



UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Laboratoire de Chimie et Physique \ddot{E}
Approches Multi-échelles des milieux complexes
Université de Lorraine



*Analyse de pétrole par spectrométrie de masse -
Pétroléomique*

Frédéric Aubriet

frederic.aubriet@univ-lorraine.fr



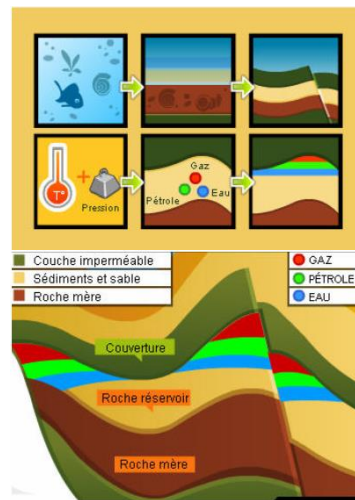
UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Le pétrole - Formation

Pétrole = Mélange complexe de molécules organiques

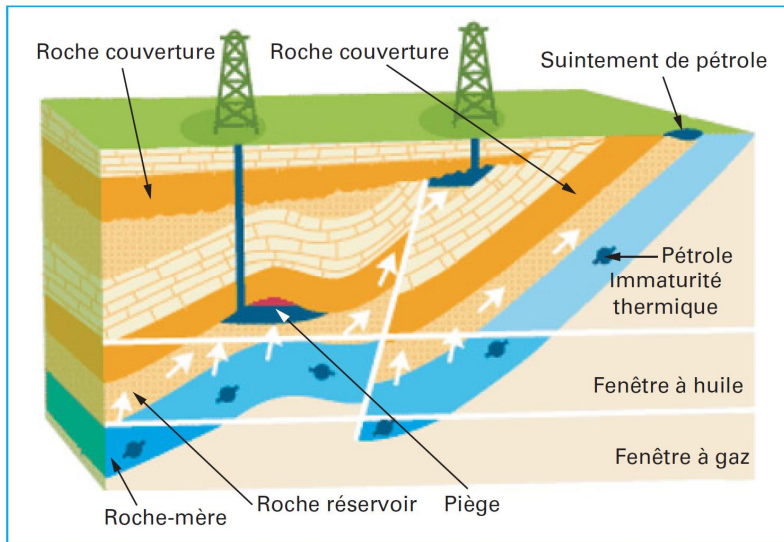
Formation

- ~ Issu de la dégradation anaérobie de la matière organique;
- ~ Sous l'effet de l'enfouissement : augmentation de la pression et de la température;
- ~ Maturation au sein de la roche mère (kérogène) en pétrole puis en gaz;
- ~ Migration du pétrole et du gaz vers la surface jusqu'à une roche réservoir poreuse chapeauté par une roche imperméable
- ~ Conditions de conservation: poche hermétique et température modérée



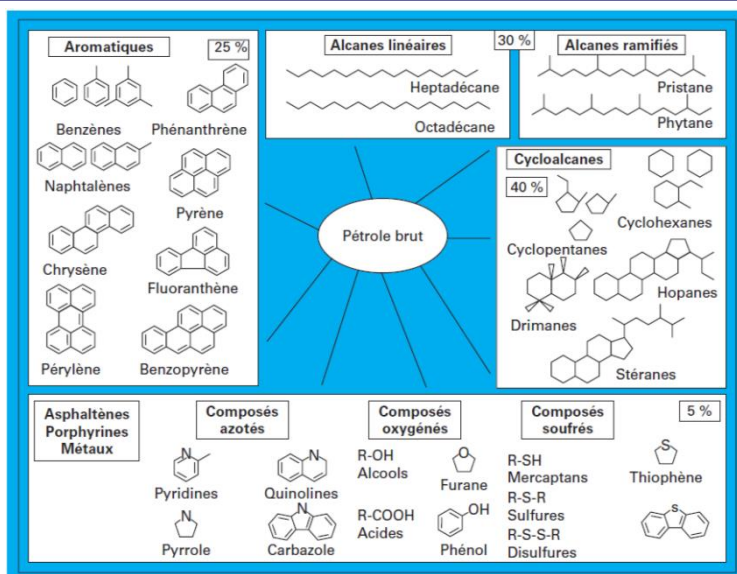
Ecole de Printemps de la SFMS 22 - 25 Mars 2016

