min⁻¹ flow rate; instrument control: Analyst QS 2.0). CID experiments were conducted with nitrogen as collision gas. Collision energies mentioned for the ESI-MS/MS spectra are in the center of mass frame $E_{cm} = E_{lab} \times m_{nitrogen} / (m_{nitrogen} + m_{ion})$.

²⁸⁵ Fouquet et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2012**,26, 2057-2067.

²⁸⁶ Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 9349-9354.

According to the nomenclature defined by Wesdemiotis and co-workers for fragment ions generated during MS/MS of synthetic polymers²⁸⁷ and owing to the symmetry of the end-groups, only a_n and b_n product ions series can be expected to form from either (H,OH)- and (Et,OEt)-PDMS (**Schema 4**).



Schema 4 PDMS backbone with R (initiating) and OR (terminating) end groups and fragment ions notation. R=H: (H,OH)-PDMS. R=Et: (Et,OEt)-PDMS.

A first comparison of ESI(+/-)-MS/MS and ASAP(+/-)-MS spectra has been conducted for the low molecular weight (H,OH)-PDMS ($M_w=400-700 \text{ g mol}^{-1}$), a versatile reference compound successfully mass analyzed regardless of the ionization source and polarity. The ESI(+)-MS/MS spectrum of a 11-mer (H,OH)-PDMS ammonium adduct at m/z 850.2511 is depicted in **Figure 63a**. The main product ions are detected at m/z 223.0636, m/z 297.0826, m/z 371.1012, m/z 445.1203, m/z 519.1399, m/z 593.1545 and belong to the b_n^+ series ($\text{H}(\text{OSiC}_2\text{H}_5)_n^+$, $n=3-8$, **Table 4a** in the Supporting Information), formed after the precursor ion has eliminated ammonia and a silanol neutral.²⁸⁸ This b_n^+ series still contains one hydroxy termination, a secondary reaction is then observed involving the release of a methane molecule by the transfer of the acidic hydrogen from the remaining OH end-group to one of the methyl substituents, leading to a cyclic fragment ion series noted b_n^{*+} in **Figure 63a** and detected at m/z 281.0498, m/z 355.0702, m/z 429.0886, m/z 503.1084 and m/z 577.1268 (**Table 4a**).²⁸⁸ Generic structures of b_n^+ and b_n^{*+} product ions are depicted in the inset in **Figure 63b**. ASAP(+) ionization produces MS spectrum from the whole polymeric distribution highly similar

²⁸⁷ Wesdemiotis et al., *Mass Spectrom. Rev.* **2011**,30, 523-559.

²⁸⁸ Fouquet et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2012**,26, 2057-2067.

to the ESI(+)-MS/MS spectrum recorded for a given oligomer, with extensive fragmentation of the polymeric backbone following the MS/MS rules defined above and leading to the detection of the b_n^+ and b_n^{*+} product ion series (**Figure 63b & Table 4b**). The direct methane loss from b_n^+ to yield b_n^{*+} remains a possible fragmentation route as evidenced by ASAP(+)-MS/MS experiments (data not shown). However, PDMS chains are well-known to undergo unzipping under pyrolysis with the production of truncated PDMS chains and cyclic D_n species with $n > 3$ ²⁸⁹ through intramolecular translocations of Si-O bonds.²⁹⁰ Either in Py-EI-MS or ASAP-MS, the latter D_n further undergo ionization (producing D_n^{+*}) and consecutive loss of a $CH_3\cdot$ radical moiety to yield typical product ions at m/z 207.0329 (from D_3), m/z 281.0493 (from D_4), m/z 355.0674 (from D_5), and so on,²⁹¹ that is the b_n^{*+} series. In other words, if a methane loss from the b_n^+ series accounts for the production of the b_n^{*+} fragment ions in both ESI(+) and ASAP(+), a direct pyrolysis route could also be invoked in the sole case of ASAP(+).

²⁸⁹ Radhakrishnan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 441-450; Sithole and Watanabe, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, 103, 8-16.

²⁹⁰ Wesdemiotis et al., *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, 30, 523-559.

²⁹¹ Ballistreri et al., *Macromolecules* **1984**, 17, 1312-1315.

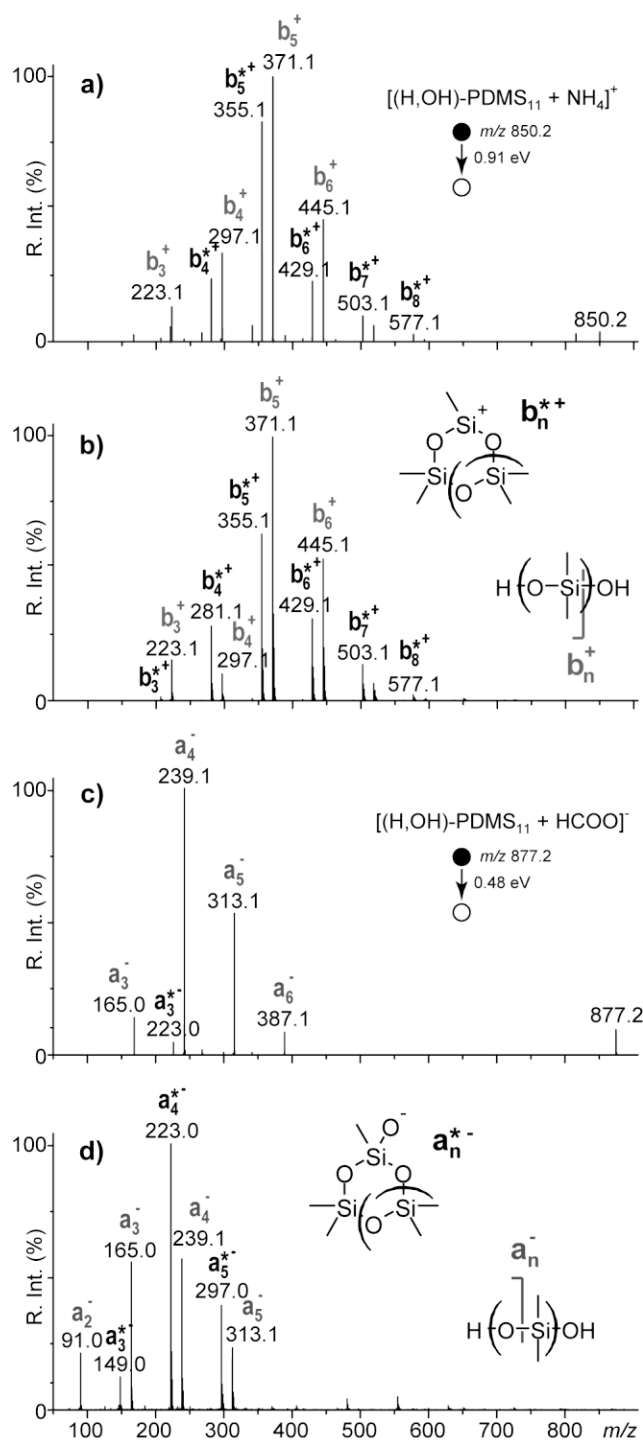


Figure 63: **a)** ESI(+)-MS/MS spectrum of (H,OH) -PDMS 11-mer ammonium adduct at m/z 850 recorded at a 0.91 eV collision energy and **b)** ASAP(+)-MS spectrum of the whole (H,OH) -PDMS sample. **c)** ESI(-)-MS/MS spectrum of the (H,OH) -PDMS 11-mer formate adduct at m/z 877 recorded at a 0.48 eV collision energy and **d)** ASAP(-)-MS spectrum of the whole (H,OH) -PDMS sample. Nomenclature schemes for the product ions produced in positive and negative modes are depicted in insets in **b)** and **d)**.

In the *negative* ionization mode, (H,OH) -PDMS oligomers are readily electrosprayed as formate adducts and further activated by CID. In Figure 63c is depicted the ESI(-)-

MS/MS spectrum of the 11-mer formate adduct at m/z 877.2155, exhibiting the a_n^- product ion series $(H(OSiC_2H_6)_nO)^-$, $n=3-6$) respectively detected at m/z 165.0428, m/z 239.0610, m/z 313.0785 and m/z 387.1000 (**Table 4c**). In contrast to the positive ionization mode, the secondary methane expulsion is found to poorly compete in terms of relative abundance, with only one a_3^{*-} ion at m/z 223.0304 detected with satisfactory intensity (**Figure 63c**). This latter point offers a striking difference with the ASAP(-)-MS spectrum of (H,OH)-PDMS depicted in **Figure 63d**. If the a_n^- ion series ($n=2-5$) is detected according to the fragmentation rules defined from ESI(-), the secondary methane release is far more dominant, as highlighted by the relative intensities of a_n^{*-} congeners at m/z 149.0095, m/z 223.0278 and m/z 297.0460 ($n=3-5$, **Table 4d**). Based on the previous assumption made in the positive ion mode but with more confidence due to this relative abundance issue, a direct production of cyclic a_n^{*-} ions from (H,OH)-PDMS oligomers through pyrolysis should be considered, the D_n cycles being produced independently of the ionization polarity. One could then hypothesize a subsequent substitution process taking place during ionization which would account for the over-detection of the smallest a_n^{*-} ions as compared to ESI(-)-MS/MS: $D_n + O_2^{\bullet-} \rightarrow (D_n-CH_3+O)^- + CH_3O^{\bullet}$ (where $(D_n-CH_3+O)^-$ is formally equivalent to a a_n^{*-} congener). Such a pathway has been proposed by Robb *et al.* as one of the ionization mechanism taking place in APPI(-) of halogenated compounds.²⁹² Direct production of b_n^{*+} and a_n^{*-} product ions from the (H,OH)-PDMS oligomers is further highlighted by the mass analysis of samples of higher degree of polymerization. If multi-charging allows high molecular weight polymers to be detected in the low m/z range of ESI-MS spectra, the interpretation of the ESI-MS/MS spectra could become complex and time consuming.²⁹³ Circumventing this limitation by inducing a severe fragmentation of the polymeric backbone, ASAP is expected to provide useful mass spectra in the low m/z range even from high molecular weight polymers. ASAP(+/-)-MS spectra of four (H,OH)-PDMS of

²⁹² Robb and Blades, *Anal. Chim. Acta* **2008**, 627, 34-49.

²⁹³ Fouquet et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 1123-1129.

increasing molecular weight are depicted in **Figure 64a-d** and **Figure 64e-h** respectively, with $M_w=4,200$ (**Figure 64a&e**), 18,000 (**Figure 64b&f**), 49,000 (**Figure 64c&g**) and 110,000 g mol⁻¹ (**Figure 64d&h**). Regardless of the polarity, spectra appear very simple and still exhibit two sets of b_n^+ & b_n^{*+} and a_n^- & a_n^{*-} product ion series defined earlier. However, the relative abundance of the b_n^{*+}/a_n^{*-} congeners drastically increases with M_w of polymers while the b_n^+/a_n^- product ions are less and less detected (**Figure 64**). The direct production of b_n^{*+}/a_n^{*-} congeners from the pyrolysis of the PDMS chain and ionization of the so-produced D_n cycles formulated above nicely accounts for their predominance in the ASAP mass spectra. Such pyrolysis processes are indeed expected to be more and more probable as the degree of polymerization increases and would eventually occur at several points of the skeleton at the same time for a sufficiently long chain, overpopulating the signals of the b_n^{*+}/a_n^{*-} fragment ions. This increasing production further overwhelms the decreasing probability to yield the b_n^+/a_n^- fragment ions carrying a pristine end-group, in accordance with the diminishing influence of the end-groups on any property for polymers of increasing degree of polymerization. A correlation between the molecular weight of the polymeric sample and these ratios of end-group related fragments (b_n^+ and a_n^-) and backbone fragments (b_n^{*+} a_n^{*-}) is currently under study and will constitute the topic of a forthcoming article. Accurate mass measurements of ions detected in **Figure 64** are listed in **Table 5** in the Supporting Information.

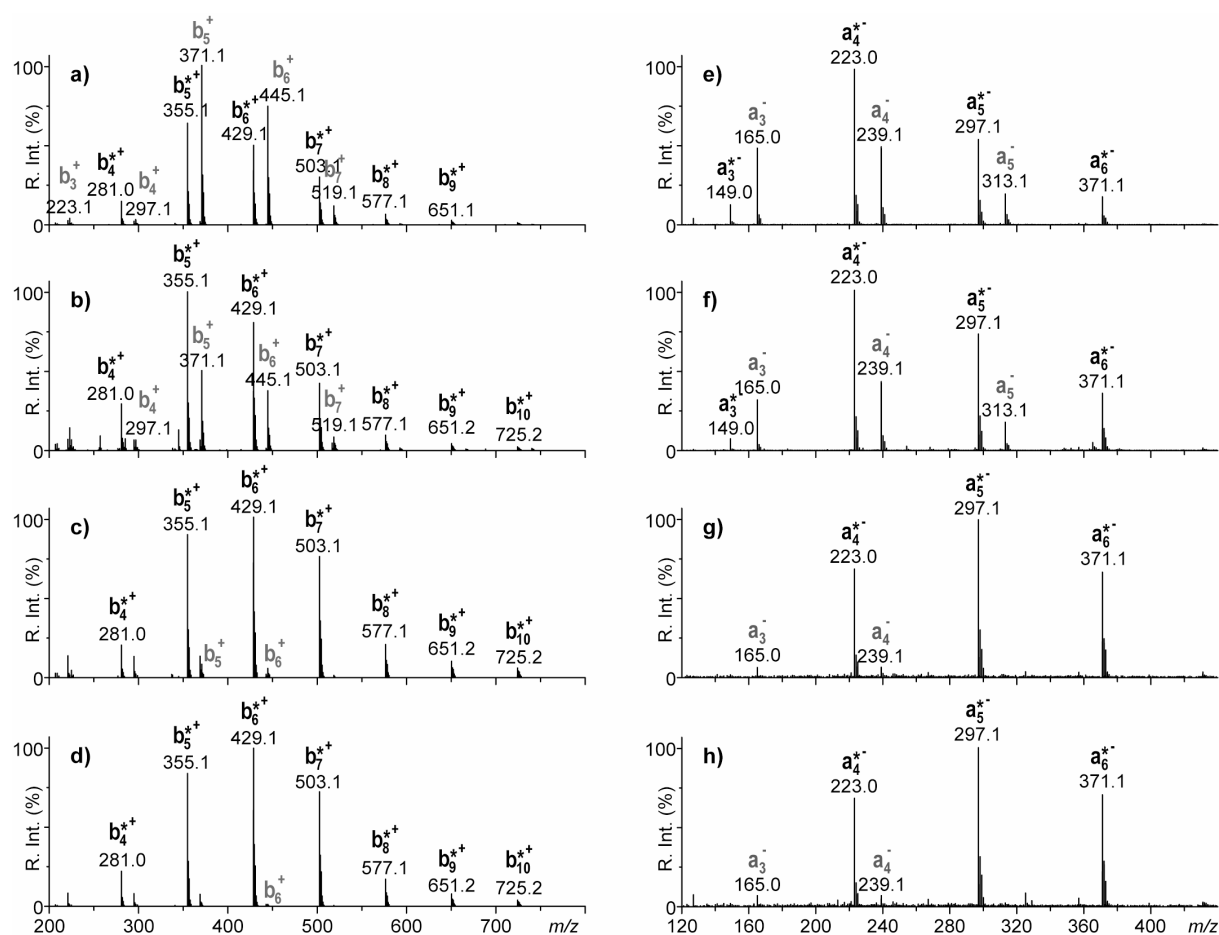


Figure 64: ASAP(+)-MS spectra of four (H,OH)-PDMS of increasing M_w : **a)** $M_w=4,200$, **b)** $M_w=18,000$, **c)** $M_w=49,000$ and **d)** $M_w=110,000$ g mol⁻¹. **(e-h)** ASAP(-)-MS spectra of the same four (H,OH)-PDMS.

The usefulness of ASAP as an ionization technique of its own for the analysis of polymers could further be illustrated with another PDMS structure bearing ethoxy as end-groups in lieu of the hydroxy functions, which cannot be ionized by electrospray in the negative mode. In **Figure 65a** is depicted the ESI(+)-MS/MS spectrum of a 15-mer ammonium adduct from (Et,OEt)-PDMS at m/z 1202.3889 while the ASAP(+) mass spectrum of the whole sample is depicted in **Figure 65b**. As indicated in a previous article,²⁹⁴ MS/MS spectra of [(Et,OEt)-PDMS + NH₄]⁺ congeners are always dominated by a major b_3^+ product ion at m/z 251.0940, the members of this b_i^+ series further eliminating ethylene according to a 1,3-proton transfer from the ethyl group to the oxygen atom of the first repeating unit to produce a newly formed *hydroxy* termination. Only the smallest

²⁹⁴ Fouquet et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2012**,26, 2057-2067.

congeners of the resulting product ion series noted $b_n'^+$ are detected with satisfactory abundance ($n < 6$, **Figure 65a**). This secondary product ion series eventually eliminates a methane molecule leading to a tertiary fragment ion series noted as b_n^{*+} in **Figure 65a** and detected at m/z 207.0314, m/z 281.0511, m/z 355.0691, m/z 429.0879 and m/z 503.1055 ($n=3-7$, **Table 6a** in the Supporting Information). Following the trend found for (H,OH)-PDMS in the positive mode, the ASAP(+)-MS spectrum of the whole (Et,OEt)-PDMS distribution is highly similar to the ESI(+)-MS/MS pattern, the same product ion series being detected with similar relative abundances (**Figure 65b** & **Table 6b**).

ESI(-) appeared unable to promote the ionization of (Et,OEt)-PDMS, probably due to the absence of acidic end-groups, and the negative partial charge of the methyl groups linked to the silicon atoms²⁹⁵ whose associated steric hindrance prevent efficient interaction of any anion with Si despite its positive partial charge. On the contrary, ASAP allows a satisfactory mass spectrum of (Et,OEt)-PDMS to be recorded in the negative ion mode (**Figure 65c**) and its fragmentation routes to be properly established. With no acidic hydrogens to be removed by deprotonation during the ionization process, it is probable that the PDMS chain undergoes dissociative electron capture according to the following scheme: $\text{Et-O-Si(Me)}_2\text{-O-Si(Me)}_2\text{-OEt} + e^- \rightarrow \text{Et-O-Si(Me)}_2\text{-O}^- + \cdot\text{Si(Me)}_2\text{-OEt}$. The so-formed anionic fragment belongs to the a_n^- series whose generic structure is depicted in the inset of **Figure 65c**. Echoing the positive ion mode, the a_3^- product ion at m/z 267.0899 dominates the ASAP(-)-MS spectrum while several congeners are slightly seen with $n=2-5$. Similar secondary and tertiary product ions as those found in ESI(+)-MS/MS and ASAP(+)-MS are finally observed with limited relative intensities. The release of an ethylene moiety from the a_n^- main series accounts for a secondary series noted $a_n'^-$ (at m/z 91.0204, m/z 165.0426, m/z 239.0633 and m/z 313.0778, **Table 6c**).

²⁹⁵ Fouquet et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 1123-1129.

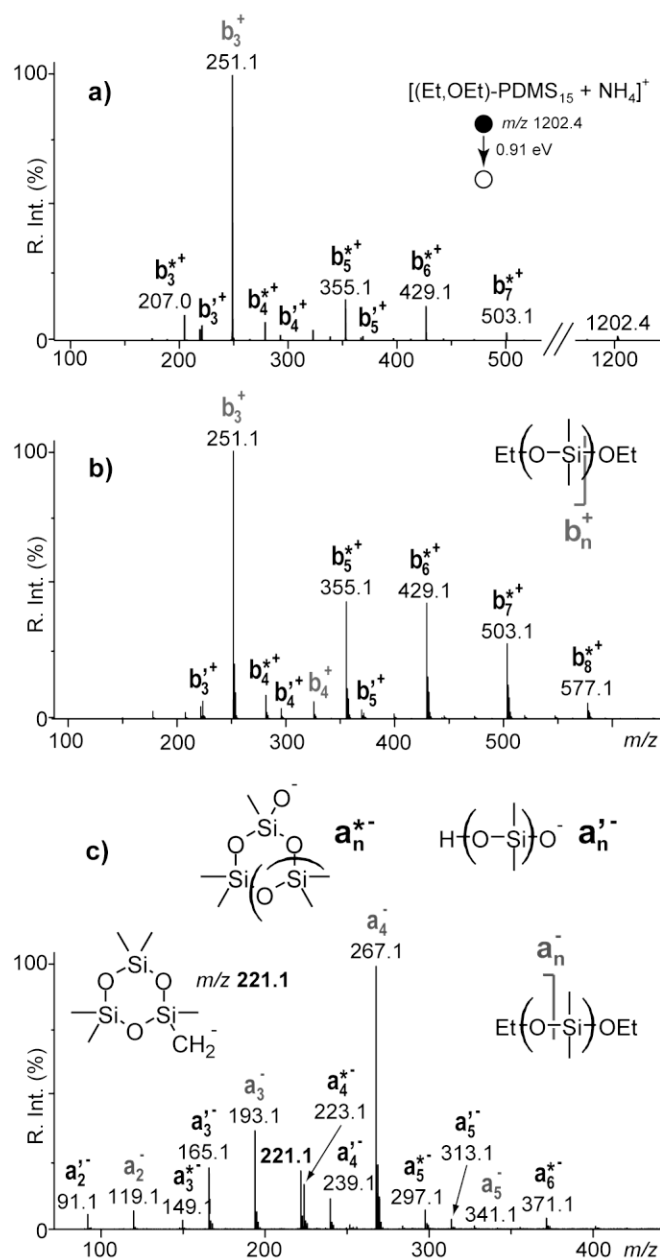


Figure 65 a) ESI(+)-MS/MS spectrum of the (Et,OEt) -PDMS 15-mer ammonium adduct at m/z 1202 recorded at a 0.91 eV collision energy. ASAP-MS spectra of (Et,OEt) -PDMS recorded **b)** in the positive ion mode and **c)** in the negative ion mode. Nomenclature schemes for the product ions produced in negative and positive modes are depicted in insets in **b)** and **c)**.

This hydroxy-ended secondary ion series further eliminates a methane neutral to produce the tertiary ion series at m/z 149.0074, m/z 223.0284, m/z 297.0463 and m/z 371.0681, indicated by a_n^{*-} and listed in **Table 6**. Structures of these secondary and tertiary fragment ion series are depicted in insets in **Figure 65c**. It is worth mentioning the later a_n^{*-} could also be directly produced upon the pyrolysis of the pristine ethoxy-

terminated oligomers as detailed above for (H,OH)-PDMS. A mention should finally be given about a particular ion accurately mass measured at m/z 221.0497 (indicated in bold on **Figure 65c**, $C_6H_{17}O_3Si_3^-$, +2.7 ppm) not to be confused with m/z 221.0844 ($C_7H_{21}O_2Si_3^+$) found in the MS/MS of trimethylsiloxy-ended PDMS,²⁹⁶ Py-EI-MS²⁹⁷ and ASAP-MS (**Table 6**) of several PDMS in the positive ion mode. Based on the CID behavior of silicon-containing anions,²⁹⁸ its origin has been speculated as follows: rather than a methane loss from $a_3'^-$ at m/z 239, a *water* loss implying the OH termination and a hydrogen from one of the methyl substituents could be proposed, leading to a product ion exhibiting a favorable 6-membered ring structure²⁹⁹ with a negatively charge CH_2^- substituent (its structure is depicted in inset in **Figure 65c**).

ASAP definitely constitutes a complementary ionization source to ESI for the analysis of polydimethylsiloxanes and provides a satisfactory fingerprint of the polymer thanks to the pyrolysis process allowing both high molecular weight polymers to be mass analyzed (illustrated with (H,OH)-PDMS) and non-acidic ethoxy-ended PDMS to be ionized in the negative ion mode and its MS/MS-like spectrum to be recorded. ESI(+/-)-MS/MS of PDMS oligomers ammonium adducts (*i.e.* indirectly protonated) or formate (*i.e.* indirectly deprotonated) recorded upon CID and ASAP(+/-)-MS of the whole PDMS distributions have been found to produce similar spectra in terms of product ion series regardless of the polarity. However, the origin of some product ions is strongly suspected to differ – from a secondary dissociation process of a primary series to a direct production from pristine oligomers. Based on the fragmentation rules derived from ESI-MS/MS, ASAP-MS will be of high interest to assess the presence of PDMS in complex samples such as insoluble plasma polymers, processed silicones or high molecular weight PDMS of industrial relevance, especially considering its coupling with ion mobility-mass spectrometry.

²⁹⁶ Fouquet et al., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**,22, 649-658.

²⁹⁷ Ballistreri, Garozzo, and Montaudo, *Macromolecules* **1984**,17, 1312-1315.

²⁹⁸ DePuy et al., *Acc. Chem. Res.* **1987**,20, 127-133.

²⁹⁹ Fouquet, Humbel, and Charles, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**,22, 649-658.

4.3.2 ACKNOWLEDGEMENTS

T. Fouquet gives warm thanks to L. Charles and acknowledges support from Spectropôle, the Analytical Facility of Aix-Marseille University, by allowing a special access to the ESI instruments purchased with European funding (FEDER OBJ2142-3341). The authors finally thank the Region Haute-Normandie, the Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029) and the European Regional Development Fund (ERDF 31708) for financial support.

4.3.3 SUPPORTING INFORMATION

A brief digression about the mass measurements in the ASAP-MS spectra and the associated errors:

The Synapt G2 HDMS have been operated in the “V resolution” mode corresponding to a satisfactory compromise between sensibility and resolution/mass accuracy, around 20,000 at m/z 956.

However, the accurate mass measurement could be slightly biased using the ASAP probe for two reasons: (i) this is a direct probe that (ii) do not allowed the lock mass system to be used.

(i) The sample is directly deposited on a capillary tube and introduced in the ionization source. In these conditions, it is very difficult to control the sample quantity introduced into the source, and avoid saturation of the detector. It is also difficult to choose an area of the TIC to sum spectra and obtain relative intensity leading to accurate mass measurements for all ions (sufficient intensity but no saturation). For example in Fig. S1b&c, variations of the mass measurements (and their associated errors) are highlighted between spectra collected from the area 1 (top of the peak) and 2 (tail of the peak) of the TICC recorded from the ASAP-MS analysis of a OH-PDMS 4,200 g/mol.

(ii) Owing to the strong dependence of ASAP on the ion source atmosphere, the use of the lock mass system (using a ESI ion source) is not convenient. Background [M-

$\text{H}]^+$ ion from triphenylphosphine at m/z 277.0777 in the positive ion mode and $[\text{M}-\text{H}]^-$ ion from palmitic acid at m/z 255.2330 in the negative ion mode could nevertheless be used as reference ion for accurate mass measurement. Such a unique reference ion with a given intensity cannot ensure the proper recalibration of the mass spectrum over the whole mass range, especially for ions straying from the internal reference and of lower intensity (at least in the ± 1 ppm range claimed by the manufacturer). In **Figure 63d&e**, using centroid values and the unique internal reference, errors are nevertheless in a ± 5 ppm range, limited enough for confident assignments.

It is worth mentioning no quasi-isobaric species were found in ASAP-MS spectra, neither as well-resolved peaks nor shouldering of a main peak and could thus not account for errors in the mass measurements.

