

# Identification des additifs dans les matériaux plastiques

## Analyse directe par spectrométrie de masse couplée à la mobilité ionique

Caroline Barrère, Florian Maire, Carlos Afonso et Pierre Giusti

**Résumé** La caractérisation des matériaux plastiques s'avère particulièrement difficile puisque ce sont des mélanges complexes, souvent très peu solubles dans les solvants usuels. Une stratégie analytique innovante, basée sur l'utilisation d'une sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (ASAP) couplée à la mobilité ionique (IM) et la spectrométrie de masse (MS) a été mise au point. Rapide et ne nécessitant pas de préparation d'échantillon, cette méthode permet l'identification d'additifs dans des matrices polymères complexes, telles que des polypropylènes commerciaux, grâce à leur mise en évidence sur une carte bidimensionnelle ( $m/z$  en fonction du temps de dérive) obtenu par IM/MS.

**Mots-clés** Plastiques, polypropylène, additifs, sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique, mobilité ionique, spectrométrie de masse.

**Abstract** **Characterization of additives in plastics: direct analysis by IM/MS**  
The structural characterization of plastics is particularly difficult because they are low solubility complex mixtures. An innovative strategy, based on atmospheric-pressure solid analysis probe (ASAP) coupled with ion mobility (IM) and mass spectrometry (MS) was developed. This method is quick and does not require any sample preparation. It allows the identification of additives to be performed in complex polymeric matrix such as commercial polypropylene by using their highlighting in the bi-dimensional  $m/z$  vs drift time plot obtained by IM/MS.

**Keywords** **Plastics, polypropylene, additives, atmospheric-pressure solid analysis probe, ion mobility, mass spectrometry.**

Les matériaux polymères synthétiques, aussi appelés « plastiques », sont depuis de nombreuses années parmi les matériaux les plus utilisés dans notre société. L'engouement pour ce type de matériaux s'explique par la grande diversité des propriétés accessibles à un coût de production avantageux, et pour des applications aussi diverses que l'emballage alimentaire, le matériel médical, le textile, l'ameublement ou les lubrifiants.

Depuis la prise de conscience des risques liés à la présence d'un perturbateur endocrinien – le bisphénol A – dans les plastiques destinés aux nourrissons en 2010, l'identification des additifs dans ces matériaux est devenue un enjeu sociétal majeur, mais n'en reste pas moins un réel défi analytique. En effet, la caractérisation des matériaux plastiques s'avère particulièrement difficile puisque, d'une part, ce sont des mélanges complexes, et, d'autre part, ils sont souvent très peu solubles dans les solvants usuels. De nombreuses stratégies d'analyse par spectrométrie de masse ont été reportées, mais elles s'avèrent longues et contraignantes à mettre en œuvre, puisqu'elles demandent des étapes d'extraction des additifs de la matrice polymère [1-2].

Les travaux de recherche présentés ici ont été menés conjointement par le laboratoire de recherche Chimie Organique Bioorganique, Réactivité et Analyse (COBRA) et la société Total. Ils ont permis de mettre au point une stratégie

analytique rapide et sans préparation préalable d'échantillon. Elle est basée sur l'utilisation d'une sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (« atmospheric solid analysis probe », ASAP) couplée à la mobilité ionique (IM) et la spectrométrie de masse (MS) pour l'identification d'additifs dans des matrices polymères complexes, telles que des polypropylènes commerciaux, plastiques parmi les plus utilisés.

Le couplage de la mobilité ionique à la spectrométrie de masse constitue l'un des derniers développements technologiques majeurs en spectrométrie de masse, qui est devenu récemment accessible grâce à la mise sur le marché d'un instrument par la société Waters. Les principes généraux de ce couplage, ainsi que le fonctionnement de la source ASAP seront décrits dans une première partie. Les résultats de l'analyse de deux polypropylènes formulés commerciaux seront ensuite détaillés.