Le pétrole - Formation



3

Le pétrole - Composition

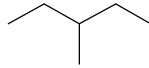


4

Le pétrole - Composition

Nomenclature

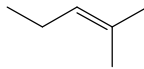
Paraffine - Isoparaffine;



✓ Saturés

Paraffines
Naphène

Oléfine

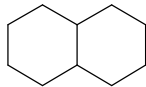


✓ Aromatiques

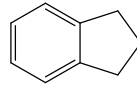
✓ Résines

Aromatiques
contenant plus
de 5 cycles

Naphtène



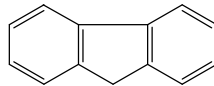
Indane



✓ Asphaltènes

Macromolécules
aromatiques
insolubles dans
le heptane et
soluble dans le
toluène pouvant
contenir N, S, O,
Ni et V.

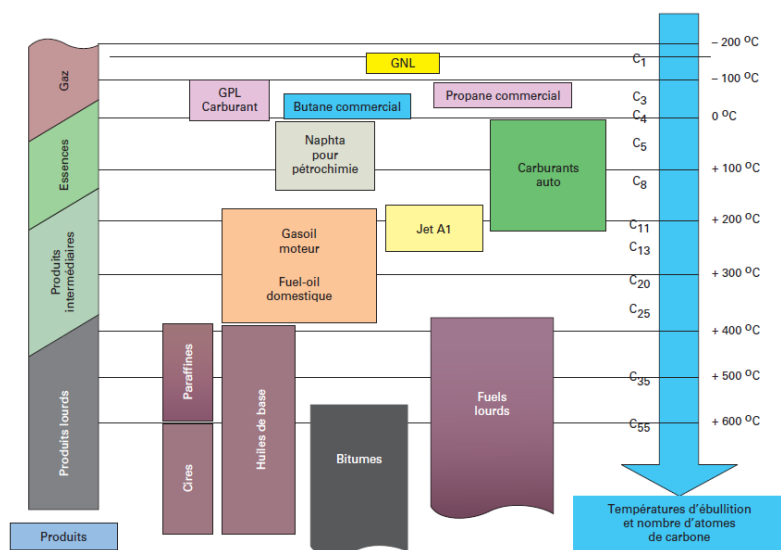
Fluorène



5

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

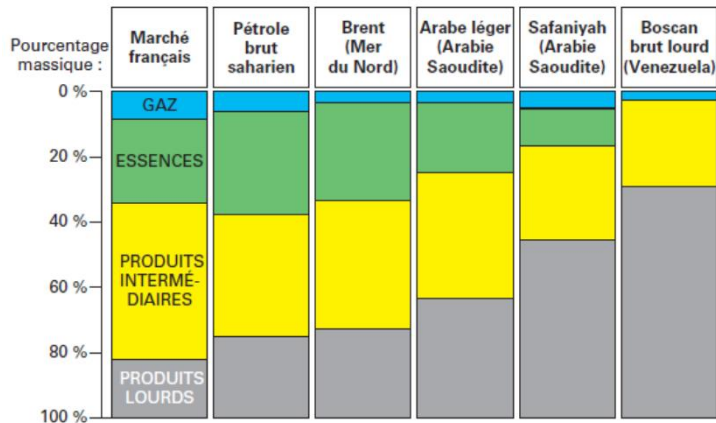
Le pétrole - Composition



6

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

Raffinage doit être adapté à la ressource



9

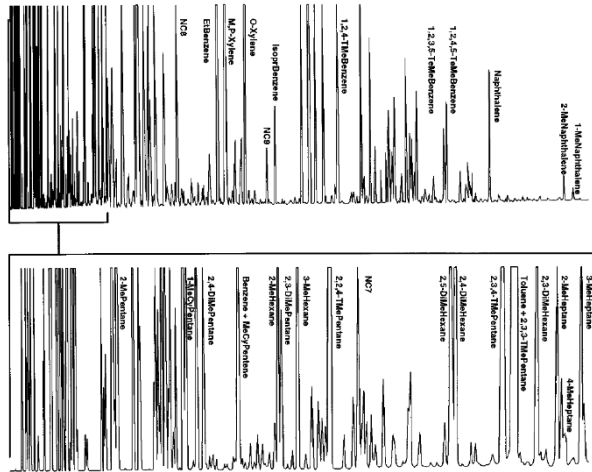
Chimie analytique et produits pétroliers

Un véritable challenge analytique