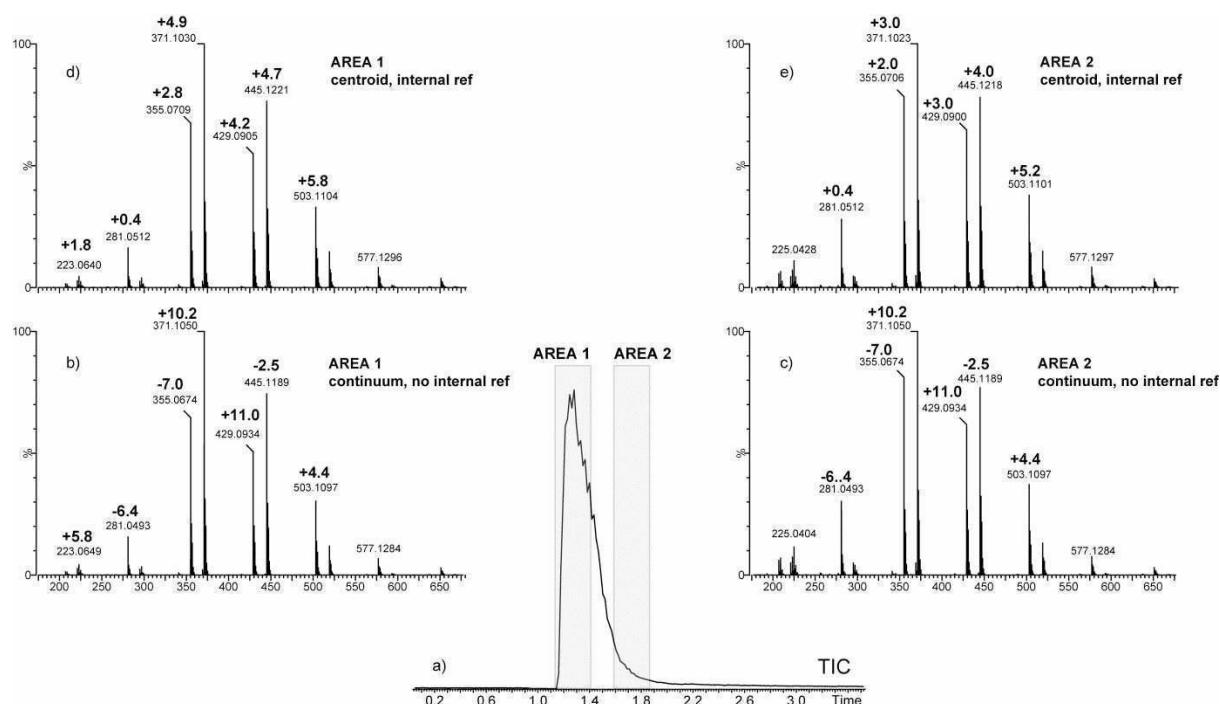


Figure 66 **a)** TIC recorded from the ASAP-MS analysis of a (H,OH)-PDMS 4,200 g mol⁻¹ and **b-e)** the associated mass spectra collected at the peak maximum (area 1) and from the tail (area 2) of the TIC. Mass measurements and related errors are reported using the continuum peaks and no internal reference (**b&c**) or centroid peaks and internal reference (**d&e**) for each area.

Table 4 Accurate mass measurements of **a)** product ions formed upon CID of (H,OH)-PDMS₁₁ ammonium adduct at *m/z* 850.2 (**Figure 63a**), **b)** ions detected in the ASAP(+)-MS spectrum of (H,OH)-PDMS (**Figure 63b**), **c)** product ions formed upon CID of (H,OH)-PDMS₁₁ formate adduct at *m/z* 877.2 (**Figure 63c**) and **d)** ions detected in the ASAP(-)-MS spectrum of (H,OH)-PDMS (**Figure 63d**). I.S: Internal Standard. TMS: Tetramethylsilane.

Spectrum	Elemental composition	(<i>m/z</i>) _{theo}	(<i>m/z</i>) _{exp}	Error (ppm)	Assignment
a	C ₂₂ H ₇₂ NO ₁₂ Si ₁₁ ⁺	850.2511	-	IS	[(H,OH)-PDMS ₁₁ + NH ₄] ⁺
	C ₂₂ H ₆₇ O ₁₁ Si ₁₁ ⁺	815.2140	815.2175	+ 4.3	b ₁₁ ⁺ = [M-NH ₃ -H ₂ O] ⁺
	C ₁₆ H ₄₉ O ₈ Si ₈ ⁺	593.1576	593.1545	- 5.2	b ₈ ⁺
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	577.1268	+ 0.9	b ₈ ⁺ * = b ₈ ⁺ - CH ₄
	C ₁₄ H ₄₃ O ₇ Si ₇ ⁺	519.1388	519.1399	+ 2.1	b ₇ ⁺
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	503.1084	+ 1.8	b ₇ ⁺ * = b ₇ ⁺ - CH ₄
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	445.1203	+ 0.7	b ₆ ⁺
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	429.0886	- 0.2	b ₆ ⁺ * = b ₆ ⁺ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₇ Si ₆ ⁺	415.0367	415.0412	+ 10.8	b ₇ ⁺ - CH ₄ - TMS
	C ₁₀ H ₃₁ O ₅ Si ₅ ⁺	371.1012	371.1012	+ 0.0	b ₅ ⁺
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	355.0702	+0.8	b ₅ ⁺ * = b ₅ ⁺ - CH ₄
	C ₇ H ₂₁ O ₆ Si ₅ ⁺	341.0179	341.0178	- 0.3	b ₆ ⁺ - CH ₄ - TMS
	C ₈ H ₂₅ O ₄ Si ₄ ⁺	297.0824	297.0826	+ 0.7	b ₄ ⁺
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.105	+ 6.1	
	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄ ⁺	281.0511	281.0498	- 4.6	b ₄ ⁺ * = b ₄ ⁺ - CH ₄
	C ₅ H ₁₅ O ₅ Si ₄ ⁺	266.9991	266.9954	- 13.9	b ₅ ⁺ - CH ₄ - TMS
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	223.0636	223.0636	+ 0.0	b ₃ ⁺
	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.086	+ 7.3	
b	C ₅ H ₁₅ O ₃ Si ₃ ⁺	207.0320	207.0322	+1.0	b ₃ ⁺ * = b ₃ ⁺ - CH ₄
	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.0846	+0.9	
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	223.0636	223.0642	+2.7	b ₃ ⁺
	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄ ⁺	281.0511	281.0519	+2.8	b ₄ ⁺ * = b ₄ ⁺ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.1039	+2.4	
	C ₈ H ₂₅ O ₄ Si ₄ ⁺	297.0824	297.0836	+4.0	b ₄ ⁺
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	355.0715	+4.5	b ₅ ⁺ * = b ₅ ⁺ - CH ₄
	C ₁₀ H ₃₁ O ₅ Si ₅ ⁺	371.1012	371.1035	+6.2	b ₅ ⁺
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	429.0913	+6.1	b ₆ ⁺ * = b ₆ ⁺ - CH ₄
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	445.1229	+6.5	b ₆ ⁺
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	503.1113	+7.6	b ₇ ⁺ * = b ₇ ⁺ - CH ₄
	C ₁₄ H ₄₃ O ₇ Si ₇ ⁺	519.1388	519.1426	+7.3	b ₇ ⁺
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	577.1302	+6.8	b ₈ ⁺ * = b ₈ ⁺ - CH ₄
	C ₁₆ H ₄₉ O ₈ Si ₈ ⁺	593.1576	593.1619	+7.2	b ₈ ⁺
c	C ₂₃ H ₆₉ O ₁₄ Si ₁₁ ⁻	877.2155	-	IS	[(H,OH)-PDMS ₁₁ + HCOO] ⁻
	C ₁₀ H ₃₁ O ₆ Si ₅ ⁻	387.0972	387.1000	+ 7.2	a ₆ ⁻
	C ₈ H ₂₅ O ₅ Si ₄ ⁻	313.0785	313.0785	+ 0.0	a ₅ ⁻
	C ₆ H ₁₉ O ₄ Si ₃ ⁻	239.0597	239.0610	+ 5.4	a ₄ ⁻
	C ₅ H ₁₅ O ₄ Si ₃ ⁻	223.0284	223.0304	+ 9.0	a ₄ ⁻ * = a ₄ ⁻ - CH ₄
	C ₄ H ₁₃ O ₃ Si ₂ ⁻	165.0409	165.0428	+ 11.5	a ₃ ⁻
d	C ₃ H ₉ O ₃ Si ₂ ⁻	149.0096	149.0095	- 0.7	a ₃ ⁻ * = a ₃ ⁻ - CH ₄
	C ₄ H ₁₃ O ₃ Si ₂ ⁻	165.0409	165.0401	- 4.8	a ₃ ⁻
	C ₅ H ₁₅ O ₄ Si ₃ ⁻	223.0284	223.0278	- 2.7	a ₄ ⁻ * = a ₄ ⁻ - CH ₄
	C ₆ H ₁₉ O ₄ Si ₃ ⁻	239.0597	239.0593	- 1.7	a ₄ ⁻
	C ₇ H ₂₁ O ₅ Si ₄ ⁻	297.0472	297.0460	- 4.0	a ₅ ⁻ * = a ₅ ⁻ - CH ₄
	C ₈ H ₂₅ O ₅ Si ₄ ⁻	313.0785	313.0783	- 0.6	a ₅ ⁻
	C ₉ H ₂₇ O ₆ Si ₅ ⁻	371.0659	371.0654	- 1.3	a ₆ ⁻ * = a ₆ ⁻ - CH ₄

Table 5 Accurate mass measurements of ions detected in **a-d**) the ASAP(+)-MS spectra of (H,OH)-PDMS of 4,200, 18,000, 49,000 and 110,000 g mol⁻¹ (**Figure 64a-d**) and **e-h**) the ASAP(-)-MS spectra of the same (H,OH)-PDMS of increasing molecular weights (**Figure 64e-h**).

Spectrum	Elemental composition	(m/z) _{theo}	(m/z) _{exp}	Error (ppm)	Assignment
a	C ₅ H ₁₅ O ₃ Si ₃ ⁺	207.0320	207.0322	+1.0	b ₃ ⁺⁺ = b ₃ ⁺ - CH ₄
	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.0845	+0.5	-
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	223.0636	223.0641	+2.2	b ₃ ⁺
	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄ ⁺	281.0511	281.0515	+1.4	b ₄ ⁺⁺ = b ₄ ⁺ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.1041	+3.0	-
	C ₈ H ₂₅ O ₄ Si ₄ ⁺	297.0824	297.0847	+7.7	b ₄ ⁺
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	355.0712	+3.7	b ₅ ⁺⁺ = b ₅ ⁺ - CH ₄
	C ₁₀ H ₃₁ O ₅ Si ₅ ⁺	371.1012	371.1034	+5.9	b ₅ ⁺
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	429.0909	+5.1	b ₆ ⁺⁺ = b ₆ ⁺ - CH ₄
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	445.1225	+5.6	b ₆ ⁺
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	503.1108	+6.6	b ₇ ⁺⁺ = b ₇ ⁺ - CH ₄
	C ₁₄ H ₄₃ O ₇ Si ₇ ⁺	519.1388	519.1422	+6.5	b ₇ ⁺
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	577.1300	+6.4	b ₈ ⁺⁺ = b ₈ ⁺ - CH ₄
	C ₁₆ H ₄₉ O ₈ Si ₈ ⁺	593.1576	593.1614	+6.4	b ₈ ⁺
	C ₁₇ H ₅₁ O ₉ Si ₉ ⁺	651.1451	651.1489	+5.8	b ₉ ⁺⁺ = b ₉ ⁺ - CH ₄
	C ₁₈ H ₅₅ O ₉ Si ₉ ⁺	667.1764	667.1808	+6.6	b ₉ ⁺
	C ₁₉ H ₅₇ O ₁₀ Si ₁₀ ⁺	725.1639	725.1687	+6.6	b ₁₀ ⁺⁺ = b ₁₀ ⁺ - CH ₄
	C ₂₀ H ₆₁ O ₁₀ Si ₁₀ ⁺	741.1963	741.2015	+7.0	b ₁₀ ⁺
	C ₂₁ H ₆₃ O ₁₁ Si ₁₁ ⁺	799.1838	799.1883	+5.6	b ₁₁ ⁺⁺ = b ₁₁ ⁺ - CH ₄
b	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.0842	-0.9	-
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	223.0636	223.0646	+4.5	b ₃ ⁺
	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄ ⁺	281.0511	281.0523	+4.3	b ₄ ⁺⁺ = b ₄ ⁺ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.1037	+1.7	-
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	-	-	b ₅ ⁺⁺ = b ₅ ⁺ - CH ₄
	C ₁₀ H ₃₁ O ₅ Si ₅ ⁺	371.1012	355.0710	+3.1	b ₅ ⁺
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	371.1024	+3.2	b ₆ ⁺⁺ = b ₆ ⁺ - CH ₄
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	429.0895	+1.9	b ₆ ⁺
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	445.1213	+2.9	b ₇ ⁺⁺ = b ₇ ⁺ - CH ₄
	C ₁₄ H ₄₃ O ₇ Si ₇ ⁺	519.1388	503.1087	+2.4	b ₇ ⁺
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	519.1407	+3.7	b ₈ ⁺⁺ = b ₈ ⁺ - CH ₄
	C ₁₆ H ₄₉ O ₈ Si ₈ ⁺	593.1576	577.1280	+2.9	b ₈ ⁺
	C ₁₇ H ₅₁ O ₉ Si ₉ ⁺	651.1451	593.1590	+2.4	b ₉ ⁺⁺ = b ₉ ⁺ - CH ₄
	C ₁₈ H ₅₅ O ₉ Si ₉ ⁺	667.1764	651.1467	+2.5	b ₉ ⁺
	C ₁₉ H ₅₇ O ₁₀ Si ₁₀ ⁺	725.1639	667.1774	+1.5	b ₁₀ ⁺⁺ = b ₁₀ ⁺ - CH ₄
	C ₂₀ H ₆₁ O ₁₀ Si ₁₀ ⁺	741.1963	725.1637	-0.3	b ₁₀ ⁺
	C ₂₁ H ₆₃ O ₁₁ Si ₁₁ ⁺	799.1838	799.1844	+0.5	b ₁₁ ⁺⁺ = b ₁₁ ⁺ - CH ₄
c	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.0841	-1.4	-
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	223.0636	-	-	b ₃ ⁺
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	281.0511	281.0509	-0.7	b ₄ ⁺⁺ = b ₄ ⁺ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.1033	+0.3	-
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	355.0703	+1.1	b ₅ ⁺⁺ = b ₅ ⁺ - CH ₄
	C ₁₁ H ₃₃ O ₄ Si ₅ ⁺	369.1220	369.1223	+0.8	-
	C ₁₀ H ₃₁ O ₅ Si ₅ ⁺	371.1012	-	-	b ₅ ⁺
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	429.0898	+2.6	b ₆ ⁺⁺ = b ₆ ⁺ - CH ₄
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	445.1234	+7.6	b ₆ ⁺
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	503.1097	+4.4	b ₇ ⁺⁺ = b ₇ ⁺ - CH ₄
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	577.1290	+4.7	b ₈ ⁺⁺ = b ₈ ⁺ - CH ₄
	C ₁₇ H ₅₁ O ₉ Si ₉ ⁺	651.1451	651.1477	+4.0	b ₉ ⁺⁺ = b ₉ ⁺ - CH ₄
	C ₁₉ H ₅₇ O ₁₀ Si ₁₀ ⁺	725.1639	725.1678	+5.4	b ₁₀ ⁺⁺ = b ₁₀ ⁺ - CH ₄
	C ₂₁ H ₆₃ O ₁₁ Si ₁₁ ⁺	799.1838	799.1872	+4.3	b ₁₁ ⁺⁺ = b ₁₁ ⁺ - CH ₄

Table 5 (next part)

Spectrum	Elemental composition	(<i>m/z</i>) _{theo}	(<i>m/z</i>) _{exp}	Error (ppm)	Assignment
d	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.0845	+0.5	-
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	281.0511	281.0517	+2.1	b ₄ ^{*+} = b ₄ ⁺ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.1042	+3.4	-
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	355.0714	+4.2	b ₅ ^{*+} = b ₅ ⁺ - CH ₄
	C ₁₁ H ₃₃ O ₄ Si ₅ ⁺	369.1220	369.1223	+0.8	-
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	429.0913	+6.1	b ₆ ^{*+} = b ₆ ⁺ - CH ₄
	C ₁₃ H ₃₉ O ₅ Si ₆ ⁺	443.1408	443.1427	+4.3	-
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	-	-	b ₆ ⁺
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	503.1111	+7.2	b ₇ ^{*+} = b ₇ ⁺ - CH ₄
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	577.1308	+7.8	b ₈ ^{*+} = b ₈ ⁺ - CH ₄
	C ₁₇ H ₅₁ O ₉ Si ₉ ⁺	651.1451	651.1495	+6.8	b ₉ ^{*+} = b ₉ ⁺ - CH ₄
	C ₁₉ H ₅₇ O ₁₀ Si ₁₀ ⁺	725.1639	725.1698	+8.1	b ₁₀ ^{*+} = b ₁₀ ⁺ - CH ₄
	C ₂₁ H ₆₃ O ₁₁ Si ₁₁ ⁺	799.1838	799.1894	+7.0	b ₁₁ ^{*+} = b ₁₁ ⁺ - CH ₄
e	C ₃ H ₉ O ₃ Si ₂ ⁻	149.0096	149.0088	- 5.4	a ₂ ^{*-} = a ₂ ⁻ - CH ₄
	C ₄ H ₁₃ O ₃ Si ₂ ⁻	165.0409	165.0404	- 3.0	a ₂ ⁻
	C ₅ H ₁₅ O ₄ Si ₃ ⁻	223.0284	223.0278	- 2.7	a ₃ ^{*-} = a ₃ ⁻ - CH ₄
	C ₆ H ₁₉ O ₄ Si ₃ ⁻	239.0597	239.0590	- 2.9	a ₃ ⁻
	C ₇ H ₂₁ O ₅ Si ₄ ⁻	297.0472	297.0464	- 2.7	a ₄ ^{*-} = a ₄ ⁻ - CH ₄
	C ₈ H ₂₅ O ₅ Si ₄ ⁻	313.0785	313.0782	- 1.0	a ₄ ⁻
	C ₉ H ₂₇ O ₆ Si ₅ ⁻	371.0659	371.0659	+ 0.0	a ₅ ^{*-} = a ₅ ⁻ - CH ₄
f	C ₄ H ₁₃ O ₃ Si ₂ ⁻	165.0409	165.0409	+ 0.0	a ₂ ⁻
	C ₅ H ₁₅ O ₄ Si ₃ ⁻	223.0284	223.0283	- 0.4	a ₃ ^{*-} = a ₃ ⁻ - CH ₄
	C ₆ H ₁₉ O ₄ Si ₃ ⁻	239.0597	239.0598	+ 0.4	a ₃ ⁻
	C ₇ H ₂₁ O ₅ Si ₄ ⁻	297.0472	297.0473	+ 0.3	a ₄ ^{*-} = a ₄ ⁻ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₆ Si ₅ ⁻	371.0659	371.0668	+ 2.4	a ₅ ^{*-} = a ₅ ⁻ - CH ₄
g	C ₄ H ₁₃ O ₃ Si ₂ ⁻	165.0409	165.0407	- 1.2	a ₂ ⁻
	C ₅ H ₁₅ O ₄ Si ₃ ⁻	223.0284	223.0275	- 4.0	a ₃ ^{*-} = a ₃ ⁻ - CH ₄
	C ₆ H ₁₉ O ₄ Si ₃ ⁻	239.0597	239.0598	+ 0.4	a ₃ ⁻
	C ₇ H ₂₁ O ₅ Si ₄ ⁻	297.0472	297.0465	- 2.4	a ₄ ^{*-} = a ₄ ⁻ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₆ Si ₅ ⁻	371.0659	371.0654	- 1.3	a ₅ ^{*-} = a ₅ ⁻ - CH ₄
h	C ₄ H ₁₃ O ₃ Si ₂ ⁻	165.0409	165.0407	- 1.2	a ₂ ⁻
	C ₅ H ₁₅ O ₄ Si ₃ ⁻	223.0284	223.0298	+ 6.3	a ₃ ^{*-} = a ₃ ⁻ - CH ₄
	C ₆ H ₁₉ O ₄ Si ₃ ⁻	239.0597	239.0598	+ 0.4	a ₃ ⁻
	C ₇ H ₂₁ O ₅ Si ₄ ⁻	297.0472	297.0484	+ 4.0	a ₄ ^{*-} = a ₄ ⁻ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₆ Si ₅ ⁻	371.0659	371.0682	+ 6.2	a ₅ ^{*-} = a ₅ ⁻ - CH ₄

Table 6 Accurate mass measurements of **a)** product ions formed upon CID of (Et,OEt)-PDMS₁₅ ammonium adduct at m/z 1202.4 (**Figure 65a**) and ions detected in **b)** the ASAP(+)-MS spectrum and **c)** the ASAP(-)-MS spectrum of (Et,OEt)-PDMS (**Figure 65b&c**). I.S: Internal Standard.

Spectrum	Elemental composition	(m/z)theo	(m/z)exp	Error (ppm)	Assignment
a	C ₃₄ H ₁₀₄ NO ₁₆ Si ₁₅ ⁺	1202.3889	I.S.	-	[Et(DMS) ₁₄ OEt + NH ₄] ⁺
	C ₃₂ H ₉₅ O ₁₅ Si ₁₅ ⁺	1139.3204	1139.3200	-0.4	b ₁₄ ⁺ = [M-NH ₃ -CH ₃ CH ₂ OH] ⁺
	C ₃₀ H ₉₁ O ₁₅ Si ₁₅ ⁺	1111.2891	1111.2837	-4.9	b ₁₄ ^{'+} = b ₁₄ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₂₆ H ₇₇ O ₁₂ Si ₁₂ ⁺	917.2641	917.2621	-2.2	b ₁₂ ⁺
	C ₂₄ H ₇₃ O ₁₂ Si ₁₂ ⁺	889.2328	889.2337	1.0	b ₁₂ ^{'+} = b ₁₂ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₂₄ H ₇₁ O ₁₁ Si ₁₁ ⁺	843.2453	843.2419	-4.0	b ₁₁ ⁺
	C ₂₂ H ₆₇ O ₁₁ Si ₁₁ ⁺	815.2140	815.2302	19.9	b ₁₁ ^{'+} = b ₁₁ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₇ H ₅₁ O ₉ Si ₉ ⁺	651.1451	651.1424	-4.1	b ₉ ⁺⁺ = b ₉ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₆ H ₄₉ O ₈ Si ₈ ⁺	593.1576	593.1541	-5.9	b ₈ ^{'+} = b ₈ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	577.1216	-8.1	b ₈ ⁺⁺ = b ₈ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₆ H ₄₇ O ₇ Si ₇ ⁺	547.1701	547.1710	1.6	b ₇ ⁺
	C ₁₄ H ₄₃ O ₇ Si ₇ ⁺	519.1388	519.1362	-5.0	b ₇ ^{'+} = b ₇ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	503.1055	-4.0	b ₇ ⁺⁺ = b ₇ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₄ H ₄₁ O ₆ Si ₆ ⁺	473.1513	473.1464	-10.4	b ₆ ⁺
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	445.1139	-13.7	b ₆ ^{'+} = b ₆ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	429.0879	-1.9	b ₆ ⁺⁺ = b ₆ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₂ H ₃₅ O ₅ Si ₅ ⁺	399.1325	399.1321	-1.0	b ₅ ⁺
	C ₁₀ H ₃₁ O ₅ Si ₅ ⁺	371.1012	371.1013	0.3	b ₅ ^{'+} = b ₅ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₁ H ₃₃ O ₄ Si ₅ ⁺	369.1220	369.1215	- 1.4	-
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	355.0691	-2.3	b ₅ ⁺⁺ = b ₅ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₇ H ₂₁ O ₆ Si ₅ ⁺	341.0179	341.0169	-2.9	b ₆ ⁺⁺ - TMS
	C ₁₀ H ₂₉ O ₄ Si ₄ ⁺	325.1137	325.1127	-3.1	b ₄ ⁺
	C ₈ H ₂₅ O ₄ Si ₄ ⁺	297.0824	297.0828	1.3	b ₄ ^{'+} = b ₄ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.1023	- 3.2	-
	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄ ⁺	281.0511	281.0511	0.0	b ₄ ⁺⁺ = b ₄ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₈ H ₂₃ O ₃ Si ₃ ⁺	251.0950	251.0940	-4.0	b ₃ ⁺
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	223.0637	223.0631	-2.7	b ₃ ^{'+} = b ₃ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.0835	- 4.2	-
	C ₅ H ₁₅ O ₃ Si ₃ ⁺	207.0324	207.0314	-4.8	b ₃ ⁺⁺ = b ₃ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄

Table 6. (next part)

Spectrum	Elemental composition	(m/z)theo	(m/z)exp	Error (ppm)	Assignment
b	C ₆ H ₁₇ O ₂ Si ₂ ⁺	177.0773	177.0760	-7.3	b ₂ ⁺
	C ₅ H ₁₅ O ₃ Si ₃ ⁺	207.0324	207.0319	-2.4	b ₃ ^{*+} = b ₃ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₇ H ₂₁ O ₂ Si ₃ ⁺	221.0844	221.0839	-2.3	-
	C ₆ H ₁₉ O ₃ Si ₃ ⁺	223.0637	223.0624	-5.8	b ₃ ^{'+} = b ₃ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₈ H ₂₃ O ₃ Si ₃ ⁺	251.0950	251.0943	-2.8	b ₃ ⁺
	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄ ⁺	281.0511	281.0509	-0.7	b ₄ ^{*+} = b ₄ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₉ H ₂₇ O ₃ Si ₄ ⁺	295.1032	295.1042	+3.4	-
	C ₈ H ₂₅ O ₄ Si ₄ ⁺	297.0824	-	-	b ₄ ^{'+} = b ₄ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₀ H ₂₉ O ₄ Si ₄ ⁺	325.1137	325.1139	+0.6	b ₄ ⁺
	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅ ⁺	355.0699	355.0702	+0.8	b ₅ ^{*+} = b ₅ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₁ H ₃₃ O ₄ Si ₅ ⁺	369.1220	369.1223	+0.8	-
	C ₁₀ H ₃₁ O ₅ Si ₅ ⁺	371.1012	371.1022	+2.7	b ₅ ^{'+} = b ₅ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₂ H ₃₅ O ₅ Si ₅ ⁺	399.1325	399.1332	+1.8	b ₅ ⁺
	C ₁₁ H ₃₃ O ₆ Si ₆ ⁺	429.0887	429.0893	+1.4	b ₆ ^{*+} = b ₆ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₂ H ₃₇ O ₆ Si ₆ ⁺	445.1200	445.1227	+6.1	b ₆ ^{'+} = b ₆ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₄ H ₄₁ O ₆ Si ₆ ⁺	473.1513	473.1521	+1.7	b ₆ ⁺
	C ₁₃ H ₃₉ O ₇ Si ₇ ⁺	503.1075	503.1093	+3.6	b ₇ ^{*+} = b ₇ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₄ H ₄₃ O ₇ Si ₇ ⁺	519.1388	519.1416	+5.4	b ₇ ^{'+} = b ₇ ⁺ - C ₂ H ₄
	C ₁₆ H ₄₇ O ₇ Si ₇ ⁺	547.1701	547.1724	+4.2	b ₇ ⁺
	C ₁₅ H ₄₅ O ₈ Si ₈ ⁺	577.1263	577.1279	+2.8	b ₈ ^{*+} = b ₈ ⁺ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₁₆ H ₄₉ O ₈ Si ₈ ⁺	593.1576	593.1598	+3.7	b ₈ ^{'+} = b ₈ ⁺ - C ₂ H ₄
c	C ₂ H ₇ O ₂ Si ⁻	91.0221	91.0216	-5.5	a ₂ ^{'-} = a ₂ ⁻ - C ₂ H ₄
	C ₄ H ₁₁ O ₂ Si ⁻	119.0534	119.0535	+0.8	a ₂ ⁻
	C ₃ H ₉ O ₃ Si ₂ ⁻	149.0096	149.0097	+0.7	a ₃ ^{*-} = a ₃ ⁻ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₄ H ₁₅ O ₃ Si ₂ ⁻	165.0409	165.0414	+3.0	a ₃ ^{'-} = a ₃ ⁻ - C ₂ H ₄
	C ₆ H ₁₇ O ₃ Si ₂ ⁻	193.0722	193.0730	+4.1	a ₃ ⁻
	C ₆ H ₁₇ O ₃ Si ₃ ⁻	221.0491	221.0497	+2.7	-
	C ₅ H ₁₅ O ₄ Si ₃ ⁻	223.0284	223.0290	+2.7	a ₄ ^{*-} = a ₄ ⁻ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₆ H ₁₉ O ₄ Si ₃ ⁻	239.0597	239.0606	+3.8	a ₄ ^{'-} = a ₄ ⁻ - C ₂ H ₄
	C ₈ H ₂₃ O ₄ Si ₃ ⁻	267.0910	267.0914	+1.5	a ₄ ⁻
	C ₇ H ₂₁ O ₅ Si ₄ ⁻	297.0472	297.0480	+2.7	a ₅ ^{*-} = a ₅ ⁻ - C ₂ H ₄ - CH ₄
	C ₈ H ₂₅ O ₅ Si ₄ ⁻	313.0785	313.0796	+3.5	a ₅ ^{'-} = a ₅ ⁻ - C ₂ H ₄
	C ₁₀ H ₂₉ O ₅ Si ₄ ⁻	341.1098	-	-	a ₅ ⁻
	C ₉ H ₂₇ O ₆ Si ₅ ⁻	371.0659	371.0678	+5.1	a ₆ ^{*-} = a ₆ ⁻ - C ₂ H ₄ - CH ₄

4.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce chapitre a mis en évidence l'apport de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse de matrices polymériques. Les analyses directes grâce à la source ASAP ont permis de caractériser rapidement et sans préparation d'échantillon des matrices polymères.