### Le couplage ASAP-IM/MS

#### Source d'ionisation ASAP

La sonde d'analyse de solides à pression atmosphérique (ASAP), récemment introduite par McEwen [3], est constituée principalement d'une tige de verre sur laquelle est déposé

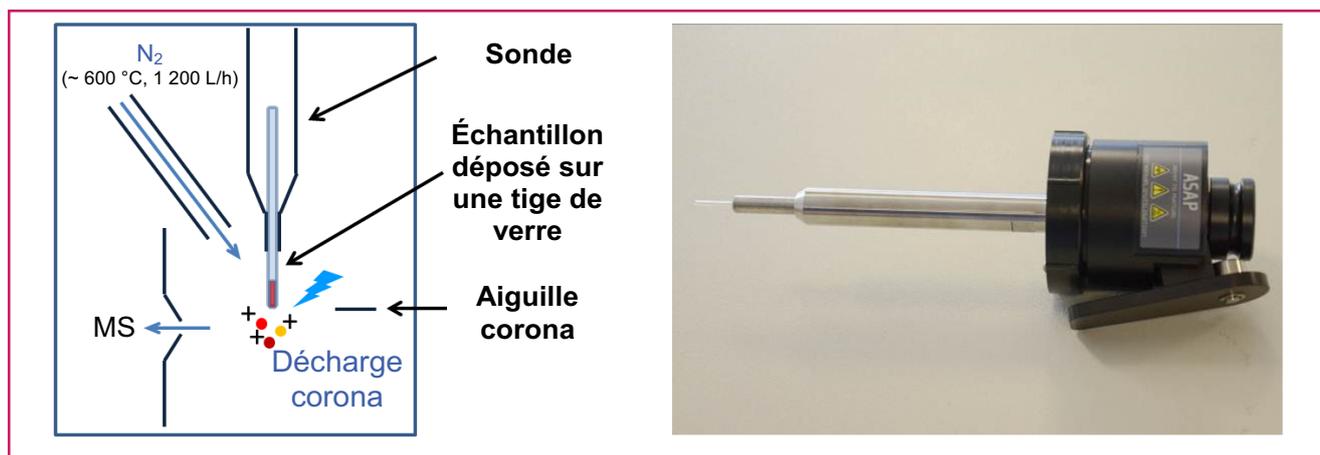


Figure 1 - Principe de la source ASAP (à gauche) et photographie de la sonde (à droite). Ce dispositif permet l'ionisation d'échantillons complexes de polarités variées par analyse directe.

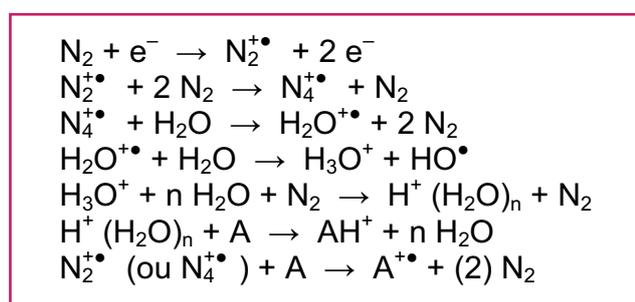


Figure 2 - Mécanisme des réactions induites dans la source ASAP par la décharge corona en mode d'ionisation positif, conduisant à l'ionisation d'un analyte A par transfert de proton ou par transfert de charge [3].



l'échantillon (figure 1, gauche) et d'une aiguille corona (figure 1, droite). Un flux de gaz de désolvatation, généralement de l'azote, chauffé entre 50 et 650 °C permet de désorber thermiquement et/ou pyrolyser l'échantillon en fonction de la température utilisée et du caractère plus ou moins volatil de l'échantillon. Une fois en phase gazeuse, les analytes sont alors ionisés à l'aide du plasma généré à la pointe de l'aiguille corona sur laquelle est appliquée une tension de plusieurs kV (formation d'une décharge électrique « corona » due à l'ionisation du milieu grâce au fort potentiel électrique appliqué).

Les analytes issues de l'échantillon, notées A, sont ionisées soit par transfert de charge, ce qui conduit à la formation de cations ou d'anions radicalaires ( $A^{+\bullet}$ ), soit par transfert de proton, formant ainsi des molécules protonées  $[A+H]^+$  ou déprotonées  $[A-H]^-$ , selon une cascade de réactions décrites par le mécanisme de la figure 2 pour le mode d'ionisation positif.