- “ Plusieurs dizaines voire centaines de milliers de composés;
- “ Nature très différentes :
 - Organique
 - Minérale
 - Organométallique (porphyrine de Ni et V)
 - Gaz
 - Liquide
 - Solide
- “ Concentration variant sur plusieurs ordre de grandeurs;
- “ Complexité renforcée dans le cadre des opérations de raffinage, de traitement catalytique et de crackage;
- “ Informations quantitatives;
- “ À

10

Analyse d'une essence



Mélange très (trop) complexe Méthode alternative

La pétrologie : SM très haute résolution

Description globale de produits pétroliers



Des solutions à trouver

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

Comment obtenir des spectres aussi représentatifs que possible de l'échantillon ? Quels sont les problèmes rencontrés ?

Comment obtenir un spectre avec une bonne précision sur la mesure de masse (méthodes de recalibration) ?

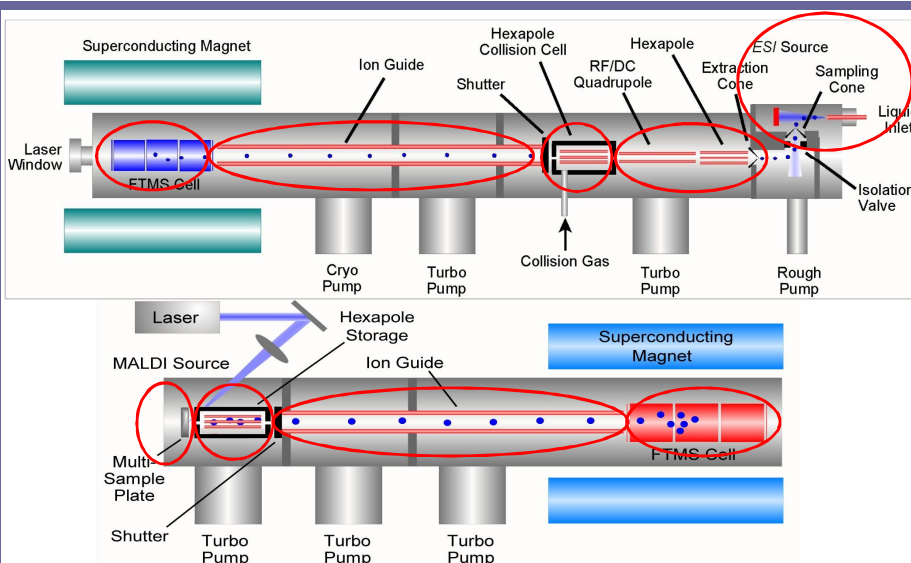
Comment attribuer les signaux : du manuel à l'automatique ?

Comment représenter efficacement les données ?