L'analyse des polyoléfines par ASAP-IMMS met en évidence à l'aide d'une analyse rapide des informations sur la tacticité qui ne sont pas accessibles par d'autres techniques analytiques. Les composés observés après pyrolyse à pression atmosphérique ont tous été caractérisés par FT-ICR et correspondent à des isomères pour les deux polyoléfines analysées. Cependant, des différences significatives au niveau de leur intensité permettent une distinction entre ces polyoléfines. Les composés obtenus après pyrolyse à pression atmosphérique sont majoritairement des espèces oxydées. L'oxydation des résidus de pyrolyse est différente pour le PE et le PP, en effet beaucoup plus d'atomes d'oxygène sont présents dans le PP que dans le PE. Cette observation peut être due aux ramifications du PP qui peuvent conduire à des radicaux tertiaires plus stables pouvant réagir avec des atomes d'oxygène présents dans la source. De plus, un plus grand nombre d'insaturations est observé en moyenne dans les composés du PP. L'analyse IMMS a montré des différences au niveau des spectres de mobilité ionique suivant la tacticité du PP, ce qui semble indiquer que les produits de pyrolyse conservent l'information conformationnelle de leur produit de départ.

Dans une seconde partie de ce chapitre, l'ASAP-MS a été comparé à l'ESI-MS/MS pour l'analyse de polydiméthylsiloxane. Sous ESI en mode positif, des espèces intactes sous forme d'adduits ammonium $[M+NH_4]^+$ ou formiate $[M+HCOO]^-$ sont obtenues alors que des produits de pyrolyse sont obtenus par ASAP. Cependant, les ions obtenus par

fragmentation sous CID à partir des ions générés par ESI sont identiques (hormis leur intensité) à ceux obtenus par ASAP. Cette similitude est d'autant plus intéressante dans le cas de PDMS ayant des terminaisons moins polaires dont l'ionisation en ESI en mode négatif ne peut pas être obtenue. Des fragments cycliques obtenus après réaction des groupements terminaux sont notamment observés en ESI mais sont obtenus en plus grande proportion en ASAP. Il semble donc que les réarrangements observés en ESI soient aussi formés directement lors de la pyrolyse à pression atmosphérique. De plus, il est mis en évidence que ces ions de pyrolyse sont favorisés par des longues chaînes. Cela confirme l'intérêt de l'ASAP pour l'analyse structurale des PDMS de façon complémentaire à l'ESI-MS(/MS).

Comme la formation de ces ions implique une réaction avec les groupements terminaux, il serait intéressant d'étudier la proportion de ces espèces en fonction du nombre de groupements terminaux dans des polymères de masses molaires en masse variées.

CHAPITRE 5 : CATALYSE DE POLYMÉRISATION

5.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, l'analyse par spectrométrie de masse de catalyseurs de polymérisation de type métallocène sera développée. Ces catalyseurs permettent d'obtenir des polyoléfines de stéréochimie contrôlée avec de très bons rendements.³⁰⁰ La stéréochimie du polymère, aussi appelée tacticité, est déterminée lors de la catalyse par la structure du métallocène. Il est donc primordial de bien connaître la structure de ce catalyseur, qui est de type sandwich. Une autre particularité de la catalyse métallocène est l'activation du catalyseur par un co-catalyseur, généralement des composés de type alkylaluminium. Un des co-catalyseurs les plus usuels est le méthylaluminoxane (MAO) sans l'addition de ce composé au catalyseur, la polymérisation n'a pas lieu.

Le principal problème de l'analyse de ces métallocènes est leur sensibilité à l'oxygène et à l'humidité. En effet, ces complexes organométalliques se dégradent très rapidement lorsqu'ils sont en contact avec de faible quantité d'oxygène et d'eau. C'est pourquoi ces composés sont synthétisés sous atmosphère inerte et le plus souvent sous boîte à gant.

La difficulté d'analyser ces composés par spectrométrie de masse est leur transport jusqu'au spectromètre de masse. Pour ce faire, plusieurs techniques seront présentées. La première méthode (**Schéma 5**) est la plus simple et consiste à transporter l'échantillon dans un flacon scellé dans la boîte à gant jusqu'au spectromètre de masse et de réaliser l'analyse le plus rapidement possible.

³⁰⁰ Brintzinger et al., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**,34, 1143-1170.

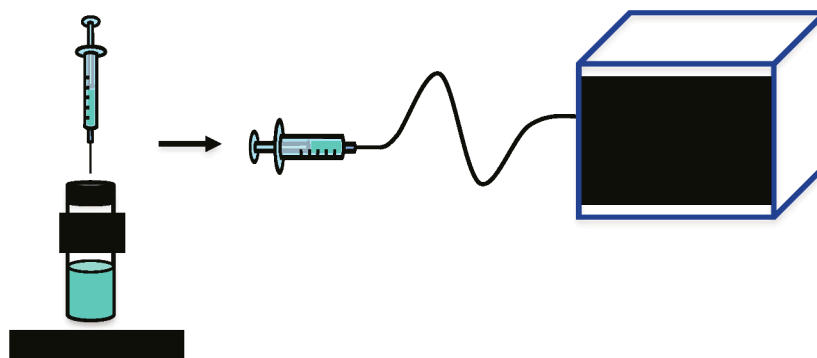


Schéma 5 : Description de la méthode d'introduction directe

La seconde méthode est basée sur l'utilisation d'une boîte à gant couplée à un spectromètre de masse comme l'a décrit l'équipe de McIndoe³⁰¹ (**Schéma 6**).

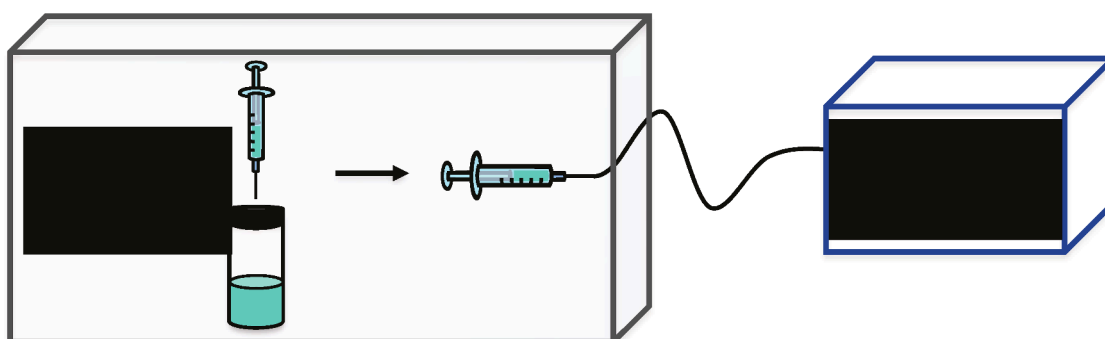


Schéma 6 : Schéma de principe du couplage d'une boîte à gant et d'un spectromètre de masse.

Le troisième méthode a été mise au point au laboratoire et est appelée *inert* ASAP (iASAP). Elle consiste à utiliser un capillaire en verre creux à moitié fermé (**Schéma 7**). Le composé sensible à analyser est placé à l'intérieur du capillaire sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gant puis ce capillaire est bouché par de la paraffine.

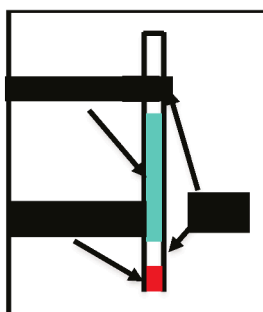


Schéma 7 : Schéma d'un capillaire iASAP

³⁰¹ Lubben, McIndoe, and Weller, *Organometallics* **2008**,27, 3303-3306.

Ces méthodes permettent toutes de maintenir l'échantillon sous atmosphère contrôlée mais à des degrés différents. Ces trois méthodes ont été utilisées avec de nombreux composés de réactivités différentes mais pour des raisons de confidentialité, les résultats de ces analyses ne seront pas montrés. La première méthode a vite atteint ses limites dès que les composés analysés ont été trop réactifs. C'est pourquoi, la seconde méthode a été mise en place. Cette méthode est très efficace mais relativement difficile à mettre à œuvre car elle nécessite la présence d'une boîte à gant à proximité d'un spectromètre de masse, ce qui est le cas dans très peu de laboratoires d'analyse. La troisième méthode a été développée pour être facilement réalisable, avec peu de moyen et pour permettre le transport de composés entre les laboratoires.

Afin de présenter ces différentes méthodes d'analyses, deux composés sensibles ont été étudiés. Ce sont des métallocènes qui peuvent être obtenus commercialement et qui sont connus pour leurs catalyses de polymérisation de haut rendement. La première partie de ce chapitre présentera l'iASAP et la comparera à la méthode d'introduction directe sous la forme d'un article. Les résultats correspondants au couplage d'une boîte à gant au spectromètre de masse seront présentés dans une seconde partie.

Pour des raisons de confidentialité, seule une partie du travail de recherche est présentée ici.

5.2 ARTICLE 5 : INERT - ATMOSPHERIC SOLID ANALYSIS PROBE : A NEW FAST AND EASY WAY TO CHARACTERIZE AIR SENSITIVE COMPOUNDS BY MASS SPECTROMETRY

Inert - atmospheric solid analysis probe: a new fast and easy way to characterize air sensitive compounds by mass spectrometry

Mathilde Farenc,^{1, 2, 3} Carlos Afonso,^{2, 3} Pierre Giusti^{1, 3}

¹TOTAL Refining and Chemicals, TRTG Gonfreville l'Orcher, France;

²Normandie Univ, INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, COBRA, 76000 Rouen, France;

³TOTAL RC - CNRS Joint Laboratory C2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, -, France

5.2.1 ABSTRACT

Characterization of sensitive organometallic compounds by mass spectrometry is difficult due to their high reactivity toward oxygen and water. Unlike with other techniques, with MS the sample need to be physically introduced in the ionization source. In this way, the main challenge is to transfer molecules from the inert atmosphere to the ionization source. In this work, a new introduction method was developed to allow the analysis of air sensitive compounds using the atmospheric solid analysis probe (ASAP). This method can be applied to solid or liquid compounds pure or in solution. It consists of a hollow glass capillary filled with the sample and closed by a paraffin plug to maintain the sample inert until the ionization process. The main advantage of this method is the absence of glove box near the mass spectrometer as it allows the safe transportation of the sample under inert atmosphere to the ionization source. This inert ASAP method was compared to atmospheric pressure photoionization for the analysis of two metallocenes. For both metallocenes, the molecular ion is observed. This method allows the easy

analysis of organometallic complex with very little material and no modification of the mass spectrometer.

5.2.2 INTRODUCTION

Metallocene are widely used at an industrial scale for olefin polymerization. The particularities of these complexes are to obtain specific stereochemistry, narrow molecular weight distribution polymers and introduction of comonomers into the polyolefin.³⁰² The metallocene catalysts allow the fabrication of polyolefin with controlled physical properties as molecular weight, stereochemical microstructure, crystallization behavior, and mechanical properties.³⁰³ All the properties of the polyolefin are directly correlated to the structure of the metallocene.³⁰⁴ However, these complexes are very sensitives to moisture and oxygen and so difficult to characterize.³⁰⁵ Currently, these complexes are characterized by crystallography and nuclear magnetic resonance analyses. However, these techniques required purified sample and in the case of NMR does not work with paramagnetic metal. In the opposite, mass spectrometry technique can be used with complex mixture and thanks to the isotopic pattern can easily identify any metallic complex. However, mass spectrometry implies that the sample is physically introduced into the ionization source without being in contact with the air. The main challenge is to transfer the sample from the inert atmosphere of the glove box to the source of the mass spectrometer. Lots of development have been made to allow the analysis of organometallic compounds by mass spectrometry.³⁰⁶ As the catalysts were

³⁰² Kaminsky. *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts*; Springer Berlin Heidelberg, **2013**.

³⁰³ Spaleck et al., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1992**,31, 1347-1350; Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**,181, 243-296.

³⁰⁴ Brintzinger et al., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**,34, 1143-1170.

³⁰⁵ W. Henderson. John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.

³⁰⁶ Zoorob, Byrde Brown, and Caruso, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1997**,12, 517-524; Løver et al., *J. Mater. Chem.* **1997**,7, 1553-1558; Colton, Dagostino, and Traeger, *Mass Spectrom. Rev.* **1995**,14, 79-106; Colton and Dakternieks, *Inorg. Chim. Acta* **1993**,208, 173-177.

difficult to analyze, olefin polymerization reaction have been followed using electrospray ionization tandem mass spectrometry.³⁰⁷ Mass spectrometry was proved to be efficient for the analysis of sensitive organometallic complexes by Evans et al. in 2000.³⁰⁸ They transported the sensitive sample into a syringe using a Schlenk flask under controlled atmosphere to the mass spectrometer. However, the electrospray ionization source was not efficient to ionize some ligand such as allyl ligand $[C_3H_5]^-$. To remedy this problem, Fogg et al. analyzed sensitive compounds by mass spectrometry using MALDI source.³⁰⁹ They have developed a MALDI target plate prepared under a glove box with the source directly connected to the glove box. All the preparation and the introduction of the target plate into the mass spectrometer are realized under controlled atmosphere. Electrospray (ESI) was also coupled to a glove box by Lubben et al.³¹⁰ All the samples and the syringe pump allowing the infusion of the sample are in the glove box and a capillary tube is connected to the ESI source allowing the infusion of the sample under controlled atmosphere. Other atmospheric pressure ionization techniques have also been used like photoionization,³¹¹ chemical ionization³¹² to characterized complexes or to follow reaction.³¹³ Recently, a modified mass spectrometer developed by Penafiel et al. was used to characterize metallocene using electron ionization mass spectrometry.³¹⁴ However, all the direct analyses are based on the proximity of a glove box to the mass spectrometer or the modification of the mass spectrometer. As few analysis laboratories are equipped with a glove box, a new method of introduction of the sample is proposed based on the atmospheric solid analysis probe (ASAP) ionization source. This source was developed by McEwen in 2005 and allows the ionization of solid sample directly deposit on a glass

³⁰⁷ Feichtinger, Plattner, and Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**,120, 7125-7126.

³⁰⁸ Evans et al., *Organometallics* **2000**,19, 4258-4265.

³⁰⁹ Eelman et al., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**,47, 303-306.

³¹⁰ Lubben, McIndoe, and Weller, *Organometallics* **2008**,27, 3303-3306.

³¹¹ Dorcier, Dyson, and McIndoe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4294-4297.

³¹² Meurer et al., *Org. Lett.* **2003**,5, 1391-1394.

³¹³ Santos, Knaack, and Metzger, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**,246, 84-104; Jirasko and Holcapek, *Mass Spectrom. Rev.* **2011**,30, 1013-1036.

³¹⁴ Penafiel et al., *Dalton Trans.* **2016**.

tip.³⁴⁵ The analyte is desorbed by a hot nitrogen flux and ionized by nitrogen plasma. The ASAP source have been used in many applications and both targeted analysis³⁴⁶ and untargeted³⁴⁷ analysis.

5.2.3 EXPERIMENTAL SECTION

5.2.3.1 Sample preparation:

APPI: In a glove box solid catalyst and anhydrous toluene were introduced into 4 mL glass vials closed with a screw cap and PTFE septum. Just before the analysis, the vials were placed near the mass spectrometer and the solution of the catalyst was prepared thanks to the septum and a dry syringe just before the infusion of the solution into the source.

iASAP: Under a glove box, solid samples are introduced directly into a glass capillary sealed at one end. The other end was then closed by a paraffin plug. All this preparation was done under inert and controlled atmosphere within a glove box. The glass capillary was transported to the ASAP source. The catalyst was provided by Total Refining and Chemicals and the solvent and chemical were provided by Sigma Aldrich, Saint Louis, MO.

5.2.3.2 Instrumentation:

Both Synapt G2-Si HDMS and Synapt G2 HDMS instruments, (Waters Corp., Manchester, U.K.) were used. These instruments are hybrid quadrupole/time-of-flight

³⁴⁵ McEwen, McKay, and Larsen, *Anal. Chem.* **2005**,77, 7826-7831.

³⁴⁶ McEwen and Gutteridge, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**,18, 1274-1278; Petucci and Diffendal, *J. Mass Spectrom.* **2008**,43, 1565-1568; Jagerdeo et al., *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2015**,29, 205-212.

³⁴⁷ Farenc et al., *Energy Fuels* **2016**,30, 8896-8903; Barrère et al., *Anal. Chem.* **2012**,84, 9349-9354; Smith, Cameron, and Mosely, *Analyst* **2012**,137, 4524-4530.

mass spectrometer, which incorporate a travelling wave (T-Wave) based mobility separation device. Instruments have already been described in detail elsewhere.³¹⁸

For the direct introduction of the sample on the Synapt G2 HDMS instrument, the ionization experimental conditions were set as follows: desolvation gas flow, 700 L h⁻¹; source temperature, 120 °C; sampling cone, 10 V; extraction cone, 4 V; IMS gas flow, 70 mL min⁻¹ of N₂ (3.0 mbar of N₂ IMS cell pressure); IMS travelling wave height and velocity were set at 40.0 V and 700 m s⁻¹ respectively. With APPI ionization the repeller voltage was set at 1.0 kV and the probe temperature was set at 400 °C. With APCI ionization corona voltage was set at 3.2 kV and the probe temperature was set at 600 °C. Mass spectra were acquired in positive mode over the m/z 50-1200.

For the direct introduction of the sample *via* a glove box on the Synapt G2Si HDMS instrument, the APPI ionization experimental conditions were set as follows: repeller voltage, 1.0 kV; desolvation gas flow, 800 L h⁻¹; cone gas flow, 50 L h⁻¹; probe temperature, 300 °C; source temperature, 120 °C; sampling cone, 30 V; source offset, 60 V; IMS gas flow, 90 mL min⁻¹ of N₂ (2.94 mbar of N₂ IMS cell pressure); IMS travelling wave height and velocity were set at 40.0 V and 1000 m s⁻¹ respectively. Mass spectra were acquired in positive mode over the m/z 50-2000.

With inert ASAP, on the Synapt G2Si HDMS instrument, the ionization experimental conditions were set as follows: corona current, 5 µA; desolvation gas flow, 1200 L h⁻¹; cone gas flow, 50 L h⁻¹; probe temperature, 450 °C; source temperature, 100 °C; sampling cone, 40 V; source offset, 60 V; IMS gas flow, 70 mL min⁻¹ of N₂ (2.61 mbar of N₂ IMS cell pressure); IMS travelling wave height and velocity were set at 40.0 V and 700 m s⁻¹ respectively. Mass spectra were acquired in positive mode over the m/z 50-1200.

The instrument was externally m/z calibrated using sodium formate solution before sample analysis. Instrument control and data acquisition were provided by MassLynx

³¹⁸ Giles, Williams, and Campuzano, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**, 25, 1559-1566.

(version 4.1) software. Data representation of IMMS data was provided by DriftScope (version 2.8).

5.2.4 RESULTS

Two organometallic complexes were studied and are represented in **Figure 67**. Catalyst **1** corresponding to $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ was discovered by Sone et al.³¹⁹ and catalyst **2** corresponding to $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})\text{ZrCl}_2$ is derived from the metallocene discovered by Spaleck *et al.*³²⁰

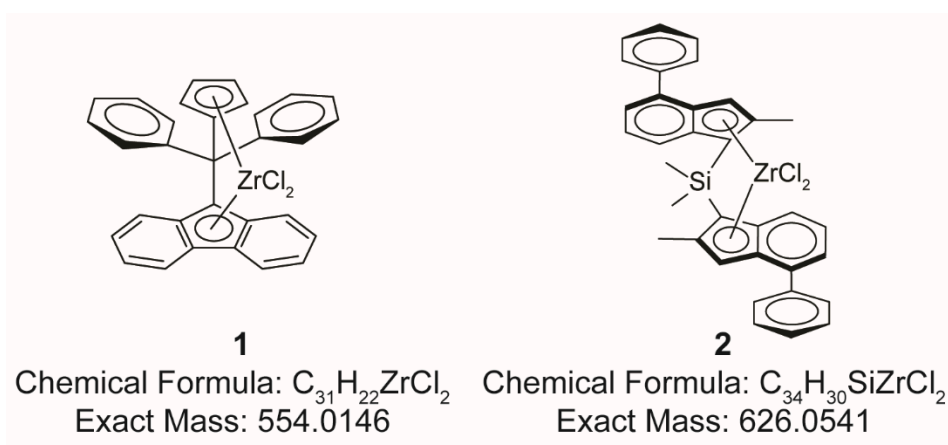


Figure 67: Structure of the analyzed metallocenes

Firstly, these compounds were directly analysed using atmospheric pressure photoionisation (APPI). Vials of the sample were dissolved and diluted directly in front of the mass spectrometer thanks to a dry syringe. The sample preparation needs to be fast to minimise the degradation of the complex. Mass spectra obtained for both catalyst are given in **Figure 68**.

³¹⁹ Sone et al. Numéro de brevet: JPH08176222 (**1996**).

³²⁰ Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**,100, 1253-1346.

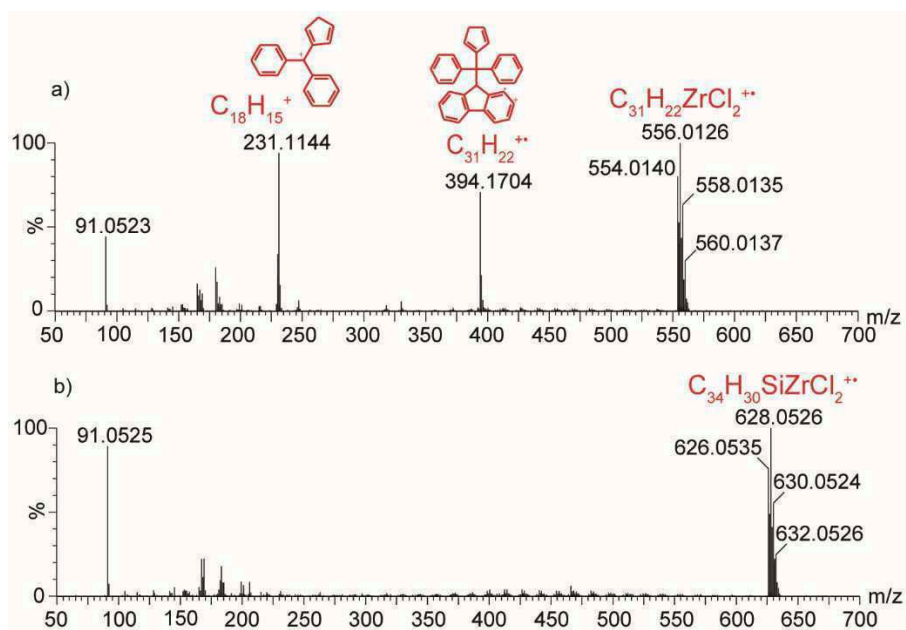


Figure 68: Mass spectra of (a) catalyst **1** and (b) catalyst **2** using APPI-MS in positive ion mode

No fragmentation is observed for catalyst **2**. For catalyst **1**, some free ligand corresponding to $C_{31}H_{22}^{++}$ (m/z 394.17) is observed with some fragments of the ligand $C_{18}H_{15}^+$ (m/z 231.11). Some collision induced dissociation experiment were done for catalyst **1** in order to understand the formation of the ligand ions. The CID spectrum is given in **Figure 69**.

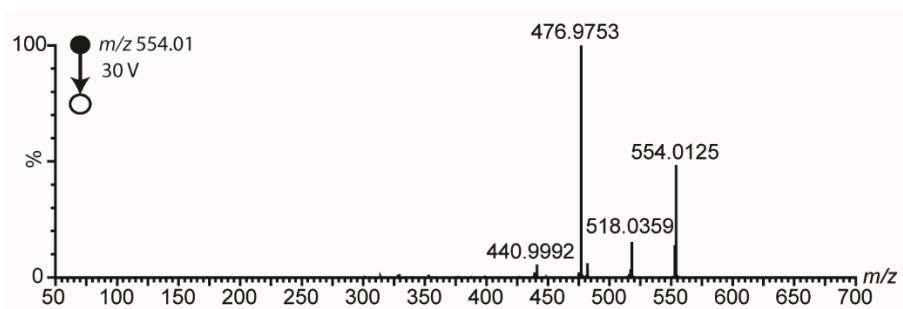


Figure 69: Fragmentation profile of catalyst **1** using APPI-MS in positive ion mode

The main fragmentation observed is the loss of the phenyl radical $C_6H_5^\bullet$ producing the ion at m/z 476.97 and the loss of HCl producing the m/z 518.03 fragment ion. Proposition of mechanisms to obtained these fragments are given in **Figure 70**.