L'ionisation d'un analyte A en  $A^{+\bullet}$ ,  $[A+H]^+$  ou  $[A-H]^-$  se fera préférentiellement par l'une ou l'autre de ces voies, en fonction de son affinité protonique (ou acidité) et de la présence de trace de solvant protique dans l'atmosphère de la source. Il est cependant courant d'observer un mélange d'ions provenant de ces deux voies. Il est intéressant de noter que les processus de transfert de proton ou de transfert de charge peuvent être favorisés en modifiant l'atmosphère de la source, par ajout respectivement de solvant protique (eau, méthanol...) ou de solvant aromatique (benzène, toluène...) [3]. En effet, la présence de solvant protique dans l'atmosphère de la source va permettre une plus grande disponibilité des protons nécessaires à la première voie d'ionisation. Les traces de solvant aromatique vont quant à elles facilement s'ioniser de manière radicalaire dans la source et promouvoir ainsi l'ionisation par transfert de charge des analytes.

Cette source d'ionisation permet l'analyse rapide et sans traitement de l'échantillon, qui peut être solide et déposé en frottant l'extrémité du capillaire sur la surface de l'échantillon, ou liquide, et dans ce cas déposé par trempage de l'extrémité de la tige de verre. Comme ce dispositif permet d'ioniser des composés de polarités très variées, son utilisation s'est donc rapidement étendue à une large gamme d'analytes : biologiques (nucléosides, tissus), molécules organiques (pesticides) ou polymères synthétiques ainsi que leurs additifs [4-6].

### Intérêt de l'analyse par IM/MS

La spectrométrie de mobilité ionique (IM) est fondée sur le mouvement des ions à travers un gaz neutre sous l'influence d'un champ électrique. Le principe général de cette technique est illustré sur la figure 3.

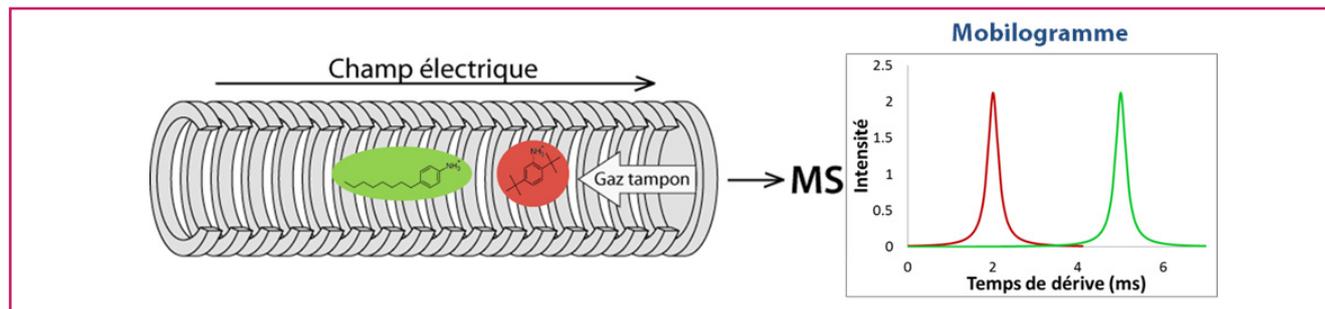


Figure 3 - Principe d'une cellule de mobilité ionique. Les pics des ions sont détectés à des temps de dérive variables selon leur section efficace de collision avec le gaz tampon.