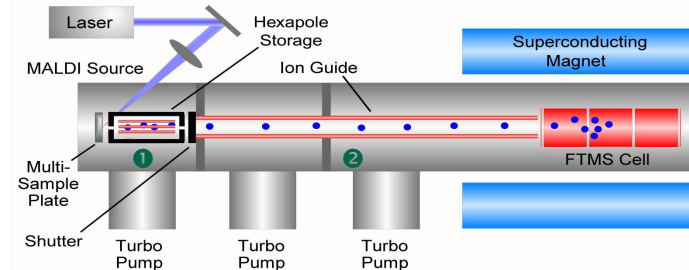
Des exemples ?

Obtenir un spectre représentatif Discrimination des ions

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

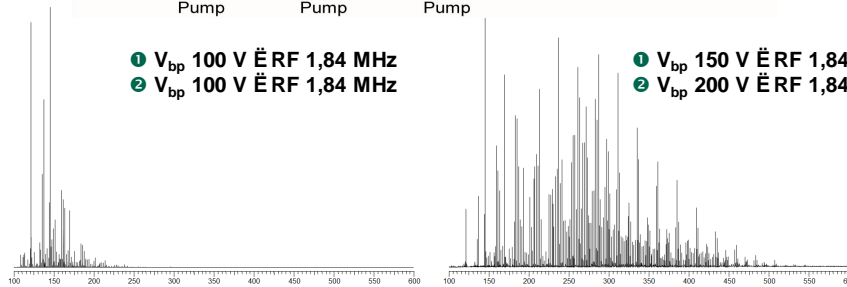


Discrimination associée au transfert des ions



① $V_{bp} 100 \text{ V}$ $\ddot{E} RF 1,84 \text{ MHz}$
 ② $V_{bp} 100 \text{ V}$ $\ddot{E} RF 1,84 \text{ MHz}$

① $V_{bp} 150 \text{ V}$ $\ddot{E} RF 1,84 \text{ MHz}$
 ② $V_{bp} 200 \text{ V}$ $\ddot{E} RF 1,84 \text{ MHz}$



17

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Equations Fondamentales (FTICRMS)

- Le rapport masse sur charge d'un ion est calculé à partir de la fréquence cyclotronique

“ Dans le cas le plus simple où l'on ne considère que le champ magnétique B :

$$\omega_c = qB_0/m$$

“ Une équation plus juste est de considérer la diminution de ω_c par les oscillations de piégeage dues à l'application d'un champ électrique piégeage :

$$\omega_0 = \omega_c \cdot 2 \sqrt{V_T/a^2 B_0}$$

α paramètre dépendant de la géométrie de la cellule

V_T potentiel de piégeage

a distance entre les plaques de piégeage

18

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Effets de charges d'espace (FTICRMS)

- Les effets de charges d'espace sont à associer aux champs électriques créés par les ions eux-mêmes lorsqu'ils sont stockés dans la cellule d'analyse.
 - Ainsi, le potentiel de piégeage est abaissé de 0.05V lorsque 10^6 ions sont dans la cellule.
 - Une équation plus précise correspond donc à prendre en compte cette contribution et donc de considérer le champ magnétique, les oscillations de piégeage et les effets de charges d'espace:

$$\omega = \omega_c \cdot \sqrt{2 V_T/a^2 B_0} \cdot q G_i / \omega_0 B_0$$

q charge

ρ densité de charge

G_i facteur géométrique associé aux nuages d'ions

En fait, les effets de charges se répartissent en deux composantes celui à l'intérieur d'un paquet d'ions de m/z donné et celui associé aux paquets d'ions possédant une autre valeur de m/z

Masselon, Tolmachev, Anderson, Harkewicz, Smith /ASMS 2002; 13: 99-106.