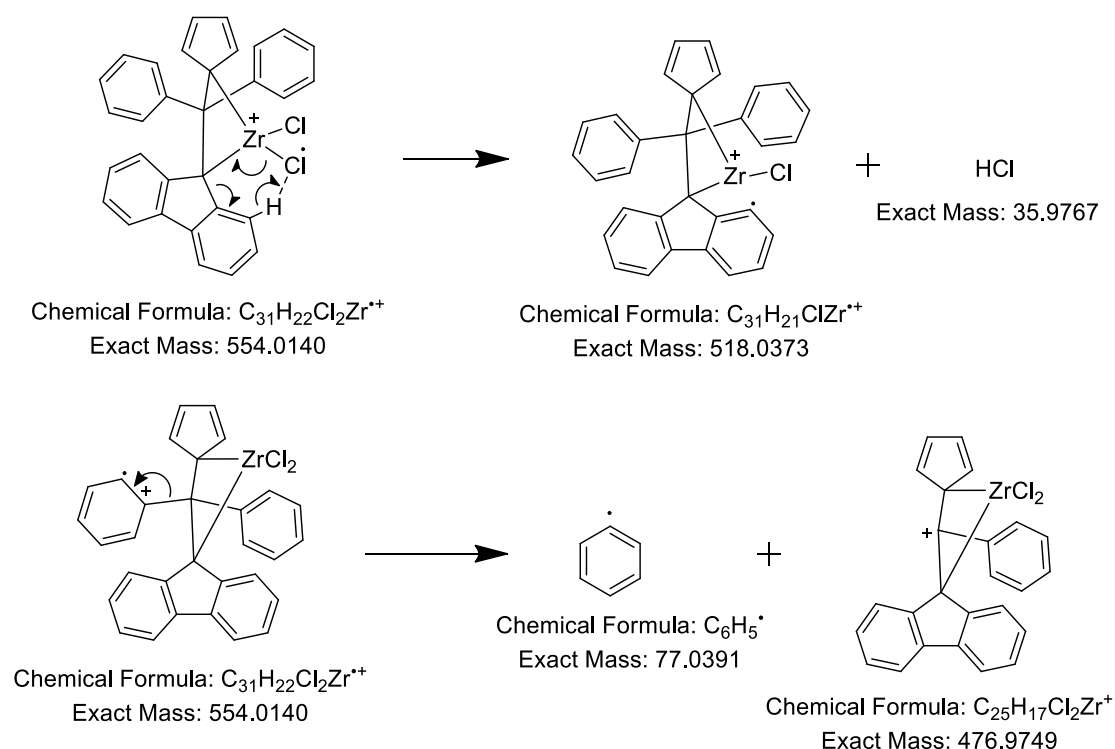


Figure 70: Proposed mechanism for the formation of the fragment ions

No decomplexation is observed by CID which indicates the presence of free ligand in solution. However, the complex may have been degraded during the solubilisation of the complex or could have been present in the powder.

The same samples were analysed by the inert ASAP source. All the sample preparation was carried out in a glove box in which atmosphere is inert and controlled. The glass capillary tube is filled with solid sample and was closed in the glove box by a paraffin plug. The sample is protected in the glass capillary sealed under inert atmosphere. These capillaries can be transported and carried away as long as the paraffin plug remains intact. Atmospheric pressure solid analysis (ASAP) source is used to ionize the sample. The principle of the source and the iASAP capillary is shown in **Figure 71**.

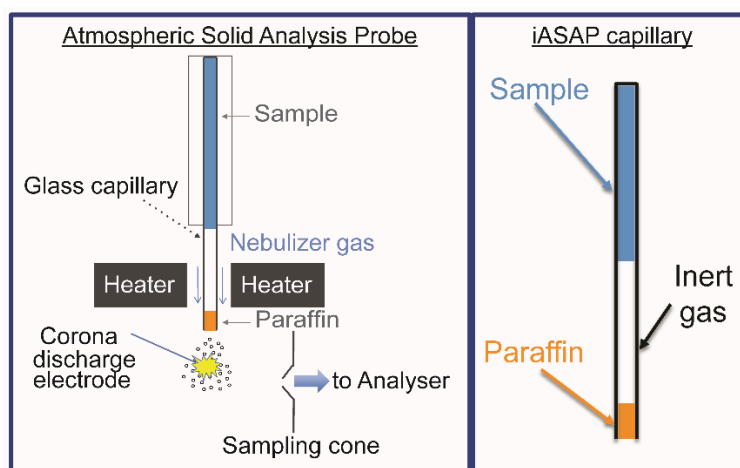


Figure 71: *Inert atmospheric solid analysis probe (iASAP) principle and scheme of an inert ASAP glass capillary*

The glass capillary is directly introduced into the source using the ASAP probe which is already heated. The paraffin plug is rapidly vaporized thanks to a hot nitrogen flux as shown in **Figure 71**. The sample is released into the source and ionized by a nitrogen plasma induced by a corona discharge. The sample can be liquid as the inert ASAP ionization allows to use any type of solvent. However, it is necessary to keep inert atmosphere between the solvent and the paraffin plug to not dissolve the plug. After the analysis, the glass capillary can be removed gently from the source. It is necessary to remove the capillary slowly to avoid presence of solid sample on the probe guide. If it is done properly, no carry-over of the signal is observed. The total ion current obtained is relatively high and last as long as the sample is in the source. This signal time allows to do collision induce dissociation, ion mobility or any other post ionization experiment. Both metallocenes were analysed using iASAP and the spectra are shown in **Figure 72**.

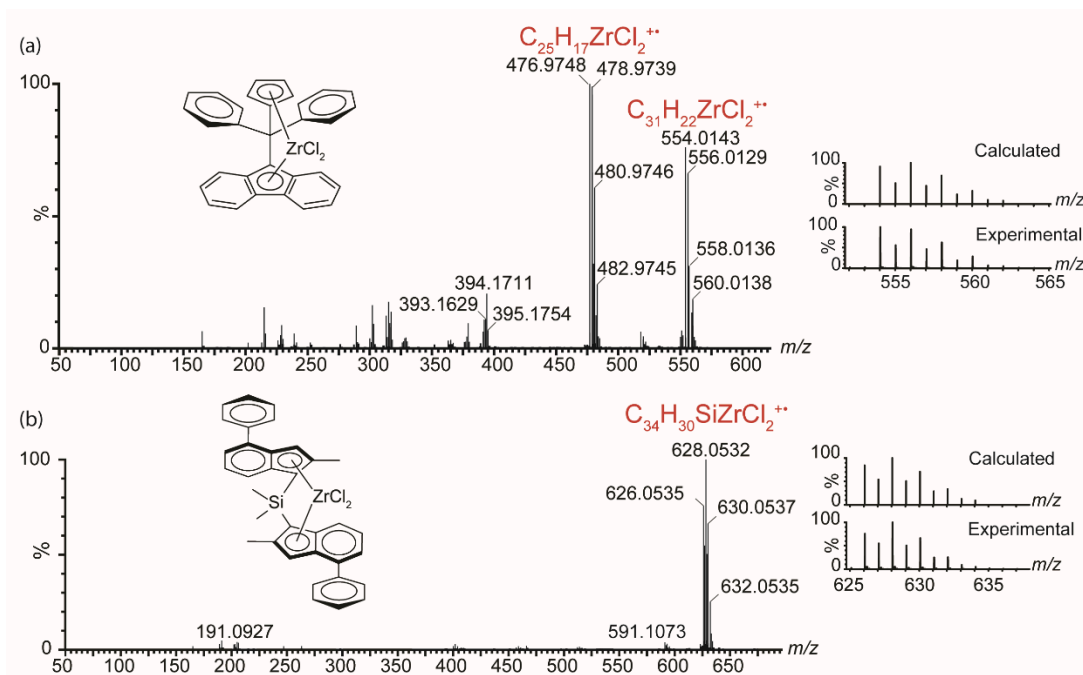


Figure 72: Mass spectra and isotopic patterns of **(a)** catalyst **1** and **(b)** catalyst **2** using iASAP-MS in positive mode. In both cases the solid sample was analysed.

Molecular ions $M^{+•}$ were obtained for both metallocenes. Isotopic pattern (**Figure 72**) allows a fast confirmation of the formation of the complex and confirm that in these experimental conditions protonated molecules $[M+H]^+$ were produced. It seems that catalyst **1** is more fragile than catalyst **2** as more fragmentation is observed with the same experimental conditions. The m/z 476.97 ion, produced through the loss of a phenyl radical, was detected as the base peak on catalyst **1** mass spectrum. As shown above, the collision induced dissociation experiment performed using APPI-MS/MS, confirmed that the m/z 476.97 ion is formed by in source dissociation and is not an impurity (**Figure 69**). For catalyst **2**, only few fragmentation were observed. The ion at m/z 591.10 was produced through the loss of $Cl\cdot$.

The instrument used for the analyses of the catalyst is equipped with an ion mobility spectrometry cell. Ion mobility coupled to mass spectrometry can be used to obtain clear spectrum of the analyte by removing contaminant ions. Indeed, the signal of the contaminants like those produced by the paraffins, can be removed thanks to the ion mobility separation dimension. An easy way to understand the separation is to look at the plot drift time versus m/z given in **Figure 73**.

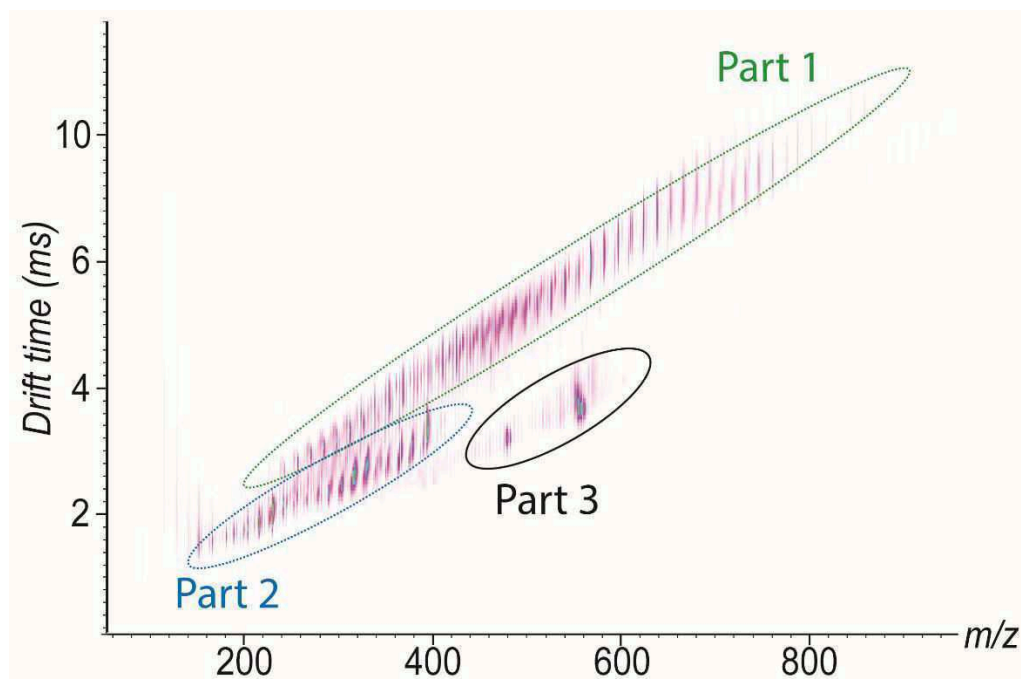


Figure 73: Drift time vs m/z plots of catalyst **1** analyzed by *i*ASAP-IMMS in positive mode.

Three different zones can be observed in the 2D plot and are highlighted with circles. The extracted mass spectra corresponding to each part of the plot are given in **Figure 74**. The first part of the 2D plot (**Figure 74b**) corresponds to saturated impurities and the peaks are separated by $-\text{CH}_2-$ (14.01 Da). At least two distributions are present, one centered at m/z 400 and another centered at m/z 600. These impurities could come from the paraffin. The second part of the spectra seems to be aromatic compounds corresponding to the degradation products of the ligand like the fluorene ion at m/z 165.06. Finally, the third part corresponds to the metallocene compounds and is clearly separated from the impurities in the 2D plot. The molecular ion of catalyst **1** is observed at m/z 554.01 and the fragment ion at m/z 476.97 corresponds to the loss of the phenyl radical. The selection of the part 3 in the 2D plot allows to obtain a clear mass spectra of the ions of interest even in the presence of the impurities.

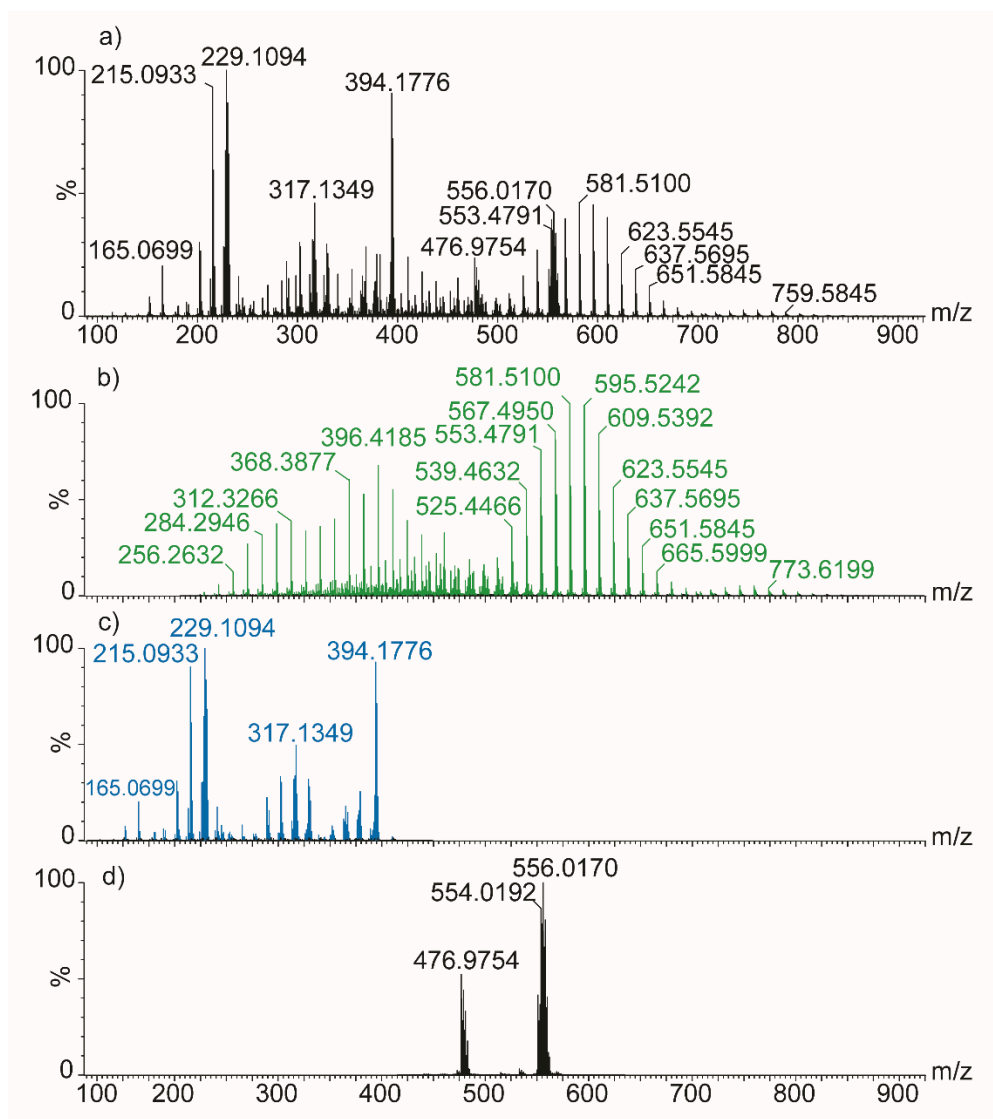


Figure 74: (a) Mass spectra of catalyst **1** analyzed by iASAP-MS in positive mode and the three mass spectra corresponding to (b) part 1, (c) part 2, (d) and part 3 of the IMMS data in **Figure 73**.

Moreover, ion mobility spectrometry can help identify impurities mixed in the isotopic pattern. The neutron that differentiate two isotopes will not change the collision cross section of the species. As a result, all ions of the isotopic pattern will have the same drift time and are aligned in the drift time vs m/z 2D plot. In this experiment, the isotopic pattern of the catalyst seems to present another ion also containing a zirconium atom (**Figure 75**) as the ion at m/z 551.03 does not have the same drift time than the ion at m/z 554.01. This compound has been identified as $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrClO}_2$. The metallocene seems to have reacted with some traces of oxygen as one of the chloride atom attached to the zirconium is replaced by a molecule of dioxygen.

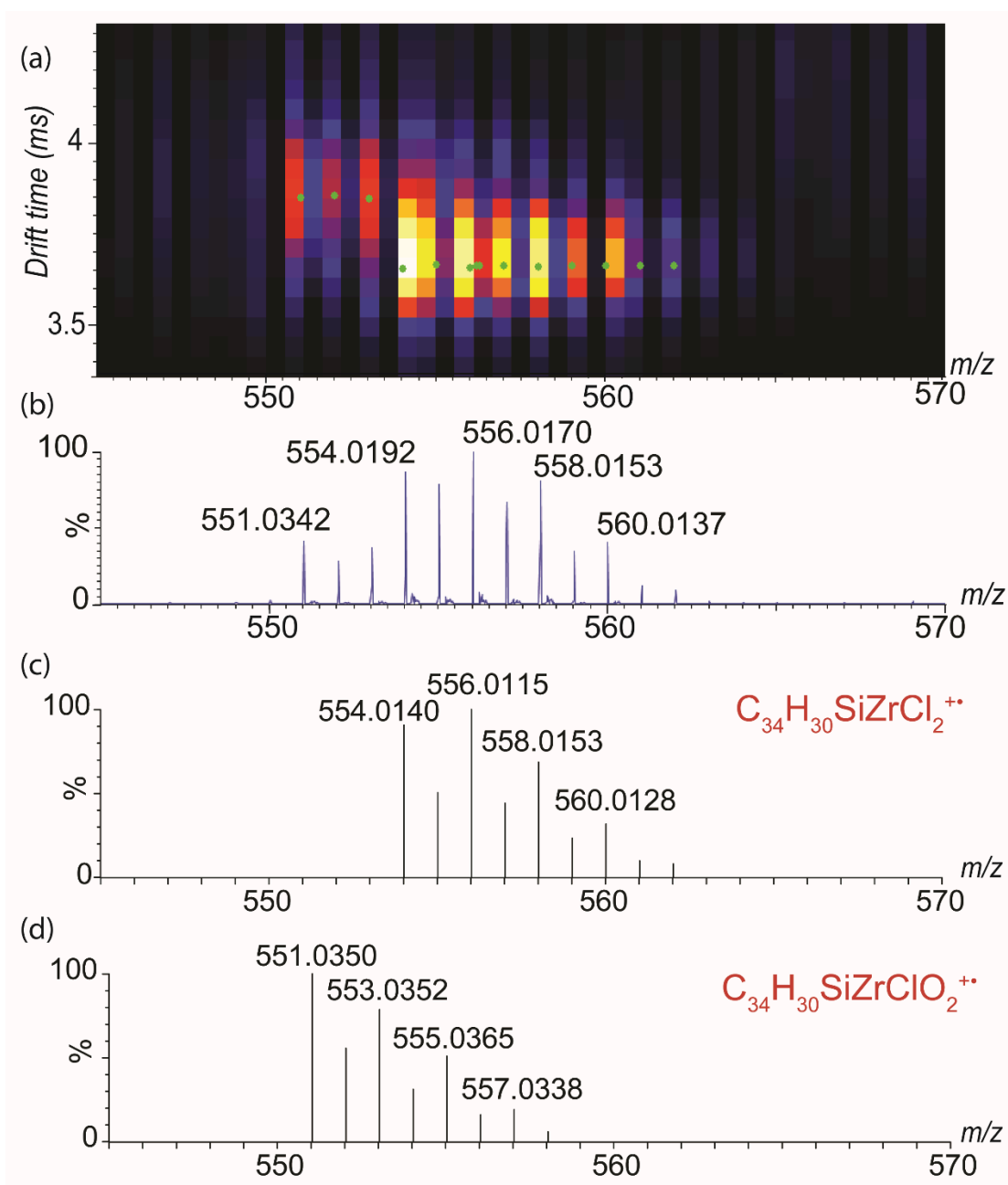


Figure 75 : Zoom **(a)** on the molecular ion 2D plot of the catalyst **1** in which the pic peaking is in green and **(b)** the corresponding mass spectrum. Calculated isotopic patterns of **(c)** $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ and **(d)** $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrClO}_2$.

The calculated isotopic pattern of $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ and $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrClO}_2$ given in **Figure 75 c** and **d** confirmed the presence of these two compounds. The ion mobility dimension allows to identify impurities even if there are not resolved in the m/z dimension.

5.2.5 CONCLUSION

The analysis of air- and moisture-sensitive compounds by mass spectrometry is difficult as it implies to introduce physically the sample in the instrument ionization source. The main difficulty is to maintain the analyte intact from the glove box to the mass spectrometer. The inert ASAP method described in this paper allows the easy transfer of solid or liquid complexes from a glove box to a mass spectrometer. The approach is fast and can be applicable to any laboratory without instrument modification. The sample can be prepared remotely from the mass spectrometer. If the ion mobility is used, the signal of any contaminants including the paraffin signal can be cleared from the mass spectra. The analysis of two metallocenes was realized using iASAP and APPI ionization to compare the ionization methods. One catalyst presents the same spectra with the molecular ion using both APPI and iASAP. The other catalyst yielded also the molecular ion using both APPI and iASAP but some fragmentation using iASAP. The advantage of this technique called inert ASAP was shown and opens a new way to analyse easily organometallic complexes.

5.2.6 ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the European Regional Development Fund (ERDF) N°31708, the Region Haute Normandie (Crunch Network, N°20-13), and the Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029).

5.3 ANALYSE DE MÉTALLOCÈNE PAR INTRODUCTION DIRECTE ET PAR COUPLAGE BOITE À GANT - SPECTROMÈTRE DE MASSE

Les deux composés organométalliques présentés dans la **Figure 67** ont été analysés par introduction directe et par couplage boîte à gant et spectromètre de masse.

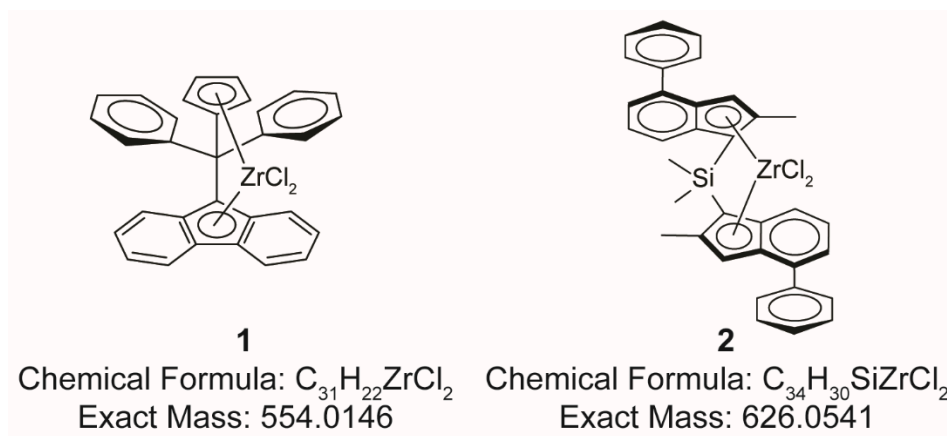


Figure 67: Structure of the analyzed metallocenes

Les premières expériences ont été réalisées à partir de plusieurs flacons de catalyseur et de solvant réalisés sous boîte à gant. Ces flacons ont été envoyés par le centre de recherche de Total situé en Belgique et ont été livrés par transporteur privé.

Une pointe de spatule de chacun des composés a été placée dans un flacon avec septum et d'autres flacons avec septum ont été remplis de solvant sec et anhydre obtenus après distillation sous atmosphère inerte. La seringue qui va permettre l'infusion directe des composés est mise à sécher à l'étuve à 100°C pendant 24h. Dès réception des échantillons, la seringue est rincée avec le solvant sec. Cette même seringue est utilisée pour préparer les échantillons en injectant directement dans le flacon de catalyseur le solvant sec. Cette solution est ensuite directement infusée en introduction directe dans le spectromètre de masse. La vitesse de préparation des échantillons est cruciale pour obtenir des spectres de masse exploitables le plus longtemps possible. Les spectres obtenus après analyse en APCI sont donnés en **Figure 76** et ceux obtenus par APPI-MS sont donnés en **Figure 68**.