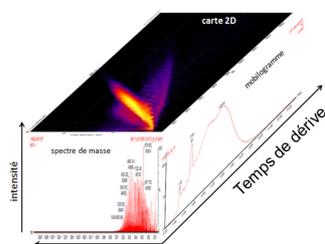
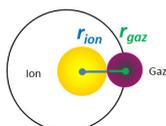
### La mobilité ionique pour un tube de dérive [7]

- **Mouvement** des ions dans un gaz sous la contrainte d'un **champ E**.
- La **vitesse** de l'ion est proportionnelle à **E** :  $V_d = KE = L/t_d$ .
- Le **coefficient de mobilité (K)** est fonction de l'ion et du gaz tampon :

$$K = \frac{(18\pi)^{1/2}}{16} \frac{e}{N(K_b T)^{1/2}} \frac{z}{\Omega} \sqrt{(m_{\text{gaz}} + m_{\text{ion}})(m_{\text{gaz}} m_{\text{ion}})}$$

- La **section efficace de collision d'une sphère ( $\Omega$ )** = compacité/conformation d'un ion.

$$\Omega = \pi(r_{\text{ion}} + r_{\text{gaz}})^2$$



Résultat de l'analyse IM/MS

$L$  : longueur du tube de dérive ;  $K_b$  : constante de Boltzmann ;  $N$  : densité du gaz ;  $e$  : charge de l'électron ;  $T$  : température ;  $z$  : charge de l'ion.

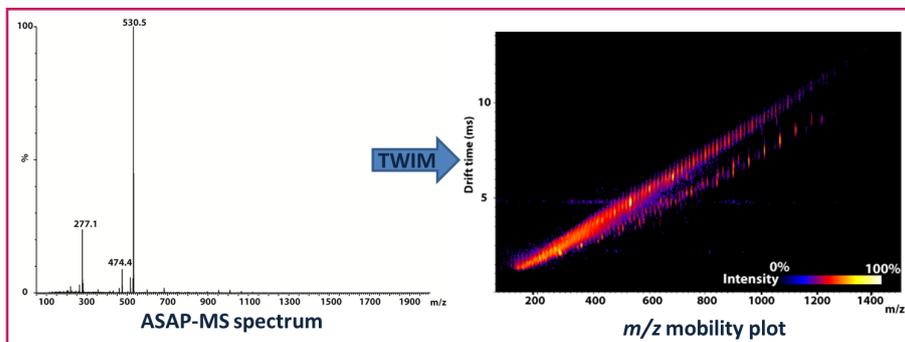


Figure 4 - Comparaison entre les résultats obtenus par ASAP-MS et ASAP-IM/MS pour un polypropylène commercial standard (Sigma Aldrich). Reproduit de [9] avec permission.

À gauche, la méthode ASAP-MS fait apparaître seulement deux ions à  $m/z$  530,5 et 474,4 correspondant à un additif et un fragment. À droite, la méthode ASAP-IM/MS permet de représenter les données sous la forme d'une carte bidimensionnelle (en fonction de  $m/z$  et  $t_d$ ) sur laquelle les signaux d'ions présentant des conformations similaires sont regroupés sous forme de « diagonales » dont l'expérimentateur peut extraire manuellement le spectre de masse correspondant.

Dans un tube de dérive à champ uniforme, les ions sont accélérés par le champ électrique et ralentis par les collisions avec un atome (ou une molécule) de gaz. Ce mouvement se traduit expérimentalement par un coefficient de mobilité des ions ( $K$ ) inversement proportionnel à leur temps de dérive ( $t_d$  en ms), qui correspond au temps mis par les ions pour traverser la cellule de mobilité. La théorie régissant le mouvement des ions au sein du tube de dérive à champ uniforme, développée dans les années 1970 par E.W. Mason et E.A. Mc Daniels, met en évidence que la structure tridimensionnelle d'un ion, au travers de sa section efficace de collision ( $\Omega$ ) et de sa charge ( $z$ ), influencent son coefficient de mobilité [7]. En effet, lorsque  $z$  augmente, le temps de dérive des ions  $t_d$  diminue, et lorsque la section efficace de collision  $\Omega$  augmente,  $t_d$  augmente (voir encadré).

Les résultats présentés ici ont été obtenus avec une cellule de mobilité à champ périodique de type TWIM (« traveling-wave ion mobility ») qui nécessite l'utilisation d'étalons pour obtenir les sections efficaces de collision à partir de temps de dérive expérimentaux [8].