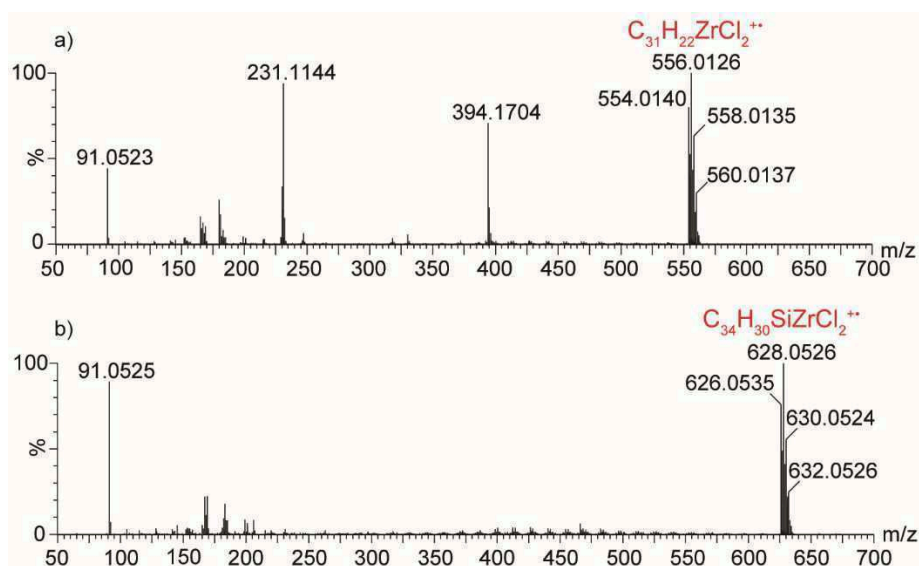


Figure 68: Mass spectra of (a) catalyst 1 and (b) catalyst 2 using APPI-MS in positive ion mode

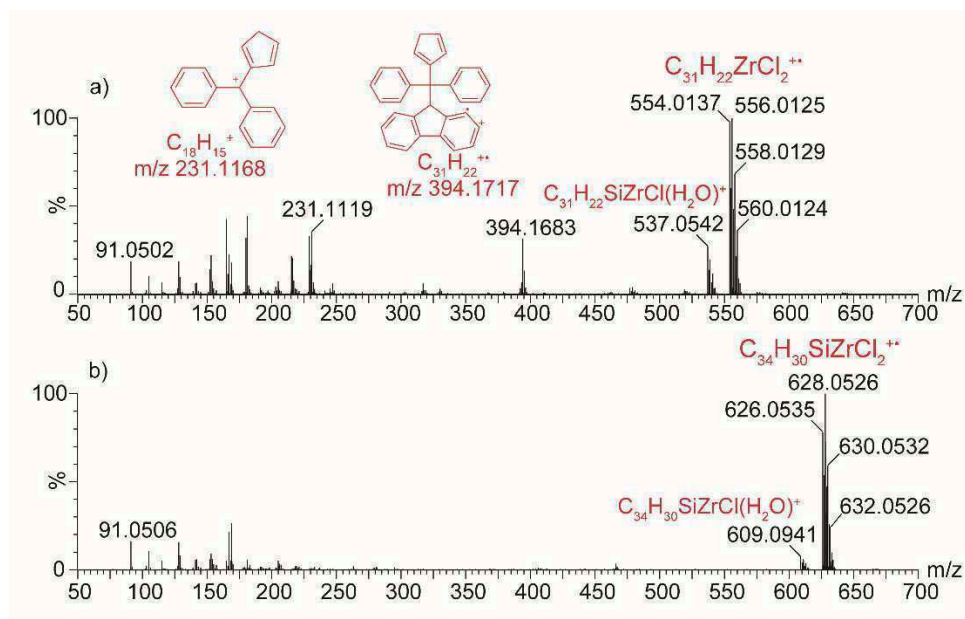


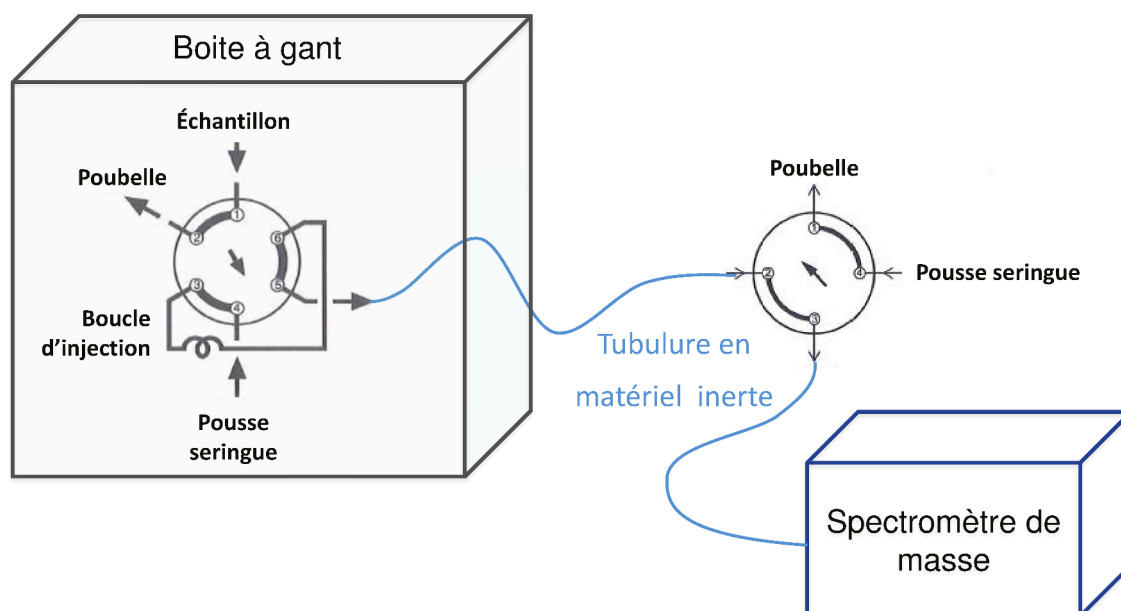
Figure 76 : Spectres de masse du (a) catalyseur 1 et (b) du catalyseur 2 analysés par APCI-MS en mode positif

Comme on peut le voir, les ions obtenus sont identiques à ceux de l'analyse APPI-MS hormis un bruit de fond plus important.

Les avantages de cette méthode sont de ne nécessiter aucun matériel spécifique et d'être mise en place dans tous les laboratoires d'analyse très facilement. De plus, il est possible d'utiliser n'importe quelle source d'ionisation suivant le composé à analyser.

Cependant, comme le montre les spectres des catalyseurs **1** et **2** analysés par APCI-MS (**Figure 76**), les catalyseurs réagissent aux traces d'eau et d'oxygène en remplaçant un chlore par une molécule d'eau. Malheureusement cette méthode est limitée pour l'analyse de composés trop sensibles aux traces d'eau et d'oxygène.

Nous avons donc appliqué le couplage d'une boîte à gant à un spectromètre de masse. Pour ce faire, nous avons utilisé une tubulure en matériel inerte entre le pousse seringue situé dans la boîte à gant et le spectromètre de masse. Pour éviter une entrée d'air dans la boîte à gant, un système de vanne a été mis en place afin de maintenir la boîte à gant en circuit fermé (**Schema 8**).



Schema 8 : Montage du couplage boîte à gant et spectromètre de masse mis en œuvre au sein du TRTG

Une première vanne est située à l'extérieur de la boîte à gant afin de pouvoir envoyer le solvant vers le spectromètre de masse ou la poubelle. De cette façon, il est possible de rincer les tubulures et de boucher la tubulure facilement. La seconde vanne est située à l'intérieur de la boîte à gant, elle permet d'injecter l'échantillon à l'aide d'une boucle d'injection et de rincer les tubulures en injectant du solvant en permanence. C'est aussi un moyen d'éviter que l'air rentre. Plusieurs essais de tubulure ont été réalisés et les tubulures en téflon ont été choisies pour être le plus inerte possible.

Les spectres de masse des catalyseurs obtenus par APPI-MS avec infusion dans la boîte à gant sont donnés en **Figure 77**. La première remarque est la contamination de ces spectres par les ions à m/z 281,051 ; 355,071 ; 429,088 et 503.110 provenant du polydiméthylsiloxane et dont la formation est expliquée en 4.3 de ce manuscrit de thèse. La provenance de ce contaminant est indéterminée mais comme ce composé n'est pas observé en infusion directe, il est possible que ce contaminant provienne des tubulures et des vannes utilisés pour le couplage.

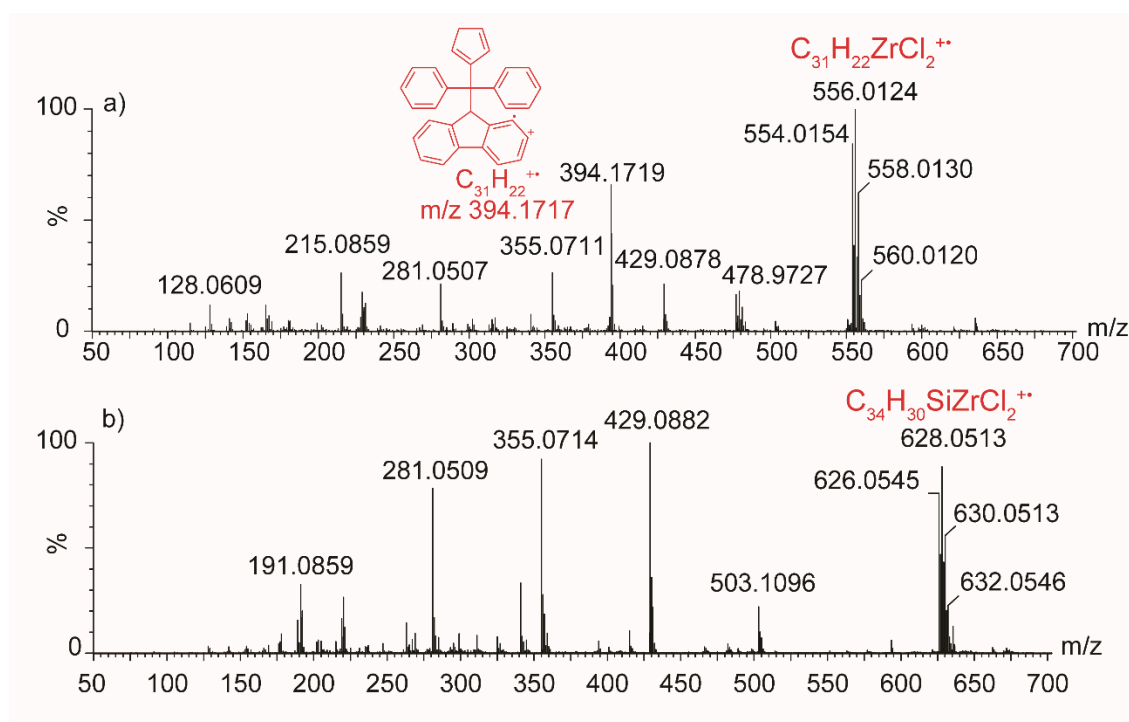


Figure 77 : Spectres de masse du **(a)** catalyseur 1 et **(b)** du catalyseur 2 analysés en infusion directe dans la boîte à gant par APPI-MS

Les spectres de masse obtenus en APPI avec infusion avec ou sans boîte à gant sont très proches. Cette méthode permet donc d'analyser les complexes ne supportant pas d'être manipulés hors d'une atmosphère parfaitement inerte.

5.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce chapitre développe l'analyse de composés organométalliques sensibles par spectrométrie de masse et ionisation à pression atmosphérique. Trois méthodes d'introduction de ces composés sont comparées.

La méthode développée au laboratoire permet la fabrication de capillaires iASAP pouvant être transportés entre les laboratoires et ne requiert aucune solubilisation pouvant dégrader les complexes. Les complexes organométalliques sont maintenus à l'abri de l'eau et de l'oxygène dans le capillaire en verre bouché et sont libérés dans la source d'ionisation grâce à un flux d'azote chauffé. Cette méthode d'introduction des composés permet l'analyse de complexes très sensibles à l'air sans utilisation d'une boîte à gant à proximité du spectromètre de masse. Les deux métallocènes analysés par cette méthode ont pu être très rapidement caractérisés.

L'introduction directe des composés à l'aide d'un flacon sous atmosphère inerte ne fonctionne que pour les composés les moins sensibles mais peut être une première approche pour caractériser rapidement des complexes organométalliques.

L'analyse de composés sensibles par couplage boîte à gant et spectromètre de masse fonctionne très bien et a été utilisée pour caractériser deux métallocènes en APPI. Les composés sont maintenus sous atmosphère inerte tout le long de l'analyse car ils restent dans la boîte à gant. Ce couplage permet d'utiliser différentes sources d'ionisation à condition que les solvants utilisés soient compatibles.

Comparativement à l'iASAP, cette approche permet d'obtenir un signal continu et stable permettant plus facilement de faire des études structurales avancées, ou des suivis de réaction.

Ces méthodes ont montré leur intérêt dans l'analyse de métallocènes mais peuvent aussi être appliquées à d'autres composés sensibles tels que les co-catalyseurs de polymérisation. De plus, ces méthodes d'introduction peuvent être améliorées par différentes voies. Pour le couplage boîte à gant et spectromètre de masse, une diminution du volume mort permettrait de diminuer les risques de dégradation de composés sensibles lors de leur trajet jusqu'au spectromètre de masse, de plus d'autres sources d'ionisation pourront être testées. Par ailleurs, une rampe de température en iASAP pourra être testée pour minimiser les dégradations thermiques et stabiliser les catalyseurs avant leur ionisation. Une variante de l'iASAP avec l'utilisation de la photoionisation à la place du plasma d'azote peut aussi être envisagée.

De plus, grâce à l'utilisation de source à pression atmosphérique, il est possible d'utiliser les instruments commerciaux qui utilisent la mobilité ionique. Ce couplage peut être très intéressant dans le cas de complexes présentant des centres asymétriques ou dans le cas de mélanges complexes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de cette thèse était de déterminer l'apport du couplage de la mobilité ionique et de la spectrométrie de masse pour l'analyse de matrices complexes telles que la matrice pétrolière et dans une moindre mesure les polymères.

La première partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'analyse de la matrice pétrolière et plus particulièrement des matrices pétrolières lourdes. Le premier objectif a été de comprendre comment un spectromètre de mobilité ionique couplé avec un spectromètre de masse à temps de vol pouvait permettre d'obtenir des informations structurales à partir de fractions pétrolières lourdes malgré un pouvoir de résolution relativement faible. Pour cela des fractions lourdes de pétrole, ont été analysées avec plusieurs sources d'ionisation puis une nouvelle méthode de traitement des données de mobilité a été développée. Les différentes informations obtenues ont permis une vision plus exhaustive des composés constituant cette matrice complexe. En effet, la source la plus sélective, l'ESI permet de n'observer que les composés contenant un azote capable de capter un proton et appelés azotes basiques (pyridines, quinolines...). Les autres sources d'ionisation sont nettement moins sélectives et permettent d'observer beaucoup plus de composés. Avec la résolution atteignable par un analyseur à temps de vol et malgré l'ajout de la dimension de mobilité ionique, il n'est pas possible de résoudre tous les composés isobares de ce mélange. Ceci peut en partie s'expliquer en partie par la non orthogonalité des deux dimensions utilisées en IM-MS. Néanmoins, il est possible de tirer des informations utiles pour le raffinage comme la présence de composés soufrés aromatiques car leur défaut de masse permet d'identifier ces composés sans ambiguïté. Pour obtenir des informations sur les isomères présents dans ce mélange, il faut prendre en considération le modèle de Boduszynski. Ce modèle prédit une distribution continue de composés à toutes des températures d'ébullition. Étendu aux isomères, on peut aussi considérer une distribution continue des composés d'isomères pour une même formule

brute. Pour confirmer cette hypothèse, des expériences de fragmentation CID post mobilité ionique ont été réalisées sur plusieurs composés de type azotes basiques et une continuité de spectre de fragmentation différents est bien obtenue. Comme la concentration des différents isomères est propre à chaque échantillon, nous avons alors défini un nouvel indicateur d'isomérisation basé sur la largeur des pics de mobilité ionique. La largeur des pics de mobilité ionique corrigée du phénomène de diffusion des ions dans la cellule de mobilité est en effet essentiellement due à la présence d'isomères. Cet indicateur donne une idée du nombre d'isomère présent dans le mélange sans chercher à les identifier et donc peut être utilisé dans le cadre d'approches non ciblées. Ainsi, il est possible d'appliquer cette méthode automatiquement à l'ensemble des ions d'un mélange pour obtenir une information sur l'isomérisation globale de l'échantillon et ainsi tenter d'adapter en conséquence l'outil de raffinage et anticiper les propriétés des produits raffinés.

La seconde partie de ce travail de thèse est l'étude des polymères à l'aide de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse. Deux études ont été réalisées, tout d'abord nous avons étudié les composés pyrolytiques obtenus par analyse ASAP du polyéthylène et du polypropylène à l'aide de l'IMMS et d'un FT-ICR. Ensuite, nous avons comparé l'ASAP-MS avec l'ESI-MS/MS pour l'analyse de polydiméthylsiloxanes.

Lors de l'analyse par ASAP des polyoléfines, une réaction de pyrolyse à pression atmosphérique a lieu. De nombreux composés sont obtenus suite à cette dégradation du polymère. La réaction majoritaire est l'oxydation des différents fragments de pyrolyse du PE et du PP. Il est apparu en particulier que dans le cas du PP le nombre d'atomes d'oxygène fixés est significativement plus important que dans le cas du PE. De plus, bien que les ions obtenus pour le PP ou le PE aient bien souvent la même composition élémentaire, il est possible de les différencier grâce à la mobilité ionique. Les ions du PP, plus ramifiés, ont une section efficace de collision plus faible que ceux du PE. Par ailleurs,

nous avons aussi montré que la mobilité ionique permet de distinguer les PP de tacticités différentes.

L'analyse des PDMS par ASAP-MS et ESI-MS/MS a permis d'identifier les composés obtenus avec ces deux techniques. Les ions obtenus par les deux techniques sont très similaires ce qui montre l'intérêt de l'ASAP pour la caractérisation de polymères difficiles à analyser en ESI. En effet, la pyrolyse à pression atmosphérique induite par l'ASAP permet l'analyse de polymères de haut poids moléculaires par formation d'ions fragments. Le spectre de masse obtenu est caractéristique du composé et très rapidement réalisable.

La troisième partie de ce travail de thèse s'est effectuée sur l'analyse de composés sensibles à l'air par spectrométrie de masse. Afin de maintenir intact les complexes organométalliques jusqu'à la source d'ionisation, trois méthodes ont été testées pour l'analyse des catalyseurs de polymérisation de type métallocènes. La première méthode utilise des flacons scellés sous boîte à gant qui contiennent les composés intacts jusqu'à leur infusion. Cette méthode ne permet pas de maîtriser complètement l'atmosphère du flacon et donc peut ne pas fonctionner pour des composés trop sensibles. La seconde méthode utilisée consiste à maintenir le catalyseur sous boîte à gant et à la relier au spectromètre de masse. Cette méthode permet de contrôler l'inertie de l'atmosphère tout le long de l'analyse et de choisir la source d'ionisation utilisée mais implique de dédier une boîte à gant à ces analyses et de la placer à proximité du spectromètre de masse. Enfin la troisième méthode développée au sein du laboratoire utilise la source ASAP. Le catalyseur est placé à l'intérieur d'un capillaire en verre ouvert à une extrémité puis est fermé par un bouchon de paraffine. Ce capillaire peut être facilement transporté entre les laboratoires et maintient le catalyseur à l'abri de l'air. La libération de l'analyte s'effectue directement dans la source chauffée ce qui minimise les réactions auxiliaires.

Ces travaux de thèse ont clairement mis en évidence l'intérêt de la mobilité ionique pour la caractérisation de mélanges complexes. L'analyse IMMS permet de réaliser une cartographie complète de l'échantillon tout en obtenant des informations ciblées, de plus l'utilisation des deux dimensions de séparation permet d'accéder à des informations sur l'isomérisation autrement. Appliquée à la matrice pétrolière, l'IMMS a permis de mettre en évidence les composés azotés basiques avec leurs isomères et les composés aromatiques soufrés. Pour l'analyse de polymère, l'IMMS a permis d'observer des différences entre deux polypropylènes de tacticités différentes. Concernant l'analyse de catalyseur de polymérisation l'IMMS permet de nettoyer le spectre de masse des contaminants et des ions indésirables.

Par la suite, il serait intéressant d'appliquer l'analyse IMMS à d'autres mélanges complexes tels que les asphaltènes, ou les cocatalyseurs de polymérisation de type méthylaluminoxanes. De plus, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la polymérisation métallocène, un suivi de réaction par IMMS pourrait être réalisé. Enfin, il serait aussi possible d'étudier d'autres polymères de tacticités différentes par IMMS et d'utiliser des outils chimiométriques pour relier la distribution moléculaire obtenue avec des propriétés macroscopiques de ces polymères.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

Publications scientifiques :

Fouquet, T., Barrère-Mangote, C., Farenc, M., Afonso, C., Giusti, P.: Atmospheric solid analysis probe mass spectrometry vs electrospray tandem mass spectrometry of polydimethylsiloxanes in positive and negative ionization modes.

Rapid. Commun. Mass Sp. **29**, 982-986 (2015).

Farenc, M., Corilo, Y.E., Lalli, P.M., Riches, E., Rodgers, R.P., Afonso, C., Giusti, P.: Comparison of Atmospheric Pressure Ionization for the Analysis of Heavy Petroleum Fractions with Ion Mobility-Mass Spectrometry.

Energy Fuels **30**, 8896-8903 (2016).

Farenc, M., Witt, M., Craven, K., Barrère-Mangote, C., Afonso, C., Giusti, P.: Characterization of polyolefin pyrolysis species produced under ambient conditions by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and ion mobility – mass spectrometry.

J. Am. Soc. Mass Spectrom. (2016). DOI 10.1007/s13361-016-1572-0

Communications scientifiques :

- **International**

- Présentation orale :

American Society of mass spectrometry 2015 (ASMS 2015)

« Comparison of atmospheric solid analysis probe with other ionization sources by ion mobility-mass spectrometry using PetroOrg software » Mathilde Farenc, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, Pierre Giusti

« Characterization of Atmospheric Pressure Polyolefin Pyrolysis Products by Fourier Transform Mass Spectrometry and Ion Mobility – Mass Spectrometry» Carlos Afonso; Mathilde Farenc; Matthias Witt; Kirsten Craven; Caroline Barrère-Mangote; Pierre Giusti

- Poster :

ASMS 2016 « Analysis of metallocene catalyst using atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization coupled with ion mobility - mass spectrometry » Mathilde Farenc, Budagwa Assumani, Alexandre Welle, Carlos Afonso, Pierre Giusti

ASMS 2016 « Inert - atmospheric solid analysis probe: a new fast and easy way to characterize air sensitive compounds by mass spectrometry » Mathilde Farenc, Carlos Afonso, Pierre Giusti

ASMS 2016 et PetroPhase 2016 « Intrinsic ion mobility peak width as an indicator of the isomeric species distribution in petroleum mixtures using ion mobility - mass spectrometry » Mathilde Farenc, Eleanor Riches, Carlos Afonso, Pierre Giusti

SMAP 2015 « Comparison of atmospheric solid analysis probe with other ionization sources by ion mobility-mass spectrometry using PetroOrg software » Mathilde Farenc, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, Pierre Giusti

PetroPhase 2015 « Comparison of atmospheric solid analysis probe with other ionization sources by ion mobility-mass spectrometry using PetroOrg software » Mathilde Farenc, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, Pierre Giusti

Pittcon 2015 et ASMS 2015 « Characterization of atmospheric pressure polyolefin pyrolysis products by Fourier transform mass spectrometry and ion mobility – mass spectrometry » Carlos Afonso, Mathilde Farenc, Matthias Witt, Kirsten Craven, Caroline Barrère-Mangote, Pierre Giusti

- **National :**

- Présentation orale :

Rencontres du Club jeune de la Société française de spectrométrie de masse : « Comparison of atmospheric solid analysis probe with other ionization sources by ion mobility-mass spectrometry using PetroOrg software » Mathilde Farenc, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, Pierre Giusti

Journée Catalyse de polymérisation : « Ion mobility Mass Spectrometry for polymers and metallocenes » Mathilde Farenc, Carlos Afonso, Pierre Giusti

Journées de l'école doctorale normande de chimie : « Comparison of atmospheric solid analysis probe with other ionization sources by ion mobility-mass spectrometry using PetroOrg software » Mathilde Farenc, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, Pierre Giusti

- Poster :

Congrès Français de spectrométrie de masse et d'analyse protéomique 2015 (SMAP)

« Comparison of atmospheric solid analysis probe with other ionization sources by ion mobility-mass spectrometry using PetroOrg software » Mathilde Farenc, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, Pierre Giusti

RÉFÉRENCES

- Ackerman, L. K., G. O. Noonan, and T. H. Begley. Assessing Direct Analysis in Real-Time-Mass Spectrometry (Dart-Ms) for the Rapid Identification of Additives in Food Packaging. *Food Addit. Contam., Part A* **2009**, 26, 1611-1618.
- Agency, International Energy. Key World Energy Statistics 2016 [en ligne]. Disponible sur: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics.html>. (consultée le **24 décembre 2016**).
- Ahmed, A., Y. Cho, K. Giles, E. Riches, J. W. Lee, H. I. Kim, C. H. Choi, and S. Kim. Elucidating Molecular Structures of Nonalkylated and Short-Chain Alkyl ($N < 5$, $(CH_2)_N$) Aromatic Compounds in Crude Oils by a Combination of Ion Mobility and Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometries and Theoretical Collisional Cross-Section Calculations. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 3300-3307.
- Ahmed, A., Y. J. Cho, M. H. No, J. Koh, N. Tomczyk, K. Giles, J. S. Yoo, and S. Kim. Application of the Mason-Schamp Equation and Ion Mobility Mass Spectrometry to Identify Structurally Related Compounds in Crude Oil. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 77-83.
- Altgelt, K. H., and M. M. Boduszynski. *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*; Taylor & Francis: New York, **1993**, p 512.
- Altuntas, Esra, Andreas Krieg, Anja Baumgaertel, Anna C. Crecelius, and Ulrich S. Schubert. Esi, Apci, and Maldi Tandem Mass Spectrometry of Poly(Methyl Acrylate)S: A Comparison Study for the Structural Characterization of Polymers Synthesized Via Crp Techniques and the Software Application to Analyze Ms/Ms Data. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 1595-1605.
- American Petroleum Institute. Api [en ligne]. Disponible sur: <http://www.api.org/>. (consultée le **20 novembre 2016**).
- American Society for Testing and Materials. Astm International [en ligne]. Disponible sur: <http://www.astm.org/>. (consultée le **20 novembre 2016**).
- Amster, I. J. Fourier Transform Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 1325-1337.
- Angelica Hidalgo-Vivas, Peter Wiwel, Berit Hinnemann, Per Zeuthen, Bent O. Petersen, and Jens Ø. Duus. Refractory Nitrogen Compounds in Hydrocracking Pretreatment–Identification and Characterization. *Researchgate* **2015**.
- Asatryan, R., and J. W. Bozzelli. Chain Branching and Termination in the Low-Temperature Combustion of N-Alkanes: 2-Pentyl Radical + O₂, Isomerization and Association of the Second O₂. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7693-7708.
- ASTM. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography, **2011**
- ASTM. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100–Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography, **2011**
- ASTM. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography, **2009**
- Audisio, G., and G. Bajo. Flash Pyrolysis of Poly(Propylene) Stereoisomers *Macromol. Chem. Physic.* **1975**, 176, 991-998.
- Badertscher, Martin, Kaspar Bischofberger, Morton E. Munk, and Ernő Pretsch. A Novel Formalism to Characterize the Degree of Unsaturation of Organic Molecules. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **2001**, 41, 889-893.
- Bae, E., J. G. Na, S. H. Chung, H. S. Kim, and S. Kim. Identification of About 30 000 Chemical Components in Shale Oils by Electrospray Ionization (Esi) and Atmospheric Pressure Photoionization (Appi) Coupled with 15 T Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (Ft-Icr Ms) and a Comparison to Conventional Oil. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2563-2569.
- Bajgur, Chandrasekhar S., Wayne Tikkanen, and Jeffrey L. Petersen. Synthesis, Structural Characterization, and Electrochemistry of Metallocenophane Complexes, [Si(Alkyl)₂(C₅H₄)₂]MCl₂, M = Ti, Zr. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2539-2546.
- Ballesteros-Gomez, A., S. H. Brandsma, J. de Boer, and P. E. G. Leonards. Direct Probe Atmospheric Pressure Photoionization/Atmospheric Pressure Chemical Ionization High-