En pratique, les mesures expérimentales du temps de dérive permettent d'obtenir des informations sur la structure spatiale des ions en phase gazeuse, au travers de leur section efficace de collision. Par ailleurs, l'ajout de la dimension du *temps de dérive* à une analyse par spectrométrie de masse permet de représenter les données sous la forme d'une carte bidimensionnelle (en fonction de  $m/z$  et  $t_d$ ), et ainsi d'augmenter le nombre de signaux séparés et de faciliter l'analyse de mélanges complexes. Dans des conditions favorables, cette carte facilite l'interprétation des données en permettant de distinguer des ions isomères (de même formules brutes et donc de même rapport  $m/z$ ) qui auraient des structures tridimensionnelles différentes, et en mettant en évidence des ions de faibles intensités. Par exemple, nous pouvons voir sur la *figure 4* la comparaison des résultats obtenus par ASAP-MS et ASAP-IM/MS pour un polypropylène commercial standard (Sigma Aldrich).

On remarque, comme l'ont déjà montré Trimpin et McEwen, que l'analyse par ASAP-MS ne permet de mettre en évidence dans l'échantillon qu'un additif à  $m/z$  530,5 [5]. L'ion à  $m/z$  474,4 se révèle être un fragment de l'ion à  $m/z$  530,5, et celui à  $m/z$  277,1 est un ion de

bruit de fond de la source ASAP ( $[M-H]^+$  de l'oxyde de triphénylphosphine,  $C_{18}H_{14}PO^+$  à  $m/z$  277,0777) qui peut être utilisé comme étalon interne pour des mesures de masses précises. En revanche, comme on peut le voir sur la carte bidimensionnelle (*figure 4, droite*), l'ajout de la dimension de mobilité ionique permet de mettre en évidence un grand nombre de signaux supplémentaires, répartis sur plusieurs diagonales. Le fait que ces ions appartiennent à une même diagonale suggère qu'ils présentent une conformation similaire et peuvent correspondre à des espèces d'une même série ou famille. Le couplage ASAP-IM/MS est donc particulièrement pertinent pour mettre en évidence des additifs présents en très faible quantité dans des matrices complexes telles que les polypropylènes.

## Caractérisation de polypropylènes commerciaux

Deux échantillons de polypropylènes commerciaux ont été analysés au cours de cette étude : un polypropylène commercial standard (Sigma Aldrich) et un cône de pipette, respectivement dénommés A et B. Les résultats ASAP-IM/MS obtenus pour le polypropylène commercial A sont présentés sur la *figure 5*.

La carte bidimensionnelle de la *figure 5a* montre deux diagonales principales dont les spectres extraits sont donnés sur les *figures 5b* et *5c*. Ces spectres mettent en évidence trois additifs regroupés dans le *tableau 1*. L'identification de ces additifs est confirmée par la mesure de leur masse précise ainsi que par les différents ions fragments observés. En effet, un grand nombre de pics correspondant à des ions fragments formés en source ont été détectés et identifiés à l'aide d'expériences de spectrométrie de masse en tandem qui ont permis de confirmer qu'il s'agit d'ions issus d'une fragmentation en source des différents additifs identifiés. Par ailleurs, le spectre de la *figure 5c* montre six distributions d'ions correspondant