- Resolution Mass Spectrometry for Fast Screening of Flame Retardants and Plasticizers in Products and Waste. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 2503-2512.
- Ballistreri, Alberto, Domenico Garozzo, and Giorgio Montaudo. Mass Spectral Characterization and Thermal Decomposition Mechanism of Poly(Dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1984**, 17, 1312-1315.
- Barner-Kowollik, Christopher, Thomas P. Davis, and Martina H. Stenzel. Probing Mechanistic Features of Conventional, Catalytic and Living Free Radical Polymerizations Using Soft Ionization Mass Spectrometric Techniques. *Polymer* **2004**, 45, 7791-7805.
- Barner-Kowollik, Christopher, Guillaume Delaittre, Till Gruending, and Thomas Pauloeuhl. In *Mass Spectrometry in Polymer Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, pp 373-403.
- Barrere, C., M. Hubert-Roux, C. Afonso, and A. Racaud. Rapid Analysis of Lubricants by Atmospheric Solid Analysis Probe-Ion Mobility Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2014**, 49, 709-715.
- Barrère, Caroline, Florian Maire, Carlos Afonso, and Pierre Giusti. Atmospheric Solid Analysis Probe-Ion Mobility Mass Spectrometry of Polypropylene. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 9349-9354.
- Barrere, Caroline, Wahiba Selmi, Marie Hubert-Roux, Thierry Coupin, Budagwa Assumani, Carlos Afonso, and Pierre Giusti. Rapid Analysis of Polyester and Polyethylene Blends by Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3576-3582.
- Barrow, M. P., L. A. McDonnell, X. D. Feng, J. Walker, and P. J. Derrick. Determination of the Nature of Naphthenic Acids Present in Crude Oils Using Nanospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Continued Battle against Corrosion. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 860-866.
- Barrow, Mark P., Matthias Witt, John V. Headley, and Kerry M. Peru. Athabasca Oil Sands Process Water: Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 3727-3735.
- Becker, C., F. A. Fernandez-Lima, and D. H. Russell. Ion Mobility-Mass Spectrometry: A Tool for Characterizing the Petroleum. *Spectroscopy* **2009**, 24, 38-42.
- Becker, Chris, Kuangnan Qian, and David H. Russell. Molecular Weight Distributions of Asphaltenes and Deasphalted Oils Studied by Laser Desorption Ionization and Ion Mobility Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 8592-8597.
- Bell, Suzanne Ehart, Robert G. Ewing, Gary A. Eiceman, and Zeev Karpas. Atmospheric Pressure Chemical Ionization of Alkanes, Alkenes, and Cycloalkanes. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, 5, 177-185.
- Benassi, Mario, Artur Berisha, Wanderson Romão, Elbay Babayev, Andreas Römpp, and Bernhard Spengler. Petroleum Crude Oil Analysis Using Low-Temperature Plasma Mass Spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2013**, 27, 825-834.
- Benigni, Paolo, Rebecca Marin, and Francisco Fernandez-Lima. Towards Unsupervised Polyaromatic Hydrocarbons Structural Assignment from Sa-Tims -Ftms Data. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2015**, 18, 151-157.
- Benigni, Paolo, Christopher J. Thompson, Mark E. Ridgeway, Melvin A. Park, and Francisco Fernandez-Lima. Targeted High-Resolution Ion Mobility Separation Coupled to Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry of Endocrine Disruptors in Complex Mixtures. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 4321-4325.
- Beu, Steven C., and David A. Laude. Elimination of Axial Ejection During Excitation with a Capacitively Coupled Open Trapped-Ion Cell for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 177-180.
- Bianchini, Daniela, João Henrique Zimnoch dos Santos, Toshiya Uozumi, and Tsuneji Sano. Characterization of Mao-Modified Silicas. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 185, 223-235.
- Blazso, M., B. Zelei, and E. Jakab. Thermal Decomposition of Low-Density Polyethylene in the Presence of Chlorine-Containing Polymers. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, 35, 221-235.
- Boduszynski, M. M. Composition of Heavy Petroleums .2. Molecular Characterization. *Energy Fuels* **1988**, 2, 597-613.
- Boduszynski, Mieczyslaw M. Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400.Degree.F (760.Degree.C). *Energy Fuels* **1987**, 1, 2-11.
- Boldin, Ivan A., and Eugene N. Nikolaev. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Cell with Dynamic Harmonization of the Electric Field in the Whole Volume by Shaping of the

- Excitation and Detection Electrode Assembly. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**, 25, 122-126.
- Borsdorf, H., E. G. Nazarov, and G. A. Eiceman. Atmospheric Pressure Chemical Ionization Studies of Non-Polar Isomeric Hydrocarbons Using Ion Mobility Spectrometry and Mass Spectrometry with Different Ionization Techniques. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, 13, 1078-1087.
- Borton, David, David S. Pinkston, Matthew R. Hurt, Xiaoli Tan, Khalid Azyat, Alexander Scherer, Rik Tykwinski, *et al.* Molecular Structures of Asphaltenes Based on the Dissociation Reactions of Their Ions in Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 5548-5559.
- Boutin, M., J. Lesage, C. Ostiguy, and M. J. Bertrand. Comparison of Ei and Metastable Atom Bombardment Ionization for the Identification of Polyurethane Thermal Degradation Products. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, 70, 505-517.
- Bozzelli, Joseph W., and Anthony M. Dean. Hydrocarbon Radical Reactions with Oxygen: Comparison of Allyl, Formyl, and Vinyl to Ethyl. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4427-4441.
- Bradt, Paul, Vernon H. Dibeler, and Fred L. Mohler. A New Technique for the Mass-Spectrometric Study of the Pyrolysis Products of Polystyrene. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* **1953**, 50, 201-202.
- Brantley, M. R., M. E. Pettit, B. Harper, B. Brown, and T. Solouki. Automated Peak Width Measurements for Targeted Analysis of Ion Mobility Unresolved Species. *Anal. Chim. Acta* **2016**, 941, 49-60.
- Brantley, Matthew, Behrooz Zekavat, Brett Harper, Rachel Mason, and Touradj Solouki. Automated Deconvolution of Overlapped Ion Mobility Profiles. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2014**, 25, 1-10.
- Brenna, J. T., and William R. Creasy. Experimental Evaluation of Apodization Functions for Quantitative Fourier Transform Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1989**, 90, 151-166.
- Breslow, David S., and Norman R. Newburg. Bis-(Cyclopentadienyl)-Titanium Dichloride — Alkylaluminum Complexes as Catalysts for the Polymerization of Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072-5073.
- Bret-Rouzaut, Nadine, and Jean-Pierre Favennec. *Recherche Et Production Du Pétrole Et Du Gaz: Réserves, Coûts, Contrats*, 2e Edition ed.; Editions Technip, **2010**, p 327.
- Brintzinger, Hans H., David Fischer, Rolf Mülhaupt, Bernhard Rieger, and Robert M. Waymouth. Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**, 34, 1143-1170.
- Broad, William J. Tracing Oil Reserves to Their Tiny Origins [en ligne]. Disponible sur: <http://www.nytimes.com/2010/08/03/science/03oil.html>. (consultée le **12 Dec 2016**).
- Bruins, A. P. Atmospheric-Pressure-Ionization Mass Spectrometry: I. Instrumentation and Ionization Techniques. *TrAC Trends in Anal. Chem.* **1994**, 13, 37-43.
- Brunswick, Pamela, Dayue Shang, Graham van Aggelen, Ralph Hindle, L. Mark Hewitt, Richard A. Frank, Maxine Haberl, and Marcus Kim. Trace Analysis of Total Naphthenic Acids in Aqueous Environmental Matrices by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry-Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry Direct Injection. *J. Chromatogr. A* **2015**.
- Buback, Michael, Holm Frauendorf, Fabian Guenzler, Felix Huff, and Philipp Vana. Determining Initiator Efficiency in Radical Polymerization by Electrospray-Ionization Mass Spectrometry. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 1591-1599.
- Bush, Matthew F., Iain D. G. Campuzano, and Carol V. Robinson. Ion Mobility Mass Spectrometry of Peptide Ions: Effects of Drift Gas and Calibration Strategies. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 7124-7130.
- Campbell, J. Larry, Marc N. Fiddler, Kenroy E. Crawford, Putuma P. Gqamana, and Hilka I. Kenttaemaa. Analysis of Polyethylene by Using Cyclopentadienyl Cobalt Chemical Ionization Combined with Laser-Induced Acoustic Desorption/Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 4020-4026.
- Campuzano, Iain, Matthew F. Bush, Carol V. Robinson, Claire Beaumont, Keith Richardson, Hyungjun Kim, and Hugh I. Kim. Structural Characterization of Drug-Like Compounds by Ion Mobility Mass Spectrometry: Comparison of Theoretical and Experimentally Derived Nitrogen Collision Cross Sections. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 1026-1033.
- Caravatti, P., and M. Allemann. The 'Infinity Cell': A New Trapped-Ion Cell with Radiofrequency Covered Trapping Electrodes for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Org. Mass. Spectrom.* **1991**, 26, 514-518.
- Carrizo, D., C. Domeno, I. Nerin, P. Alfaro, and C. Nerin. Atmospheric Pressure Solid Analysis Probe Coupled to Quadrupole-Time of Flight Mass Spectrometry as a Tool for Screening

- and Semi-Quantitative Approach of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Oxo-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Complex Matrices. *Talanta* **2015**, 131, 175-184.
- Carroll, D. I., I. Dzidic, E. C. Horning, and R. N. Stillwell. Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1981**, 17, 337-406.
- Carroll, D. I., I. Dzidic, R. N. Stillwell, K. D. Haegele, and E. C. Horning. Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. Corona Discharge Ion Source for Use in a Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer-Computer Analytical System. *Anal. Chem.* **1975**, 47, 2369-2373.
- Castro, Pascal M., Petro Lahtinen, Kirill Axenov, Jyrki Viidanoja, Tapio Kotiaho, Markku Leskelä, and Timo Repo. Activation of 2,6-Bis(Imino)Pyridine Iron(II) Chloride Complexes by Methylaluminoxane: An Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry Investigation. *Organometallics* **2005**, 24, 3664-3670.
- Caumette, G., C. P. Lienemann, I. Merdrignac, B. Bouyssiere, and R. Lobinski. Element Speciation Analysis of Petroleum and Related Materials. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2009**, 24, 263-276.
- Caumette, G., C. P. Lienemann, I. Merdrignac, B. Bouyssiere, and R. Lobinski. Fractionation and Speciation of Nickel and Vanadium in Crude Oils by Size Exclusion Chromatography-Icp Ms and Normal Phase Hplc-Icp Ms. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2010**, 25, 1123-1129.
- Chan, J. H., and S. T. Balke. The Thermal Degradation Kinetics of Polypropylene: Part I. Molecular Weight Distribution. *Polym. Degrad. Stabil.* **1997**, 57, 113-125.
- Charles, L. Maldi of Synthetic Polymers with Labile End-Groups *Mass Spectrom. Rev.* **2014**, 33, 523-543.
- Chen, Xiaobo, Benxian Shen, Jinpeng Sun, Chengxiu Wang, Honghong Shan, Chaohe Yang, and Chunyi Li. Characterization and Comparison of Nitrogen Compounds in Hydrotreated and Untreated Shale Oil by Electrospray Ionization (Esi) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (Ft-Icr Ms). *Energy Fuels* **2012**, 26, 1707-1714.
- Chien, James C. W., Woei Min Tsai, and Marvin D. Rausch. Isospecific Polymerization of Propylene Catalyzed by Rac-Ethylenebis(Indenyl)Methylzirconium Cation. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570-8571.
- Chirik, Paul J. Group 4 Transition Metal Sandwich Complexes: Still Fresh after Almost 60 Years†. *Organometallics* **2010**, 29, 1500-1517.
- Cho, Y., A. Ahmed, A. Islam, and S. Kim. Developments in Ft-Icr Ms Instrumentation, Ionization Techniques, and Data Interpretation Methods for Petroleomics. *Mass Spectrom. Rev.* **2015**, 34, 248-263.
- Cho, Y., A. Ahmed, and S. Kim. Application of Atmospheric Pressure Photo Ionization Hydrogen/Deuterium Exchange High-Resolution Mass Spectrometry for the Molecular Level Speciation of Nitrogen Compounds in Heavy Crude Oils. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 9758-9763.
- Cho, Y. J., J. G. Na, N. S. Nho, S. Kim, and S. Kim. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy Fuels* **2012**, 26, 2558-2565.
- Choudhary, T. V., S. Parrott, and B. Johnson. Unraveling Heavy Oil Desulfurization Chemistry: Targeting Clean Fuels. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 1944-1947.
- Christ, Charles S., John R. Eyler, and David E. Richardson. Gas-Phase Reactions of Bis(.Eta.5-Cyclopentadienyl)Methylzirconium¹⁺ with Dihydrogen, Ethylene, and Propylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4038-4039.
- Christ, Charles S., John R. Eyler, and David E. Richardson. Insertion And .Sigma.-Bond Metathesis Pathways in Gas-Phase Reactions of Bis(.Eta.5-Cyclopentadienyl)Methylzirconium(1+) with Dihydrogen and Unsaturated Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 596-607.
- Ciupek, J. D., D. Zakett, R. G. Cooks, and K. V. Wood. High and Low Energy Collision Mass Spectrometry/Mass Spectrometry of Aza and Amino Polynuclear Aromatic Compounds in Coal-Derived Liquids. *Anal. Chem.* **1982**, 54, 2215-2219.
- Coates, Geoffrey W., and Robert M. Waymouth. Oscillating Stereocontrol: A Strategy for the Synthesis of Thermoplastic Elastomeric Polypropylene. *Science* **1995**, 267, 217-219.
- Cody, R. B. Observation of Molecular Ions and Analysis of Nonpolar Compounds with the Direct Analysis in Real Time Ion Source. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 1101-1107.

- Cody, R. B., and A. J. Dane. Soft Ionization of Saturated Hydrocarbons, Alcohols and Nonpolar Compounds by Negative-Ion Direct Analysis in Real-Time Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 329-334.
- Cody, Robert B., James A. Laramée, and H. Dupont Durst. Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2297-2302.
- Collins, D. C., and M. L. Lee. Developments in Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 372, 66-73.
- Colton, R., A. Dagostino, and J. C. Traeger. Electrospray Mass Spectrometry Applied Inorganic and Organometallic Chemistry. *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, 14, 79-106.
- Colton, Ray, and Dainis Dakternieks. An Electrospray Mass Spectrometric Study of Some Mercury Phosphine Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 173-177.
- Comisarow, Melvin B., and Alan G. Marshall. The Early Development of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (Ft-Icr) Spectroscopy. *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 581-585.
- Comisarow, Melvin B., and Alan G. Marshall. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 25, 282-283.
- Comisarow, Melvin B., and Alan G. Marshall. Frequency-Sweep Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 489-490.
- Comisarow, Melvin B., and Alan G. Marshall. Theory of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy. I. Fundamental Equations and Low-Pressure Line Shape. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 110-119.
- Comisarow, Melvin B., and Joe D. Melka. Error Estimates for Finite Zero-Filling in Fourier Transform Spectrometry. *Anal. Chem.* **1979**, 51, 2198-2203.
- Cossoul, E., M. Hubert-Roux, M. Sebban, F. Churlaud, H. Oulyadi, and C. Afonso. Evaluation of Atmospheric Solid Analysis Probe Ionization Coupled to Ion Mobility Mass Spectrometry for Characterization of Poly(Ether Ether Ketone) Polymers. *Anal. Chim. Acta* **2015**, 856, 46-53.
- De Winter, Julien, Vincent Lemaure, Renaud Ballivian, Fabien Chirot, Olivier Coulembier, Rodolphe Antoine, Jerome Lemoine, *et al.* Size Dependence of the Folding of Multiply Charged Sodium Cationized Polylactides Revealed by Ion Mobility Mass Spectrometry and Molecular Modelling. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 9738-9745.
- DePuy, Charles H., Robert Damrauer, John H. Bowie, and John C. Sheldon. Gas-Phase Negative Ion Chemistry of Organosilanes. *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 127-133.
- Desprez, Alain, Brice Bouyssié, Carine Arnaudguilhem, Gabriel Krier, Lionel Vernex-Loset, and Pierre Giusti. Study of the Size Distribution of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Four Crude Oils and Their Distillation Cuts by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2014**, 28, 3730-3737.
- Dhungana, Birendra, Christopher Becker, Behrooz Zekavat, Touradj Solouki, William C. Hockaday, and C. Kevin Chambliss. Characterization of Slow-Pyrolysis Bio-Oils by High-Resolution Mass Spectrometry and Ion Mobility Spectrometry. *Energy Fuels* **2014**, 29, 744-753.
- di Lena, F., E. Quintanilla, and P. Chen. Measuring Rate Constants for Active Species in the Polymerization of Ethylene by Mao-Activated Metallocene Catalysts by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Chem. Commun.* **2005**, 5757-5759.
- Domalain, V., M. Hubert-Roux, V. Tognetti, L. Joubert, C. M. Lange, J. Rouden, and C. Afonso. Enantiomeric Differentiation of Aromatic Amino Acids Using Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 3234-3239.
- Domalain, Virginie, Vincent Tognetti, Marie Hubert-Roux, Catherine M. Lange, Jérôme Joubert, Jacques Rouden, and Carlos Afonso. Role of Cationisation and Multimers Formation for Diastereomers Differentiation by Ion Mobility - Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 1437-1445.
- Dorcier, A., P. J. Dyson, and J. S. McIndoe. Analysis of Coordination and Organometallic Compounds Using Photoionisation Mass Spectrometric Techniques. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4294-4297.
- Dutriez, Thomas, Marion Courtiade, Didier Thiébaud, Hugues Dulot, Fabrice Bertoncini, Jérôme Vial, and Marie-Claire Hennion. High-Temperature Two-Dimensional Gas Chromatography of Hydrocarbons up to Nc60 for Analysis of Vacuum Gas Oils. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 2905-2912.
- Dwivedi, P., C. Wu, L. M. Matz, B. H. Clowers, W. F. Siems, and H. H. Hill, Jr. Gas-Phase Chiral Separations by Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 8200-8206.

- Eelman, Melanie D, Johanna M Blacquiere, Maeve M Moriarty, and Deryn E Fogg. Shining New Light on an Old Problem: Retooling Maldi Mass Spectrometry for Organotransition-Metal Catalysis. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, 47, 303-306.
- Eilertsen, Jan L., Erling Rytter, and Martin Ystenes. In Situ Ftir Spectroscopy During Addition of Trimethylaluminium (Tma) to Methylaluminoxane (Mao) Shows No Formation of Mao-Tma Compounds. *Vib. Spectrosc.* **2000**, 24, 257-264.
- Elkind, J. L., F. D. Weiss, J. M. Alford, R. T. Laaksonen, and R. E. Smalley. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Studies of H₂ Chemisorption on Niobium Cluster Cations. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 5215-5224.
- Energy Information Administration. Crude Oils Have Different Quality Characteristics [en ligne]. Disponible sur: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=7110>. (consultée le **4 octobre 2016**).
- Europe, Plastics. Plastics – the Facts 2016 an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data [en ligne]. Disponible sur: <http://www.plasticseurope.fr/centre-dinformations/publications.aspx>. (consultée le **24 décembre 2016**).
- Evans, W. J., M. A. Johnston, C. H. Fujimoto, and J. Greaves. Utility of Electrospray Mass Spectrometry for the Characterization of Air-Sensitive Organolanthanides and Related Species. *Organometallics* **2000**, 19, 4258-4265.
- Ewen, John A. Mechanisms of Stereochemical Control in Propylene Polymerizations with Soluble Group 4b Metallocene/Methylaluminoxane Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355-6364.
- Ewen, John A., Robert L. Jones, A. Razavi, and Joseph D. Ferrara. Syndiospecific Propylene Polymerizations with Group Ivb Metallocenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255-6256.
- Fan, Tseng Pu. Characterization of Naphthenic Acids in Petroleum by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **1991**, 5, 371-375.
- Farenc, M., E. Riches, C. Afonso, and P. Giusti. "Intrinsic Ion Mobility Peak Width as an Indicator of the Isomeric Species Distribution in Petroleum Mixtures Using Ion Mobility - Mass Spectrometry." Paper presented at the Proceeding of the 64th ASMS conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Antonio, TX, June 5-9 2016.
- Farenc, Mathilde, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, and Pierre Giusti. Comparison of Atmospheric Pressure Ionization for the Analysis of Heavy Petroleum Fractions with Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2016**.
- Farenc, Mathilde, Yuri E. Corilo, Priscila M. Lalli, Eleanor Riches, Ryan P. Rodgers, Carlos Afonso, and Pierre Giusti. Comparison of Atmospheric Pressure Ionization for the Analysis of Heavy Petroleum Fractions with Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2016**, 30, 8896-8903.
- Fasciotti, M., P. M. Lalli, C. F. Klitzke, Y. E. Corilo, M. A. Pudenzi, R. C. L. Pereira, W. Bastos, R. J. Daroda, and M. N. Eberlin. Petroleomics by Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry Using Co₂ as a Drift Gas. *Energy Fuels* **2013**, 27, 7277-7286.
- Feichtinger, Derek, Dietmar A. Plattner, and Peter Chen. Ziegler-Natta-Like Olefin Oligomerization by Alkylzirconocene Cations in an Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometer. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7125-7126.
- Feldermann, Achim, Andrew Ah Toy, Thomas P. Davis, Martina H. Stenzel, and Christopher Barner-Kowollik. An in-Depth Analytical Approach to the Mechanism of the Raft Process in Acrylate Free Radical Polymerizations Via Coupled Size Exclusion Chromatography-Electrospray Ionization Mass Spectrometry (Sec-Esi-MS). *Polymer* **2005**, 46, 8448-8457.
- Fenn, JB, M Mann, CK Meng, SF Wong, and CM Whitehouse. Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules. *Science* **1989**, 246, 64-71.
- Fernandez-Lima, F. A., C. Becker, A. M. McKenna, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, and D. H. Russell. Petroleum Crude Oil Characterization by Ims-MS and Ft-Icr MS. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 9941-9947.
- Fernandez-Lima, F. A., D. A. Kaplan, and M. A. Park. Integration of Trapped Ion Mobility Spectrometry with Mass Spectrometry. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 126106.
- Fernandez-Lima, Francisco, Desmond A. Kaplan, J. Suetering, and Melvin A. Park. Gas-Phase Separation Using a Trapped Ion Mobility Spectrometer. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2011**, 14, 93-98.
- Flick, T. G., I. D. Campuzano, and M. D. Bartberger. Structural Resolution of 4-Substituted Proline Diastereomers with Ion Mobility Spectrometry Via Alkali Metal Ion Cationization. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 3300-3307.

- Foley, C. D., B. Y. Zhang, A. M. Alb, S. Trimpin, and S. M. Grayson. Use of Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry to Elucidate Architectural Dispersity within Star Polymers. *Acs Macro Letters* **2015**, 4, 778-782.
- Fouquet, T., J. Bour, V. Toniazzo, D. Ruch, and L. Charles. Characterization of Ethanolysis Products of Poly(Dimethylsiloxane) Species by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2012**, 26, 2057-2067.
- Fouquet, T., S. Humbel, and L. Charles. Tandem Mass Spectrometry of Trimethylsilyl-Terminated Poly(Dimethylsiloxane) Ammonium Adducts Generated by Electrospray Ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, 22, 649-658.
- Fouquet, Thierry, Valérie Toniazzo, David Ruch, and Laurence Charles. Use of Doubly Charged Precursors to Validate Dissociation Mechanisms of Singly Charged Poly(Dimethylsiloxane) Oligomers. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 1123-1129.
- Fouyer, Kevin, Olivier Lavastre, and David Rondeau. Direct Monitoring of the Role Played by a Stabilizer in a Solid Sample of Polymer Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry: The Case of Irgafos 168 in Polyethylene. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8642-8649.
- Gabrielse, G., L. Haarsma, and S. L. Rolston. Open-Endcap Penning Traps for High Precision Experiments. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1989**, 88, 319-332.
- Gary, James H., Glenn E. Handwerk, and Mark J. Kaiser. *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Fifth Edition ed.; CRC Press, **2007**, p 488.
- Gaspar, A., E. Zellermann, S. Lababidi, J. Reece, and W. Schrader. Impact of Different Ionization Methods on the Molecular Assignments of Asphaltenes by Ft-Icr Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 5257-5267.
- Gaspar, Andras, Elio Zellermann, Sami Lababidi, Jennifer Reece, and Wolfgang Schrader. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2012**, 26, 3481-3487.
- Gates, B. C., and Henrik Topsøe. Reactivities in Deep Catalytic Hydrodesulfurization: Challenges, Opportunities, and the Importance of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron* **1997**, 16, 3213-3217.
- Gauthier, William J., and Scott Collins. Elastomeric Poly(Propylene): Propagation Models and Relationship to Catalyst Structure. *Macromolecules* **1995**, 28, 3779-3786.
- Gauthier, William J., John F. Corrigan, Nicholas J. Taylor, and Scott Collins. Elastomeric Poly(Propylene): Influence of Catalyst Structure and Polymerization Conditions on Polymer Structure and Properties. *Macromolecules* **1995**, 28, 3771-3778.
- Gidden, J., A. T. Jackson, J. H. Scrivens, and M. T. Bowers. Gas Phase Conformations of Synthetic Polymers: Poly (Methyl Methacrylate) Oligomers Cationized by Sodium Ions. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 188, 121-130.
- Gies, Anthony P., Michal Kliman, John A. McLean, and David M. Hercules. Characterization of Branching in Aramid Polymers Studied by Maldi-Ion Mobility/Mass Spectrometry. *Macromolecules* **2008**, 41, 8299-8301.
- Giles, Kevin, Steven D. Pringle, Kenneth R. Worthington, David Little, Jason L. Wildgoose, and Robert H. Bateman. Applications of a Travelling Wave-Based Radio-Frequency-Only Stacked Ring Ion Guide. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2004**, 18, 2401-2414.
- Giles, Kevin, Jonathan P. Williams, and Iain Campuzano. Enhancements in Travelling Wave Ion Mobility Resolution. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**, 25, 1559-1566.
- Gnanou, Yves, and Michel Fontanille In *Techniques de l'ingénieur*; Editions T.I.: <http://www.techniques-ingenieur.fr/>, **2008**; Vol. TIB139DUO.
- Gómez-Elvira, J. M., R. Benavente, and M. C. Martínez. Correlation between Chain Microstructure and Activation Energy in the Pyrolysis of a High Molecular Weight Isotactic Polypropylene. *Polym. Degrad. Stabil.* **2015**, 117, 46-57.
- Goubran, R. A., and A. H. Lawrence. Experimental Signal Analysis in Ion Mobility Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1991**, 104, 163-178.
- Green, J. B., R. J. Hoff, P. W. Woodward, and L. L. Stevens. Separation of Liquid Fossil-Fuels into Acid, Base and Neutral Concentrates .1. An Improved Nonaqueous Ion-Exchange Method. *Fuel* **1984**, 63, 1290-1301.
- Greene, D. L., J. L. Hopson, and J. Li. Have We Run out of Oil Yet? Oil Peaking Analysis from an Optimist's Perspective. *Energy Policy* **2006**, 34, 515-531.
- Gross, Jürgen H. *Mass Spectrometry - a Textbook*, 2 ed.; Springer Berlin Heidelberg, **2011**, p 753.

- Gruendling, Till, Gene Hart-Smith, Thomas P. Davis, Martina H. Stenzel, and Christopher Barner-Kowollik. Enhanced Ionization in Electrospray Ionization Mass Spectrometry of Labile End-Group-Containing Polystyrenes Using Silver(I) Tetrafluoroborate as Doping Salt. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2008**, 41, 1966-1971.
- Gruendling, Till, Russell Pickford, Michael Guilhaus, and Christopher Barner-Kowollik. Degradation of Raft Polymers in a Cyclic Ether Studied Via High Resolution Esi-MS: Implications for Synthesis, Storage, and End-Group Modification. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 7447-7461.
- Guan, S. H., A. G. Marshall, and S. E. Scheppele. Resolution and Chemical Formula Identification of Aromatic Hydrocarbons and Aromatic Compounds Containing Sulfur, Nitrogen, or Oxygen in Petroleum Distillates and Refinery Streams. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 46-71.
- Guan, Shenheng, and Alan G. Marshall. Ion Traps for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Principles and Design of Geometric and Electric Configurations. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1995**, 146, 261-296.
- Guevremont, R., and R. W. Purves. High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry: An Investigation of Leucine Enkephalin Ions Produced by Electrospray Ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, 10, 492-501.
- Haapala, M., J. M. Purcell, V. Saarela, S. Franssila, R. P. Rodgers, C. L. Hendrickson, T. Kotiaho, A. G. Marshall, and R. Kostianen. Microchip Atmospheric Pressure Photoionization for Analysis of Petroleum by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 2799-2803.
- Haken, J. K. Pyrolysis Gas Chromatography of Coating Materials - a Bibliography. *Progress in Organic Coatings* **1999**, 36, 1-10.
- Harrison, A. G. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, **1992**.
- Hart-Smith, Gene, Hugh Chaffey-Millar, and Christopher Barner-Kowollik. Living Star Polymer Formation: Detailed Assessment of Poly(Acrylate) Radical Reaction Pathways Via Esi-MS. *Macromolecules* **2008**, 41, 3023-3041.
- Haunschmidt, Manuela, Christian W. Klampfl, Wolfgang Buchberger, and Robert Hertsens. Rapid Identification of Stabilisers in Polypropylene Using Time-of-Flight Mass Spectrometry and Dart as Ion Source. *Analyst* **2010**, 135, 80-85.
- Headley, J. V., K. M. Peru, and M. P. Barrow. Advances in Mass Spectrometric Characterization of Naphthenic Acids Fraction Compounds in Oil Sands Environmental Samples and Crude Oil—a Review. *Mass Spectrom. Rev.* **2016**, 35, 311-328.
- Headley, J. V., K. M. Peru, M. H. Mohamed, R. A. Frank, J. W. Martin, R. R. O. Hazewinkel, D. Humphries, *et al.* Chemical Fingerprinting of Naphthenic Acids and Oil Sands Process Waters—a Review of Analytical Methods for Environmental Samples. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **2013**, 48, 1145-1163.
- Headley, John V., Kerry M. Peru, Mark P. Barrow, and Peter J. Derrick. Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The Significant Influence of Solvents. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 6222-6229.
- Henderson, M. A., T. K. Trefz, S. Collins, M. Y. Wang, and J. S. McIndoe. Characterization of Isobutylaluminumoxanes by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Organometallics* **2013**, 32, 2079-2083.
- Henderson, Sheila C., Jianwei Li, Anne E. Counterman, and David E. Clemmer. Intrinsic Size Parameters for Val, Ile, Leu, Gln, Thr, Phe, and Trp Residues from Ion Mobility Measurements of Polyamino Acid Ions. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8780-8785.
- Hlatky, Gregory G. Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization: Annual Review for 1996. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 243-296.
- Ho, Teh C., Alan R. Katritzky, and Stephen J. Cato. Effect of Nitrogen Compounds on Cracking Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1589-1597.
- Hofmann, Johanna, Weston B. Struwe, Charlotte A. Scarff, James H. Scrivens, David J. Harvey, and Kevin Pagel. Estimating Collision Cross Sections of Negatively Charged N-Glycans Using Traveling Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 10789-10795.
- Horning, E. C., M. G. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic, and R. N. Stillwell. New Picogram Detection System Based on a Mass Spectrometer with an External Ionization Source at Atmospheric Pressure. *Anal. Chem.* **1973**, 45, 936-943.
- Hoskins, Jessica N., Sarah Trimpin, and Scott M. Grayson. Architectural Differentiation of Linear and Cyclic Polymeric Isomers by Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry. *Macromolecules* **2011**, 44, 6915-6918.

- Hourani, N., J. T. Andersson, I. Moller, M. Amad, M. Witt, and S. M. Sarathy. Atmospheric Pressure Chemical Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for Complex Thiophenic Mixture Analysis. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2013**, 27, 2432-2438.
- Hsu, C. S., Z. M. Liang, and J. E. Campana. Hydrocarbon Characterization by Ultrahigh Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass-Spectrometry. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 850-855.
- Huang, Y., and E. D. Dodds. Ion Mobility Studies of Carbohydrates as Group I Adducts: Isomer Specific Collisional Cross Section Dependence on Metal Ion Radius. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 9728-9735.
- Hughey, C. A., R. P. Rodgers, and A. G. Marshall. Resolution of 11 000 Compositionally Distinct Components in a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4145-4149.
- Hughey, C. A., R. P. Rodgers, A. G. Marshall, K. N. Qian, and W. K. Robbins. Identification of Acidic Nso Compounds in Crude Oils of Different Geochemical Origins by Negative Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Org. Geochem.* **2002**, 33, 743-759.
- Hughey, Christine A., Christopher L. Hendrickson, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Elemental Composition Analysis of Processed and Unprocessed Diesel Fuel by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1186-1193.
- Hughey, Christine A., Christopher L. Hendrickson, Ryan P. Rodgers, Alan G. Marshall, and Kuangnan Qian. Kendrick Mass Defect Spectrum: A Compact Visual Analysis for Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4676-4681.
- Hur, M., I. Yeo, E. Park, Y. H. Kim, J. Yoo, E. Kim, M. H. No, J. Koh, and S. Kim. Combination of Statistical Methods and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for More Comprehensive, Molecular-Level Interpretations of Petroleum Samples. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 211-218.
- Irwin, W. J. *Analytical Pyrolysis — a Comprehensive Guide*; Marcel Dekker: New York **1982**, p 600.
- Jackson, Anthony T., Hilary T. Yates, James H. Scrivens, Glenn Critchley, Jeff Brown, Martin R. Green, and Robert H. Bateman. The Application of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Combined with Collision-Induced Dissociation to the Analysis of Synthetic Polymers. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1996**, 10, 1668-1674.
- Jagerdeo, E., J. A. Clark, J. N. Leibowitz, and L. J. Reda. Rapid Analysis of Forensic Samples Using an Atmospheric Solid Analysis Probe Interfaced to a Linear Ion Trap Mass Spectrometer. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2015**, 29, 205-212.
- Janiak, C., and F. Blank. Metallocene Catalysts for Olefin Oligomerization. *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 14-22.
- Janusson, Eric, G. Bryce McGarvey, Farhana Islam, Christine Rowan, and J. Scott McIndoe. Selective Mass Spectrometric Analysis of Thiols Using Charge-Tagged Disulfides. *Analyst* **2016**.
- Jeanne Dit Fouque, K., C. Afonso, S. Zirah, J. D. Hegemann, M. Zimmermann, M. A. Marahiel, S. Rebuffat, and H. Lavanant. Ion Mobility-Mass Spectrometry of Lasso Peptides: Signature of a Rotaxane Topology. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 1166-1172.
- Jenkins, A. D., P. Kratochvil, R. F. T. Stepto, and U. W. Suter. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287-2311.
- Jewell, D. M., E. W. Albaugh, B. E. Davis, and R. G. Ruberto. Integration of Chromatographic and Spectroscopic Techniques for Characterization of Residual Oils *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1974**, 13, 278-282.
- Jin, Jang Mi, Sunghwan Kim, and Justin E. Birdwell. Molecular Characterization and Comparison of Shale Oils Generated by Different Pyrolysis Methods. *Energy Fuels* **2012**, 26, 1054-1062.
- Jirasko, R., and M. Holcapek. Structural Analysis of Organometallic Compounds with Soft Ionization Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, 30, 1013-1036.
- Jjunju, Fred P. M., Abraham K. Badu-Tawiah, Anyin Li, Santosh Soparawalla, Iman S. Roqan, and R. Graham Cooks. Hydrocarbon Analysis Using Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization. *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, 345-347, 80-88.
- Juyal, Priyanka, Amy M. McKenna, Andrew Yen, Ryan P. Rodgers, Christopher M. Reddy, Robert K. Nelson, A. Ballard Andrews, *et al.* Analysis and Identification of Biomarkers and Origin of Color in a Bright Blue Crude Oil. *Energy Fuels* **2011**, 25, 172-182.

- Kailemia, Muchena J., Melvin Park, Desmond A. Kaplan, Andre Venot, Geert-Jan Boons, Lingyun Li, Robert J. Linhardt, and I. Jonathan Amster. High-Field Asymmetric-Waveform Ion Mobility Spectrometry and Electron Detachment Dissociation of Isobaric Mixtures of Glycosaminoglycans. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2014**, 25, 258-268.
- Kaminsky, Walter. Discovery of Methylaluminoxane as Cocatalyst for Olefin Polymerization. *Macromolecules* **2012**, 45, 3289-3297.
- Kaminsky, Walter. *Polyolefins: 50 Years after Ziegler and Natta Ii Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts*; Springer Berlin Heidelberg, **2013**; Vol. 1-366.
- Kaminsky, Walter, Andreas Funck, and Heinrich Hahnsen. New Application for Metallocene Catalysts in Olefin Polymerization. *Dalton Trans.* **2009**, 8803-8810.
- Kaminsky, Walter, Klaus Külper, Hans H. Brintzinger, and Ferdinand R. W. P. Wild. Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylaluminoxane as Cocatalyst. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1985**, 24, 507-508.
- Kanu, A. B., P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, and H. H. Hill. Ion Mobility-Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2008**, 43, 1-22.
- Karas, Michael, Matthias Glückmann, and Jürgen Schäfer. Ionization in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization: Singly Charged Molecular Ions Are the Lucky Survivors. *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 1-12.
- Keki, Sandor, Lajos Nagy, Akos Kuki, and Miklos Zsuga. A New Method for Mass Spectrometry of Polyethylene Waxes: The Chloride Ion Attachment Technique by Atmospheric Pressure Photoionization. *Macromolecules* **2008**, 41, 3772-3774.
- Kemper, Paul R., and Michael T. Bowers. A Hybrid Double-Focusing Mass Spectrometer—High-Pressure Drift Reaction Cell to Study Thermal Energy Reactions of Mass-Selected Ions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1990**, 1, 197-207.
- Kendrick, Edward. A Mass Scale Based on $\text{CH}_2 = 14.0000$ for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds. *Anal. Chem.* **1963**, 35, 2146-2154.
- Kim, S., R. W. Kramer, and P. G. Hatcher. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5336-5344.
- Kim, Young Hwan, and Sunghwan Kim. Improved Abundance Sensitivity of Molecular Ions in Positive-Ion Apci Ms Analysis of Petroleum in Toluene. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, 21, 386-392.
- Klein, G. C., S. Kim, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall. Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences between Pressure-Drop and Solvent-Drop Asphaltenes Determined by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2006**, 20, 1965-1972.
- Klein, G. C., S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, and A. Yen. Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. Ii. Detailed Compositional Comparison of Asphaltenes Deposit to Its Crude Oil Counterpart for Two Geographically Different Crude Oils by Esi Ft-Icr Ms. *Energy Fuels* **2006**, 20, 1973-1979.
- Klein, Geoffrey C., Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Identification of Hydrotreatment-Resistant Heteroatomic Species in a Crude Oil Distillation Cut by Electrospray Ionization Ft-Icr Mass Spectrometry. *Fuel* **2006**, 85, 2071-2080.
- Kolakowski, Beata M., J. Stuart Grossert, and Louis Ramaley. The Importance of Both Charge Exchange and Proton Transfer in the Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, 15, 301-310.
- Kruse, Todd M., Hsi-Wu Wong, and Linda J. Broadbelt. Mechanistic Modeling of Polymer Pyrolysis: Polypropylene. *Macromolecules* **2003**, 36, 9594-9607.
- La Vopa, Vito, and Charles N. Satterfield. Poisoning of Thiophene Hydrodesulfurization by Nitrogen Compounds. *J. Catal.* **1988**, 110, 375-387.
- Ladaviere, Catherine, Patrick Lacroix-Desmazes, and Frederic Delolme. First Systematic Maldi/Esi Mass Spectrometry Comparison to Characterize Polystyrene Synthesized by Different Controlled Radical Polymerizations. *Macromolecules* **2009**, 42, 70-84.
- Lai, S. Y., J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, and P. W. S. Chum.USA, Numéro de brevet: 5,272,236 (**1993**).
- Lalli, Priscila M., Yuri E. Corilo, Maíra Fasciotti, Maria Francesca Riccio, Gilberto Fernandes de Sá, Romeu J. Daroda, Gustavo H. M. F. Souza, *et al.* Baseline Resolution of Isomers by Traveling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry: Investigating the Effects of Polarizable Drift Gases and Ionic Charge Distribution. *J. Mass Spectrom.* **2013**, 48, 989-997.

- Lalli, Priscila M., Yuri E. Corilo, Steven M. Rowland, Alan G. Marshall, and Ryan P. Rodgers. Isomeric Separation and Structural Characterization of Acids in Petroleum by Ion Mobility Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2015**, 29, 3626-3633.
- Lattimer, R. P. Direct Analysis of Polypropylene Compounds by Thermal-Desorption and Pyrolysis Mass-Spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1993**, 26, 65-92.
- Lattimer, Robert P. Pyrolysis Field-Ionization Mass-Spectrometry of Polyolefins *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, 31, 203-225.
- Le Vot, Clotilde, Carlos Afonso, Claude Beaugrand, and Jean-Claude Tabet. Penning Ionization-Ft-Icr: Application to Diesel Fuel Analysis. *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**, 367, 35-42.
- Lehrle, Roy S., and Deborah S. Sarson. Polymer Molecular Weight Distribution: Results from Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Compared with Those from Gel-Permeation Chromatography. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1995**, 9, 91-92.
- Li, Guangtao, Xin Li, Zheng Ouyang, and R. Graham Cooks. Carbon–Carbon Bond Activation in Saturated Hydrocarbons by Field-Assisted Nitrogen Fixation. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**, 52, 1040-1043.
- Li, Z. Y., S. J. Valentine, and D. E. Clemmer. Complexation of Amino Compounds by 18c6 Improves Selectivity by Ims-Ims-MS: Application to Petroleum Characterization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, 22, 817-827.
- Li, Ze-kun, Jin-sen Gao, Gang Wang, Quan Shi, and Chun-ming Xu. Influence of Nonbasic Nitrogen Compounds and Condensed Aromatics on Coker Gas Oil Catalytic Cracking and Their Characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 9415-9424.
- Liu, P., Q. A. Shi, K. H. Chung, Y. H. Zhang, N. Pan, S. Q. Zhao, and C. M. Xu. Molecular Characterization of Sulfur Compounds in Venezuela Crude Oil and Its Sara Fractions by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 5089-5096.
- Lobodin, Vladislav V., Leonard Nyadong, Brian M. Ruddy, Matthew Curtis, Patrick R. Jones, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Dart Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for Analysis of Complex Organic Mixtures. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, 378, 186-192.
- Løver, Thomas, William Henderson, Graham A. Bowmaker, John M. Seakins, and Ralph P. Cooney. Electrospray Mass Spectrometry of Highly Moisture-Sensitive Metal Alkoxides. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1553-1558.
- Lubben, A. T., J. S. McIndoe, and A. S. Weller. Coupling an Electrospray Ionization Mass Spectrometer with a Glovebox: A Straightforward, Powerful, and Convenient Combination for Analysis of Air-Sensitive Organometallics. *Organometallics* **2008**, 27, 3303-3306.
- Luda, Maria Paola, and Riccardo Dall'Anese. On the Microstructure of Polypropylenes by Pyrolysis GC–MS. *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**, 110, 35-43.
- Ma, Xiaoliang, Kinya Sakanishi, and Isao Mochida. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 218-222.
- Ma, Xiaoliang, Kinya Sakanishi, and Isao Mochida. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2487-2494.
- Maire, F., K. Neeson, R. Denny, M. McCullagh, C. Lange, C. Afonso, and P. Giusti. Identification of Ion Series Using Ion Mobility Mass Spectrometry: The Example of Alkyl-Benzothiophene and Alkyl-Dibenzothiophene Ions in Diesel Fuels. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5530-5534.
- Mallin, Daniel T., Marvin D. Rausch, Ye Gang Lin, Sizhong Dong, and James C. W. Chien. Rac-[Ethylidene(1-Eta.5-Tetramethylcyclopentadienyl)(1-Eta.5-Indenyl)]Dichlorotitanium and Its Homopolymerization of Propylene to Crystalline-Amorphous Block Thermoplastic Elastomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2030-2031.
- Marotta, E., and C. Paradisi. A Mass Spectrometry Study of Alkanes in Air Plasma at Atmospheric Pressure. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, 20, 697-707.
- Marshall, A. G., C. L. Hendrickson, and G. S. Jackson. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer. *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 1-35.
- Marshall, A. G., and F. R. Verdun. *Fourier Transforms in Nmr, Optical, and Mass Spectrometry: A User's Handbook*; Elsevier: Amsterdam, **1990**.
- Marshall, Alan G. Milestones in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Technique Development. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 200, 331-356.
- Marshall, Alan G., and Christopher L. Hendrickson. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Detection: Principles and Experimental Configurations. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 215, 59-75.

- Marshall, Alan G., and Ryan P. Rodgers. *Petroleomics: Chemistry of the Underworld*. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 18090-18095.
- Marshall, Alan G., and Ryan P. Rodgers. *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 37, 53-59.
- Marshall, Alan G., and Francis R. Verdun. In *Fourier Transforms in Nmr, Optical, and Mass Spectrometry*; Elsevier: Amsterdam, **1990**, pp 225-278.
- Mason, Edward A., and Homer W. Schamp Jr. Mobility of Gaseous Ions in Weak Electric Fields. *Ann. Phys.* **1958**, 4, 233-270.
- Mason, Mark R., Janna M. Smith, Simon G. Bott, and Andrew R. Barron. Hydrolysis of Tri-Tert-Butylaluminum: The First Structural Characterization of Alkylalumoxanes [(R₂al)₂O]N and (R₂al)N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971-4984.
- May, J. C., C. R. Goodwin, N. M. Lareau, K. L. Leaptrot, C. B. Morris, R. T. Kurulugama, A. Mordehai, *et al.* Conformational Ordering of Biomolecules in the Gas Phase: Nitrogen Collision Cross Sections Measured on a Prototype High Resolution Drift Tube Ion Mobility-Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 2107-2116.
- McDaniel, E. W., D. W. Martin, and W. S. Barnes. Drift Tube-Mass Spectrometer for Studies of Low-Energy Ion-Molecule Reactions. *Rev. Sci. Instrum.* **1962**, 33, 2-7.
- McDonnell, Liam A., Peter J. Derrick, Brian B. Powell, and Philip Double. Sustained Off-Resonance Irradiation Collision-Induced Dissociation of Linear, Substituted and Cyclic Polyesters Using a 9.4 T Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2003**, 9, 117-128.
- McEwen, Charles, and Steven Gutteridge. Analysis of the Inhibition of the Ergosterol Pathway in Fungi Using the Atmospheric Solids Analysis Probe (Asap) Method. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, 18, 1274-1278.
- McEwen, Charles N. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- McEwen, Charles N. Recent Developments in Polymer Characterization Using Mass Spectrometry. *Adv. Mass Spectrom.* **2004**, 16, 215-227.
- McEwen, Charles N., and Barbara S. Larsen. Fifty Years of Desorption Ionization of Nonvolatile Compounds. *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**.
- McEwen, Charles N., and Richard G. McKay. A Combination Atmospheric Pressure Lc/Ms:Gc/Ms Ion Source: Advantages of Dual Ap-Lc/Ms:Gc/Ms Instrumentation. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, 16, 1730-1738.
- McEwen, Charles N., Richard G. McKay, and Barbara S. Larsen. Analysis of Solids, Liquids, and Biological Tissues Using Solids Probe Introduction at Atmospheric Pressure on Commercial Lc/Ms Instruments. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 7826-7831.
- McKenna, A. M., G. T. Blakney, F. Xian, P. B. Glaser, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall. Heavy Petroleum Composition. 2. Progression of the Boduszynski Model to the Limit of Distillation by Ultrahigh-Resolution Ft-Icr Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2939-2946.
- McKenna, A. M., J. M. Purcell, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall. Heavy Petroleum Composition. 1. Exhaustive Compositional Analysis of Athabasca Bitumen Hvgo Distillates by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Definitive Test of the Boduszynski Model. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2929-2938.
- McKenna, Amy M., Jeffrey T. Williams, Jonathan C. Putman, Christoph Aeppli, Christopher M. Reddy, David L. Valentine, Karin L. Lemkau, *et al.* Unprecedented Ultrahigh Resolution Ft-Icr Mass Spectrometry and Parts-Per-Billion Mass Accuracy Enable Direct Characterization of Nickel and Vanadyl Porphyrins in Petroleum from Natural Seeps. *Energy Fuels* **2014**, 28, 2454-2464.
- Mesle, M. F., J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold. Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential. *J. Phys. Chem-US* **1996**, 100, 16082-16086.
- Mess, Aylin, Jens-Peter Vietzke, Claudius Rapp, and Wittko Francke. Qualitative Analysis of Tackifier Resins in Pressure Sensitive Adhesives Using Direct Analysis in Real Time Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 7323-7330.
- Meurer, E. C., L. S. Santos, R. A. Pilli, and M. N. Eberlin. Probing the Mechanism of the Petasis Olefination Reaction by Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass and Tandem Mass Spectrometry. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1391-1394.
- Michelmann, Karsten, Joshua A. Silveira, Mark E. Ridgeway, and Melvin A. Park. Fundamentals of Trapped Ion Mobility Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, 26, 14-24.
- Mie, A., M. Jorntén-Karlsson, B. O. Axelsson, A. Ray, and C. T. Reimann. Enantiomer Separation of Amino Acids by Complexation with Chiral Reference Compounds and High-Field

- Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry: Preliminary Results and Possible Limitations. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2850-2858.
- Miladi, M., B. Zekavat, S. M. Munisamy, and T. Solouki. A Systematic Study on the Effect of Histidine Position and Fragment Ion Size on the Formation of B(N) Ions. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, 316, 164-173.
- Mochida, Isao, and Ki-Hyouk Choi. An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2004**, 47, 145-163.
- Montaudo, Giorgio, Maurizio S. Montaudo, Concetto Puglisi, and Filippo Samperi. Characterization of Polymers by Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry. End Group Determination and Molecular Weight Estimates in Poly(Ethylene Glycols). *Macromolecules* **1995**, 28, 4562-4569.
- Montaudo, Giorgio, Maurizio S. Montaudo, Concetto Puglisi, and Filippo Samperi. Characterization of Polymers by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry: Molecular Weight Estimates in Samples of Varying Polydispersity. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1995**, 9, 453-460.
- Morsa, Denis, Thomas Defize, Dominique Dehareng, Christine Jérôme, and Edwin De Pauw. Polymer Topology Revealed by Ion Mobility Coupled with Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 9693-9700.
- Mullins, Oliver C., Ryan P. Rodgers, Peter Weinheber, Geoffrey C. Klein, Lalitha Venkataramanan, A. Ballard Andrews, and Alan G. Marshall. Oil Reservoir Characterization Via Crude Oil Analysis by Downhole Fluid Analysis in Oil Wells with Visible-near-Infrared Spectroscopy and by Laboratory Analysis with Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2006**, 20, 2448-2456.
- Murgasova, Renata, and David M. Hercules. Maldi of Synthetic Polymers - an Update. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 226, 151-162.
- Nagy, Lajos, Tibor Nagy, Gyoergy Deak, Akos Kuki, Borbala Antal, Miklos Zsuga, and Sandor Keki. Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (Dart-Ms) of Highly Non-Polar Low Molecular Weight Polyisobutylenes. *J. Mass Spectrom.* **2015**, 50, 1071-1078.
- Nasri, N. Shawal, Jenny M. Jones, Valerie A. Dupont, and Alan Williams. A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts. *Energy Fuels* **1998**, 12, 1130-1134.
- Natta, Giulio, Piero Pino, Giorgio Mazzanti, and Umberto Giannini. A Crystallizable Organometallic Complex Containing Titanium and Aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975-2976.
- Nikolaev, Eugene N., Ivan A. Boldin, Roland Jertz, and Gökhan Baykut. Initial Experimental Characterization of a New Ultra-High Resolution FT-ICR Cell with Dynamic Harmonization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, 22, 1125-1133.
- Noestheden, M. R., J. V. Headley, K. M. Peru, M. P. Barrow, L. L. Burton, T. Sakuma, P. Winkler, and J. L. Campbell. Rapid Characterization of Naphthenic Acids Using Differential Mobility Spectrometry and Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 10264-10272.
- Page Wikipedia Metallocene. [en ligne]. Disponible sur: <http://en.wikipedia.org/wiki/Metallocene>. (consultée le 10/11/2014).
- Panchenko, V. N., N. V. Semikolenova, I. G. Danilova, E. A. Paukshtis, and V. A. Zakharov. Irs Study of Ethylene Polymerization Catalyst Sio₂/Methylaluminoxane/Zirconocene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 142, 27-37.
- Panda, S. K., J. T. Andersson, and W. Schrader. Characterization of Supercomplex Crude Oil Mixtures: What Is Really in There? *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, 48, 1788-1791.
- Panda, S. K., K. J. Brockmann, T. Benter, and W. Schrader. Atmospheric Pressure Laser Ionization (Apli) Coupled with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Applied to Petroleum Samples Analysis: Comparison with Electrospray Ionization and Atmospheric Pressure Photoionization Methods. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2011**, 25, 2317-2326.
- Panda, Saroj K., Wolfgang Schrader, Adnan al-Hajji, and Jan T. Andersson. Distribution of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Three Saudi Arabian Crude Oils as Determined by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2007**, 21, 1071-1077.
- Panda, SarojK, JanT Andersson, and Wolfgang Schrader. Mass-Spectrometric Analysis of Complex Volatile and Nonvolatile Crude Oil Components: A Challenge. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 389, 1329-1339.