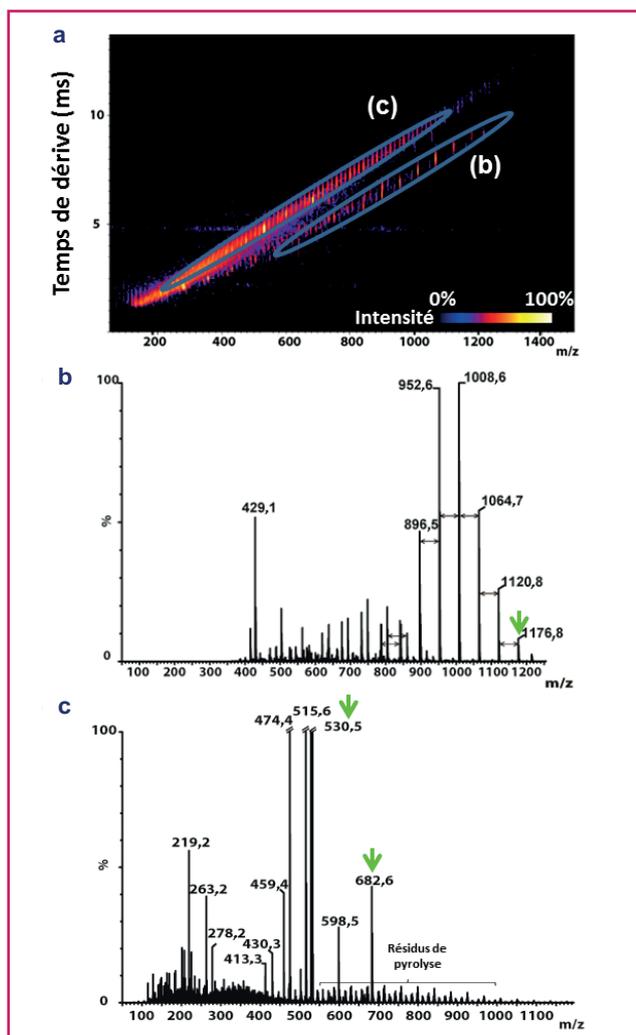


Figure 5 - (a) Carte bidimensionnelle  $m/z$  en fonction de  $t_d$  obtenue par analyse ASAP-IM/MS du polypropylène commercial A et spectres de masse extraits à partir des diagonales basse (b) et haute (c).

Les flèches vertes indiquent les pics correspondant aux additifs intacts. Adapté de [9] avec permission.

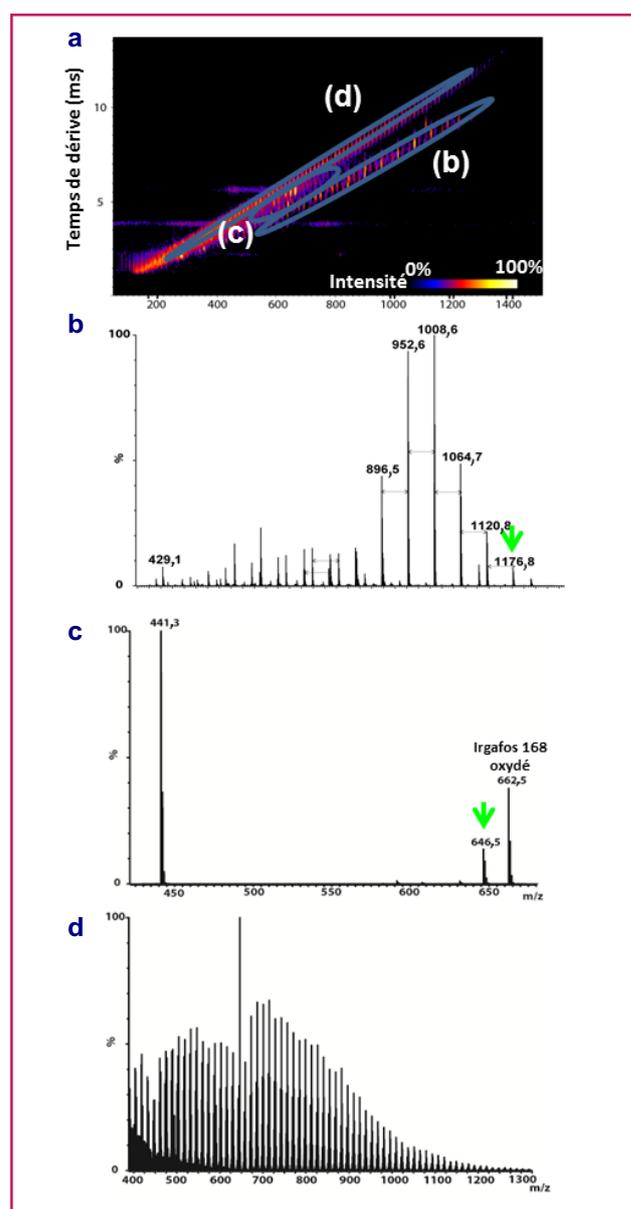


Figure 6 - (a) Résultats ASAP-IM/MS pour le polypropylène commercial B et spectres extraits des diagonales basse (b), médiane (c) et haute (d).

Les flèches vertes indiquent les pics correspondant aux additifs intacts. Adapté de [9] avec permission.

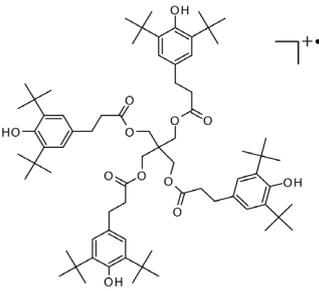
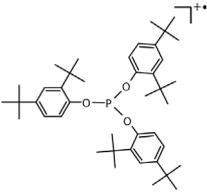
Tableau I - Additifs identifiés pour le propylène commercial A.

Nom	Structure	$m/z$ théorique	$m/z$ expérimental	$\Delta m/z$ (ppm)
Irganox 1010		1176,7835	1176,7760	- 6,4
Irganox 1076		530,4693	530,4700	+ 1,3
Irganox PS802		682,5928	682,5901	- 4,0

aux résidus de pyrolyse de la matrice polymère. Les distributions détectées à A :  $m/z$   $42,047n$ , B :  $m/z$   $42,047n+14,016$ , C :  $m/z$   $42,047n+28,031$ , E :  $m/z$   $42,047n+12,000$  et F :  $m/z$   $42,047n+40,031$ , avec  $n$  le nombre d'unités répétitives, sont identiques à celles obtenus par pyrolyse classique couplée à la spectrométrie de masse. Une dernière distribution X observée à  $m/z$   $42,047n+26,015$  peut être expliquée par un processus de dégradation dans la source d'ionisation ASAP.

Les résultats ASAP-IM/MS obtenus pour le polypropylène commercial B sont présentés *figure 6*. On remarque trois diagonales sur la carte bidimensionnelle de la *figure 6a*. Comme pour le polypropylène A, la diagonale la plus haute, dont le spectre de masse extrait est donné sur la *figure 6d*, correspond aux résidus de pyrolyse de la matrice polymère. Les deux autres diagonales permettent d'identifier deux additifs présentés dans le *tableau II*.

Tableau II - Additifs identifiés pour le propylène commercial B.

Nom	Structure	m/z théorique	m/z expérimental	$\Delta m/z$ (ppm)
Irganox 1010		1176,7835	1176,7777	- 4,9
Irgafos 168		646,4509	646,4495	- 2,2
Irgafos 168 oxydé	$[C_{42}H_{63}O_4(M)P]^+$	662,4458	662,4446	- 4,9

On peut remarquer sur le spectre donné à la figure 6c que l'Irgafos 168 est détecté sous forme d'ion moléculaire  $M^{+}$  et sous forme oxydée  $[M+O]^+$ , comme cela a été déjà observé par d'autres auteurs [5].