- Pasynkiewicz, S. Alumoxanes: Synthesis, Structures, Complexes and Reactions. *Polyhedron* **1990**, 9, 429-453.
- Peacock, Patricia M., and Charles N. McEwen. Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3957-3964.
- Peacock, Patricia M., and Charles N. McEwen. Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 3417-3428.
- Pellegrin, Valdo. Molecular Formulas of Organic Compounds: The Nitrogen Rule and Degree of Unsaturation. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 626.
- Penafiel, Johanne, Amelia V. Hesketh, Ori Granot, and J. Scott McIndoe. Electron Ionization Mass Spectrometric Analysis of Air- and Moisture-Sensitive Organometallic Compounds. *Dalton Trans.* **2016**.
- Pereira, T. M. C., G. Vanini, L. V. Tose, F. M. R. Cardoso, F. P. Fleming, P. T. V. Rosa, C. J. Thompson, *et al.* Ft-Icr Ms Analysis of Asphaltenes: Asphaltenes Go in, Fullerenes Come Out. *Fuel* **2014**, 131, 49-58.
- Pereira, Thieres M. C., Gabriela Vanini, Emanuele C. S. Oliveira, Felipe M. R. Cardoso, Felipe P. Fleming, Alvaro C. Neto, Valdemar Lacerda Jr, *et al.* An Evaluation of the Aromaticity of Asphaltenes Using Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry – Appi(±)Ft-Icr Ms. *Fuel* **2014**, 118, 348-357.
- Petucci, C., and J. Diffendal. Atmospheric Solids Analysis Probe: A Rapid Ionization Technique for Small Molecule Drugs. *J. Mass Spectrom.* **2008**, 43, 1565-1568.
- Plattner, Dietmar A. Electrospray Mass Spectrometry Beyond Analytical Chemistry: Studies of Organometallic Catalysis in the Gas Phase. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, 207, 125-144.
- Ponthus, Jérémie, and Eleanor Riches. Evaluating the Multiple Benefits Offered by Ion Mobility-Mass Spectrometry in Oil and Petroleum Analysis. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2013**, 16, 95-103.
- Purcell, J. M., C. L. Hendrickson, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall. Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for Complex Mixture Analysis. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 5906-5912.
- Purcell, J. M., I. Merdrignac, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, T. Gauthier, and I. Guibard. Stepwise Structural Characterization of Asphaltenes During Deep Hydroconversion Processes Determined by Atmospheric Pressure Photoionization (Appi) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (Ft-Icr) Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2257-2265.
- Purcell, Jeremiah M., Christopher L. Hendrickson, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Atmospheric Pressure Photoionization Proton Transfer for Complex Organic Mixtures Investigated by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, 18, 1682-1689.
- Purcell, Jeremiah M., Priyanka Juyal, Do-Gyun Kim, Ryan P. Rodgers, Christopher L. Hendrickson, and Alan G. Marshall. Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2007**, 21, 2869-2874.
- Qian, K., R. P. Rodgers, C. L. Hendrickson, M. R. Emmett, and A. G. Marshall. Reading Chemical Fine Print: Resolution and Identification of 3000 Nitrogen-Containing Aromatic Compounds from a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Heavy Petroleum Crude Oil. *Energy Fuels* **2001**, 15, 492-498.
- Qian, Kuangnan, Kathleen E. Edwards, Anthony S. Mennito, Clifford C. Walters, and J. Douglas Kushnerick. Enrichment, Resolution, and Identification of Nickel Porphyrins in Petroleum Asphaltene by Cyclograph Separation and Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 413-419.
- Qian, Kuangnan, Anthony S. Mennito, Kathleen E. Edwards, and Dave T. Ferrughelli. Observation of Vanadyl Porphyrins and Sulfur-Containing Vanadyl Porphyrins in a Petroleum Asphaltene by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2008**, 22, 2153-2160.
- Qian, Kuangnan, Winston K. Robbins, Christine A. Hughey, Helen J. Cooper, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Resolution and Identification of Elemental Compositions for More Than 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1505-1511.

- Quintanilla, E., F. di Lena, and P. Chen. Chain Transfer to Aluminium in Mao-Activated Metallocene-Catalyzed Polymerization Reactions. *Chem. Commun.* **2006**, 4309-4311.
- Radhakrishnan, T. S. New Method for Evaluation of Kinetic Parameters and Mechanism of Degradation from Pyrolysis-Gc Studies: Thermal Degradation of Polydimethylsiloxanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 441-450.
- Reiner, E. J., K. Worrall, P. Hancock, P. Silcock, L. Shen, and K. A. MacPherson. Analysis of Persistent Halogenated Organics Using Atmospheric Pressure Gas Chromatography (Apgc). *Organohalogen Compd.* **2010**, 72, 1273-1276, 1274 pp.
- Rempp, Paul, and Edward W. Merrill. *Polymer Synthesis*, 2nd Revised ed.; Huthig & Wepf: Heidelberg and New York, **1991**, p 344.
- Resconi, Luigi, Luigi Cavallo, Anna Fait, and Fabrizio Piemontesi. Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253-1346.
- Revercomb, H. E., and E. A. Mason. Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis - a Review. *Anal. Chem.* **1975**, 47, 970-983.
- Richardson, David E., N. George Alameddin, Matthew F. Ryan, Thomas Hayes, John R. Eyler, and Allen R. Siedle. Intrinsic Ancillary Ligand Effects in Cationic Zirconium Polymerization Catalysts: Gas-Phase Reactions of [L2zrch3]⁺ Cations with Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11244-11253.
- Robb, Damon B., and Michael W. Blades. Factors Affecting Primary Ionization in Dopant-Assisted Atmospheric Pressure Photoionization (Da-Appi) for Lc/Ms. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, 17, 130-138.
- Robb, Damon B., and Michael W. Blades. State-of-the-Art in Atmospheric Pressure Photoionization for Lc/Ms. *Anal. Chim. Acta* **2008**, 627, 34-49.
- Robb, Damon B., Thomas R. Covey, and Andries P. Bruins. Atmospheric Pressure Photoionization: An Ionization Method for Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3653-3659.
- Robinson, E. W., D. E. Garcia, R. D. Leib, and E. R. Williams. Enhanced Mixture Analysis of Poly(Ethylene Glycol) Using High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry Combined with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2190-2198.
- Rodgers, R. P., C. A. Hughey, C. L. Hendrickson, and A. G. Marshall. Advanced Characterization of Petroleum Crude and Products by High Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2002**, 224, U570-U570.
- Rodgers, R. P., and A. M. McKenna. Petroleum Analysis. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 4665-4687.
- Rodgers, R. P., F. M. White, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, and K. V. Andersen. Resolution, Elemental Composition, and Simultaneous Monitoring by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry of Organosulfur Species before and after Diesel Fuel Processing. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4743-4750.
- Rohner, Tatiana C., Niels Lion, and Hubert H. Girault. Electrochemical and Theoretical Aspects of Electrospray Ionisation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, 3056-3068.
- Rokushika, Souji, Hiroyuki Hatano, Michael A. Baim, and Herbert H. Hill. Resolution Measurement for Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1902-1907.
- Rothenbacher, Thorsten, and Wolfgang Schwack. Rapid and Nondestructive Analysis of Phthalic Acid Esters in Toys Made of Poly(Vinyl Chloride) by Direct Analysis in Real Time Single-Quadrupole Mass Spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2009**, 23, 2829-2835.
- Ruddy, B. M., M. Huettel, J. E. Kostka, V. V. Lobodin, B. J. Bythell, A. M. McKenna, C. Aeppli, et al. Targeted Petroleomics: Analytical Investigation of Macondo Well Oil Oxidation Products from Pensacola Beach. *Energy Fuels* **2014**, 28, 4043-4050.
- Ruh, Ernest L., James J. Moran, and Robert D. Thompson. *Systems of Units. National and International Aspects*; Kayan, Carl F.: American Association for the Advancement of Science, **1959**, p 29.
- Santos, J. M., R. D. Galaverna, M. A. Pudenzi, E. M. Schmidt, N. L. Sanders, R. T. Kurulugama, A. Mordehai, et al. Petroleomics by Ion Mobility Mass Spectrometry: Resolution and Characterization of Contaminants and Additives in Crude Oils and Petrofuels. *Anal. Methods* **2015**, 7, 4450-4463.
- Santos, L. S., L. Knaack, and J. O. Metzger. Investigation of Chemical Reactions in Solution Using Api-Ms. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 246, 84-104.
- Santos, L. S., and J. O. Metzger. Study of Homogeneously Catalyzed Ziegler-Natta Polymerization of Ethene by Esi-Ms. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, 45, 977-981.

- Schrader, Wolfgang, Saroj K. Panda, Klaus J. Brockmann, and Thorsten Benter. Characterization of Non-Polar Aromatic Hydrocarbons in Crude Oil Using Atmospheric Pressure Laser Ionization and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (Appli Ft-Icr Ms). *Analyst* **2008**, 133, 867-869.
- Schulz, H., W. Bohringer, P. Waller, and F. Ousmanov. Gas Oil Deep Hydrodesulfurization: Refractory Compounds and Retarded Kinetics. *Catal. Today* **1999**, 49, 87-97.
- Semard, Gaëlle, Mohamed Adahchour, and Jean-François Focant. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, Ramos Lourdes, Ed.; Elsevier, **2009**, pp 15-48.
- Senninger, Thierry In *Techniques de l'ingénieur*; Editions T.I.: <http://www.techniques-ingenieur.fr/>, **1998**; Vol. TIB325DUO.
- Shi, Quan, Dujie Hou, Keng H. Chung, Chunming Xu, Suoqi Zhao, and Yahe Zhang. Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude Oil and Its Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (Sara) and Non-Basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2545-2553.
- Shi, Quan, Chunming Xu, Suoqi Zhao, Keng H. Chung, Yahe Zhang, and Wei Gao. Characterization of Basic Nitrogen Species in Coker Gas Oils by Positive-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 563-569.
- Shi, Quan, Suoqi Zhao, Zhiming Xu, Keng H. Chung, Yahe Zhang, and Chunming Xu. Distribution of Acids and Neutral Nitrogen Compounds in a Chinese Crude Oil and Its Fractions: Characterized by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 4005-4011.
- Shvartsburg, A. A., and R. D. Smith. Fundamentals of Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 9689-9699.
- Shvartsburg, Alexandre A., and Martin F. Jarrold. An Exact Hard-Spheres Scattering Model for the Mobilities of Polyatomic Ions. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 261, 86-91.
- Sinn, Hansjoerg, and Walter Kaminsky. Ziegler-Natta Catalysis. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99-149.
- Sinn, Hansjörg, Walter Kaminsky, Hans-Jürgen Vollmer, and Rüdiger Woldt. "Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1980**, 19, 390-392.
- Sithole, Bruce, and Chu Watanabe. Using Py-Gc/Ms to Detect and Measure Silicone Defoamers in Pulp Fibres and Mill Deposits. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, 103, 8-16.
- Smith, D. P., T. W. Knapman, I. Campuzano, R. W. Malham, J. T. Berryman, S. E. Radford, and A. E. Ashcroft. Deciphering Drift Time Measurements from Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry Studies. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**, 15, 113-130.
- Smith, Donald F., Parviz Rahimi, Alem Teclemariam, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Characterization of Athabasca Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil Distillation Cuts by Negative/Positive Electrospray Ionization and Automated Liquid Injection Field Desorption Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2008**, 22, 3118-3125.
- Smith, Donald F., Tanner M. Schaub, Sunghwan Kim, Ryan P. Rodgers, Parviz Rahimi, Alem Teclemariam, and Alan G. Marshall. Characterization of Acidic Species in Athabasca Bitumen and Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil by Negative-Ion Esi Ft-Icr Ms with and without Acid-Ion Exchange Resin Prefractionation. *Energy Fuels* **2008**, 22, 2372-2378.
- Smith, M. J. P., N. R. Cameron, and J. A. Mosely. Evaluating Atmospheric Pressure Solids Analysis Probe (Asap) Mass Spectrometry for the Analysis of Low Molecular Weight Synthetic Polymers. *Analyst* **2012**, 137, 4524-4530.
- Snyder, L. R. Nitrogen and Oxygen Compound Types in Petroleum - Total Analysis of an 850-1000 Degrees °F Distillate from a California Crude Oil. *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1084-&.
- Sone, Makoto , Saiki Hasegawa, Satoru Yamada, and Akihiro Yano. Numéro de brevet: JPH08176222 (**1996**).
- Song, Junkan, Christian H. Grun, Ron M. A. Heeren, Hans-Gerd Janssen, and Oscar F. van den Brink. High-Resolution Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry on Poly(Methyl Methacrylate). *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2010**, 49, 10168-10171.
- Spaleck, W., M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, and W. A. Herrmann. High-Molecular-Weight Polypropylene through Specifically Designed Zirconocene Catalysts *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1992**, 31, 1347-1350.

- Spaleck, W., F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulus. The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts *Organometallics* **1994**, 13, 954-963.
- Spangler, G. E., and C. I. Collins. Peak Shape Analysis and Plate Theory for Plasma Chromatography *Anal. Chem.* **1975**, 47, 403-407.
- Stanford, Lateefah A., Sunghwan Kim, Geoffrey C. Klein, Donald F. Smith, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Identification of Water-Soluble Heavy Crude Oil Organic-Acids, Bases, and Neutrals by Electrospray Ionization and Field Desorption Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 2696-2702.
- Stanford, Lateefah A., Sunghwan Kim, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Characterization of Compositional Changes in Vacuum Gas Oil Distillation Cuts by Electrospray Ionization Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance (Ft-Icr) Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2006**, 20, 1664-1673.
- Stanislaus, Antony, Abdulazeem Marafi, and Mohan S. Rana. Recent Advances in the Science and Technology of Ultra Low Sulfur Diesel (Ulsd) Production. *Catal. Today* **2010**, 153, 1-68.
- Stehling, U., J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mulhaupt, and F. Langhauser. Ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands - Effects on Catalytic Activity and Polymer-Chain Length. *Organometallics* **1994**, 13, 964-970.
- Sun, N. A., P. Chelme-Ayala, N. Klammerth, K. N. McPhedran, M. S. Islam, L. Perez-Estrada, P. Drzewicz, *et al.* Advanced Analytical Mass Spectrometric Techniques and Bioassays to Characterize Untreated and Ozonated Oil Sands Process-Affected Water. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 11090-11099.
- Swogger, K. W., and C. I. Kao. Polyolefins Viii. *Pap., Reg. Technol. Conf.-Soc. Plast. Eng.* **1993**, 14.
- Syage, J. A. Mechanism of M+H (+) Formation in Photoionization Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, 15, 1521-1533.
- Syage, J. A., M. D. Evans, and K. A. Hanold. Photoionization Mass Spectrometry. *Am. Lab.* **2000**, 32, 24-+.
- Tabrizchi, Mahmoud, and Elham Khezri. The Effect of Ion Molecule Reactions on Peaks in Ion Mobility Spectrometry. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2008**, 11, 19-25.
- Teräväinen, Marjo J., Jaana M. H. Pakarinen, Kim Wickström, and Pirjo Vainiotalo. Comparison of the Composition of Russian and North Sea Crude Oils and Their Eight Distillation Fractions Studied by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Effect of Suppression. *Energy Fuels* **2007**, 21, 266-273.
- Terrier, P., B. Desmazières, J. Tortajada, and W. Buchmann. Apci/Appi for Synthetic Polymer Analysis. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, 30, 854-874.
- Tomczyk, N. A., R. E. Winans, J. H. Shinn, and R. C. Robinson. On the Nature and Origin of Acidic Species in Petroleum. 1. Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1498-1504.
- Torker, Sebastian, Daniel Merki, and Peter Chen. Gas-Phase Thermochemistry of Ruthenium Carbene Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4808-4814.
- Trefz, T. K., M. A. Henderson, M. Y. Wang, S. Collins, and J. S. McIndoe. Mass Spectrometric Characterization of Methylaluminoxane. *Organometallics* **2013**, 32, 3149-3152.
- Trefz, Tyler K., Matthew A. Henderson, Mikko Linnolahti, Scott Collins, and J. Scott McIndoe. Mass Spectrometric Characterization of Methylaluminoxane-Activated Metallocene Complexes. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 2980-2991.
- Trimpin, S., and D. E. Clemmer. Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry Snapshots for Assessing the Molecular Compositions of Complex Polymeric Systems. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 9073-9083.
- Trimpin, Sarah, Kanchana Wijerathne, and Charles N. McEwen. Rapid Methods of Polymer and Polymer Additives Identification: Multi-Sample Solvent-Free Maldi, Pyrolysis at Atmospheric Pressure, and Atmospheric Solids Analysis Probe Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 654, 20-25.
- Tritto, Incoronata, Christel Méalares, Maria Carmela Sacchi, and Paolo Locatelli. Methylaluminoxane: Nmr Analysis, Cryoscopic Measurements and Cocatalytic Ability in Ethylene Polymerization. *Macromol. Chem. Physic.* **1997**, 198, 3963-3977.
- Turnbull, A., E. Slavcheva, and B. Shone. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion* **1998**, 54, 922-930.

- Van Krevelen, D. W. Graphical-Statistical Method for the Study of Structure and Reaction Processes of Coal. *Fuel* **1950**, 29, 269-284.
- Vendeuvre, Colombe, Fabrice Bertoncini, Didier Espinat, Didier Thiébaut, and Marie-Claire Hennion. Multidimensional Gas Chromatography for the Detailed Piona Analysis of Heavy Naphtha: Hyphenation of an Olefin Trap to Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1090, 116-125.
- Vendeuvre, Colombe, Rosario Ruiz-Guerrero, Fabrice Bertoncini, Laurent Duval, Didier Thiébaut, and Marie-Claire Hennion. Characterisation of Middle-Distillates by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (Gc × Gc): A Powerful Alternative for Performing Various Standard Analysis of Middle-Distillates. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1086, 21-28.
- Vetere, Alessandro, and Wolfgang Schrader. 1-and 2-Photon Ionization for Online FAIMS-Ftms Coupling Allows New Insights into the Constitution of Crude Oils. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 8874-8879.
- Volland, Martin August Otfried, Christian Adlhart, Christoph Alexander Kiener, Peter Chen, and Peter Hofmann. Catalyst Screening by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry: Hofmann Carbenes for Olefin Metathesis. *Chem. - Eur. J.* **2001**, 7, 4621-4632.
- Von Mühlen, Carin, Eniz C. De Oliveira, Claudia A. Zini, Elina B. Caramão, and Philip J. Marriott. Characterization of Nitrogen-Containing Compounds in Heavy Gas Oil Petroleum Fractions Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 3572-3580.
- W. Henderson, J.S. McIndoe. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
- Wagner, Albert F., Irene R. Slagle, Dariusz Sarzynski, and David Gutman. Experimental and Theoretical Studies of the Ethyl + Oxygen Reaction Kinetics. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1853-1868.
- Wall, Leo A. Mass-Spectrometric Investigation of the Thermal Decomposition of Polymers. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* **1948**, 41, 315-322.
- Wang, Meng, Suoqi Zhao, Keng H. Chung, Chunming Xu, and Quan Shi. Approach for Selective Separation of Thiophenic and Sulfidic Sulfur Compounds from Petroleum by Methylation/Demethylation. *Anal. Chem.* **2014**, 87, 1083-1088.
- Wang, Y. G., X. Y. Wei, J. Liu, Z. K. Li, S. Z. Wang, Y. H. Wang, G. J. Kang, X. Fan, and Z. M. Zong. Analysis of Some Coal-Related Model Compounds and Coal Derivates with Atmospheric Solids Analysis Probe Mass Spectrometer. *Fuel* **2014**, 128, 302-313.
- Wang, Yu, Que Huang, Zhongyue Zhou, Jiuzhong Yang, Fei Qi, and Yang Pan. Online Study on the Pyrolysis of Polypropylene over the HZSM-5 Zeolite with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2015**, 29, 1090-1098.
- Webb, Ian K., Sandilya V. B. Garimella, Aleksey V. Tolmachev, Tsung-Chi Chen, Xinyu Zhang, Randolph V. Norheim, Spencer A. Prost, *et al.* Experimental Evaluation and Optimization of Structures for Lossless Ion Manipulations for Ion Mobility Spectrometry with Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 9169-9176.
- Weidner, Steffen M., and Sarah Trimpin. Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 4349-4361.
- Weidner, Steffen M., and Sarah Trimpin. Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 4811-4829.
- Wesdemiotis, C., N. Solak, M. J. Polce, D. E. Dabney, K. Chaicharoen, and B. C. Katzenmeyer. Fragmentation Pathways of Polymer Ions. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, 30, 523-559.
- Whitson, Sara E., Gabor Erdodi, Joseph P. Kennedy, Robert P. Lattimer, and Chrys Wesdemiotis. Direct Probe-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry of Cross-Linked Copolymers and Copolymer Blends. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 7778-7785.
- Wilkinson, Geoffrey, M. Rosenblum, M. C. Whiting, and R. B. Woodward. The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125-2126.
- Woods, A. S., M. Ugarov, T. Egan, J. Koomen, K. J. Gillig, K. Fuhrer, M. Gonin, and J. A. Schultz. Lipid/Peptide/Nucleotide Separation with Maldi-Ion Mobility-Tof Ms. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2187-2195.
- Worstell, Jonathan H., Stephen R. Daniel, and Greg Frauenhoff. Deposit Formation in Liquid Fuels. 3. The Effect of Selected Nitrogen Compounds on Diesel Fuel. *Fuel* **1981**, 60, 485-487.

- Wu, C. P., K. N. Qian, C. C. Walters, and A. Mennito. Application of Atmospheric Pressure Ionization Techniques and Tandem Mass Spectrometry for the Characterization of Petroleum Components. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, 377, 728-735.
- Wu, C., K. Qian, M. Nefliu, and R. G. Cooks. Ambient Analysis of Saturated Hydrocarbons Using Discharge-Induced Oxidation in Desorption Electrospray Ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, 21, 261-267.
- Wu, Chunping, Kuangnan Qian, Clifford C. Walters, and Anthony Mennito. Application of Atmospheric Pressure Ionization Techniques and Tandem Mass Spectrometry for the Characterization of Petroleum Components. *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**.
- Wu, Kuang Jen, and Robert W. Odom. Characterizing Synthetic Polymers by Maldi Ms. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 456A-461A.
- Wytenbach, T., G. von Helden, and M. T. Bowers. Gas-Phase Conformation of Biological Molecules: Bradykinin. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8355-8364.
- Yalcin, Talat, William E. Wallace, Charles M. Guttman, and Liang Li. Metal Powder Substrate-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry for Polyethylene Analysis. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4750-4756.
- Yamashita, Masamichi, and John B. Fenn. Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4451-4459.
- Yamashita, Masamichi, and John B. Fenn. Negative Ion Production with the Electrospray Ion Source. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4671-4675.
- Yang, Z., and A. B. Attygalle. Aliphatic Hydrocarbon Spectra by Helium Ionization Mass Spectrometry (Hims) on a Modified Atmospheric-Pressure Source Designed for Electrospray Ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, 22, 1395-1402.
- Zekavat, Behrooz, and Touradj Solouki. Chemometric Data Analysis for Deconvolution of Overlapped Ion Mobility Profiles. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**, 23, 1873-1884.
- Zhan, D. L., and J. B. Fenn. Electrospray Mass Spectrometry of Fossil Fuels. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 194, 197-208.
- Zhang, Fang, Su Guo, Manyu Zhang, Zhixu Zhang, and Yinlong Guo. Characterizing Ion Mobility and Collision Cross Section of Fatty Acids Using Electrospray Ion Mobility Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2015**, 50, 906-913.
- Zhang, Yahe, Chunming Xu, Quan Shi, Suoqi Zhao, Keng H. Chung, and Dujie Hou. Tracking Neutral Nitrogen Compounds in Subfractions of Crude Oil Obtained by Liquid Chromatography Separation Using Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 6321-6326.
- Zhang, Yahe, Linzhou Zhang, Zhiming Xu, Na Zhang, Keng H. Chung, Suoqi Zhao, Chunming Xu, and Quan Shi. Molecular Characterization of Vacuum Resid and Its Fractions by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry with Various Ionization Techniques. *Energy Fuels* **2014**, 28, 7448-7456.
- Zhou, Shaolian, and Matthias Hamburger. Application of Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry in Natural Product Analysis. Evaluation and Optimization of Electrospray and Heated Nebulizer Interfaces. *J. Chromatogr. A* **1996**, 755, 189-204.
- Zhu, Xiaochun, Quan Shi, Yahe Zhang, Na Pan, Chunming Xu, Keng H. Chung, and Suoqi Zhao. Characterization of Nitrogen Compounds in Coker Heavy Gas Oil and Its Subfractions by Liquid Chromatographic Separation Followed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2011**, 25, 281-287.
- Zhurov, K. O., A. N. Kozhinov, and Y. O. Tsybin. Hexagonal Class Representation for Fingerprinting and Facile Comparison of Petroleomic Samples. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5311-5315.
- Zoorob, Grace, Francine Byrde Brown, and Joseph Caruso. Electrospray Mass Spectrometry as a Technique for the Elemental Analysis of Metals and Organometals. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1997**, 12, 517-524.
- Zurek, Eva, and Tom Ziegler. Theoretical Studies of the Structure and Function of Mao (Methylaluminoxane). *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 107-148.

RÉSUMÉ

Le pétrole est une matrice complexe qui est raffinée afin d'être valorisée. Les fractions obtenues après raffinage sont variées et vont des composés légers (gaz, gazole ...) aux composés lourds (distillats sous vide, bitumes...). La coupe naphtha subit des traitements tels que le vapocraquage pour obtenir les oléfines qui sont ensuite polymérisés notamment grâce à la catalyse métallocène pour produire les polyoléfines. Ce travail de thèse a porté sur la caractérisation des distillats sous vide, des polyoléfines, et des catalyseurs métallocènes afin de mieux maîtriser les différentes étapes du raffinage. Une comparaison des différentes sources à pression atmosphérique a été réalisée pour l'étude de distillats sous vide par spectrométrie de masse à mobilité ionique (IMMS). L'*electrospray* (ESI+) permet d'ioniser sélectivement les composés azotés basiques alors que la source ASAP ainsi que la source photoionisation à pression atmosphérique (APPI) permettent une identification des composés soufrés de type benzothiophènes. Les données IMMS obtenues en ESI fournissent des informations sur l'isomérisie des composés azotés de ce mélange complexe. Pour mieux comprendre ce contenu isomérique, un indicateur d'isomérisie basé sur la largeur à mi-hauteur des pics de mobilité ionique, a été développé. L'analyse de polymère a été réalisée à l'aide de la source ASAP. En particulier, dans le cas du polypropylène (PP) et du polyéthylène (PE) de nombreux résidus pyrolytiques fortement oxydés ont été mis en évidence. Des différences significatives en terme d'abondances relatives et au niveau des temps de dérive en mobilité ionique sont observées entre les polyoléfines et notamment entre des PP tactiques et atactiques. Enfin, une méthode d'analyse par ASAP de composés sensibles à l'air a été développée et a permis l'analyse des composés de type métallocènes, utilisés pour la polymérisation des polyoléfines.

Mots clefs : mobilité ionique, spectrométrie de masse, matrice complexes, sources d'ionisation, polymère, métallocène,

Contribution of ion mobility coupled to mass spectrometry for the analysis of petroleum products and polymers

ABSTRACT

Petroleum is a highly complex mixture that needs to be refined in order to be commercialized. The petroleum fractions have various compositions from gasoline to petroleum coke. Naphtha distillation cut gives olefins by steamcracking which are polymerised using metallocene catalysts to produce polyolefins. This thesis work focused on the characterisation of vacuum gas oils, polyolefins and metallocene catalysts to better understand and optimized refining processes. A comparison of atmospheric pressure ionisation sources was realised for the characterisation of vacuum gas oils by ion mobility – mass spectrometry (IMMS). Electrospray (ESI+) source allows to selectively analyse the basic nitrogen containing species. The ASAP and APPI (atmospheric pressure photoionisation) sources allows to identify sulphur containing compounds like benzothiophenes. Based on the IMMS data, a new indicator based on the full width at half maximum (FWHM) of ion mobility peaks was developed to obtain isomeric information without any identification of the species. Polymers were also analysed using the ASAP source. In particular, polypropylene (PP) and polyethylene (PE) were analysed by ASAP-IMMS and allow us to identify the oxidized species obtained by atmospheric pressure pyrolysis. The relative abundance of these species and their drift time were significantly different between the different samples and notably between isotactic PP and atactic PP. Finally, a new method based on the ASAP source was developed to analyse air sensitive compounds like metallocene used for polyolefin polymerisation.

Keywords: ion mobility, mass spectrometry, complex matrices, ionisation sources, polymer, metallocene