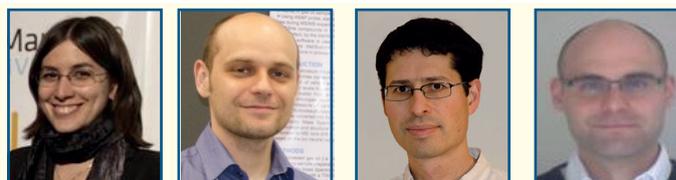
## Conclusion

Bien que l'intérêt de la source ASAP dans l'analyse des plastiques et de leurs additifs soit déjà bien connu, l'utilisation de cette source en combinaison avec la mobilité ionique et la spectrométrie de masse n'avait jamais été reportée pour l'étude globale d'échantillons industriels. Cette étude a permis de montrer le potentiel de ce couplage original comme outil puissant pour l'identification d'additifs dans les matrices polymères [9]. En effet, cette technique s'avère particulièrement rapide (quelques minutes) et ne nécessite pas de préparation préalable des échantillons. En pratique, beaucoup d'additifs ont une structure compacte et sont souvent différenciés des ions correspondant aux polymères sur la carte moléculaire bidimensionnelle. L'identification sans ambiguïté des additifs peut être obtenue grâce aux mesures de masses précises et à l'interprétation des ions fragments obtenus. D'autres études sont en cours pour améliorer encore le potentiel d'analyse de ces échantillons complexes, en s'intéressant notamment aux aspects quantitatif et exhaustif de ce couplage ASAP-IM/MS.

## Références

- [1] Schwarzinger C., Gabriel S., Beibmann S., Buchberger W.J., Quantitative analysis of polymer additives with MALDI-TOF MS using an internal standard approach, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **2012**, 23, p. 1120.

- [2] Lowe T.A., Paine M.R.L., Marshall D.L., Hick L.A., Boge J.A., Barker P.J., Blanksby S.J., *J. Mass Spectrom.*, **2010**, 45, p. 486.  
 [3] McEwen C.N., Atmospheric-pressure solid analysis probe (ASAP), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, **2006**.  
 [4] McEwen C.N., McKay R.G., Larsen B.S., Analysis of solids, liquids, and biological tissues using solids probe introduction at atmospheric pressure on commercial LC/MS instruments, *Anal. Chem.*, **2005**, 77, p. 7826.  
 [5] Trimpin S., Wijerathne K., McEwen C.N., 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, p. 20.  
 [6] Hacaloglu J., Mass spectrometry of polymers, *New Techniques, Advances in Polymer Science*, M. Hakkarainen (ed), Springer, **2012**, p. 69-103.  
 [7] McDaniel E.W., Mason E.A., *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases*, John Wiley & Sons, **1973**.  
 [8] Giles K., Pringle S.D., Worthington K.R., Little D., Wildgoose J.L., Bateman R.H., Applications of a travelling wave-based radio-frequency only stacked ring ion guide, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18, p. 2401.  
 [9] Barrère C., Maire F., Afonso C., Giusti P., Atmospheric solid analysis probe-ion mobility mass spectrometry of polypropylene, *Anal. Chem.*, **2012**, 84, p. 9349.



C. Barrère

F. Maire

C. Afonso

P. Giusti

**Caroline Barrère** (auteur correspondant)

est post-doctorante dans le groupe de Spectrométrie de masse moléculaire et supramoléculaire de l'UMR CNRS 6014 COBRA, Université de Rouen<sup>(1)</sup>. Elle a reçu le prix de thèse 2012 de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France.

**Florian Maire**

est post-doctorant à l'Université de Leiden (Pays-Bas), au sein de la division Analytical BioSciences du Leiden Academic Centre for Drug Research<sup>(2)</sup>.

**Carlos Afonso**

est professeur à l'Université de Rouen et dirige le groupe de Spectrométrie de masse moléculaire et supramoléculaire de l'UMR CNRS 6014 COBRA<sup>(1)</sup>.

**Pierre Giusti**

est docteur en chimie et dirige le Service de séparation et d'identification moléculaire du département Analyse de la direction Recherche au sein de la branche Raffinage-Chimie de Total à Gonfreville l'Orcher, près du Havre<sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> UMR 6014 COBRA, Laboratoire de Spectrométrie de masse moléculaire et supramoléculaire, IRCOF, 1 rue Tesnières, F-76131 Mont-Saint-Aignan Cedex. Courriels : caroline.barrere@univ-rouen.fr ; carlos.afonso@univ-rouen.fr

<sup>(2)</sup> Universiteit Leiden, LACDR, Division of Analytical Biosciences, Einsteinweg 55, PO Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Pays-Bas).

<sup>(3)</sup> TRTG – Total Raffinage Chimie-Normandie, Département Analyse, BP 27, F-76700 Harfleur. Courriel : pierre.giusti@total.com

Connaissez-vous le site de l'AC ?

**lactualitechimique.org**



Alors, vite à votre souris !