19

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Equations de Calibration (FTICRMS)

- Pour une meilleure précision sur la mesure de masse, le potentiel de piégeage, la force du champ magnétique et le nombre d'ions sont maintenus constants (cas de milieu très dilué $\rho \sim 0$ ou prise en compte de l'intensité totale).

$$\omega = \omega_c \cdot \sqrt{2 V_T/a^2 B_0} \cdot q G_i / \omega_0 B_0$$

$2\pi f$ $qB_0/m \equiv A/(m/z)$ B

Constant

- Soit

$$f = K_1/(m/z) + K_2$$

K_1 et K_2 : paramètres ajustables

f : fréquence observée

20

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Equations de Calibration (FTICRMS)

- Limite diluée ou prise en compte de l'intensité totale

$$I = \frac{I_0}{1 + k} + I_0 \quad I_0/I = \frac{I_0}{1 - I_0 k} \quad I_0/I = \frac{I_0}{1} + \frac{I_0^2 k}{1}$$

- Correction de la densité pour le paquet d'ion *i*

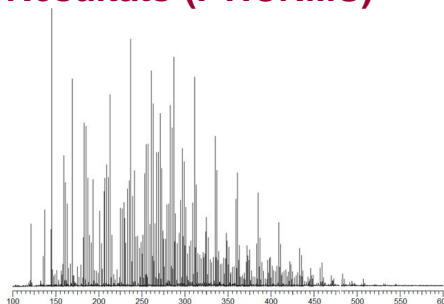
$$I = \frac{I_0}{1 + k} + I_0 + I_0^2 k + I_0^3 k^2 \quad I_0/I = \frac{I_0}{1 - I_0 k - I_0^2 k^2 - I_0^3 k^3} \quad I_0/I = \frac{I_0}{1} + \frac{I_0^2 k + I_0^3 k^2}{1}$$

- Prise en compte d'une intensité totale variable.

$$I = \frac{I_0}{1 + k} + I_0 + I_0^2 k + I_0^3 k^2 + I_0^4 k^3 \quad I_0/I = \frac{I_0}{1 - I_0 k - I_0^2 k^2 - I_0^3 k^3 - I_0^4 k^4} \quad I_0/I = \frac{I_0}{1} + \frac{I_0^2 k + I_0^3 k^2 + I_0^4 k^3}{1}$$

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Résultats (FTICRMS)



Valeur absolue des erreurs

$I_0/I = \frac{I_0}{1} + \frac{I_0^2 k}{1}$	$I_0/I = \frac{I_0}{1} + \frac{I_0^2 k + I_0^3 k^2}{1}$
---	---

Moyenne	0,72 ppm	0,69 ppm
P ₂₅	0,34 ppm	0,33 ppm
P ₅₀	0,65 ppm	0,62 ppm
P ₇₅	1,02 ppm	0,98 ppm
Σ _{erreur}	0,015 ppm	0,008 ppm

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Equation de Calibration en Orbitrap

- Limite diluée (équation simple)

$$\frac{m}{z} = \frac{Q}{Q^2}$$

- Effet de charge de l'espace dépendant de la quantité totale de charge Q

$$\frac{m}{z} = \frac{Q(Q)}{Q^2}$$

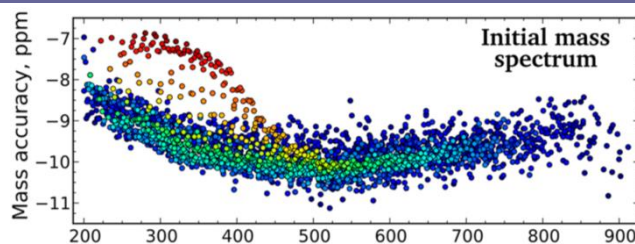
- Pour prendre en compte totalement ces effets, on ajoute un troisième terme.

$$\frac{m}{z} = \frac{Q(Q)}{Q^2} + \frac{Q(Q)}{Q^2}$$

Le problème est la prise en compte des erreurs systématiques dans le cadre de l'emploi de la calibration externe.

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Exemple



- L'erreur dépend à la fois du rapport m/z et de l'abondance. Il faut l'estimer et la corriger

- Stratégie

“ définir des calibrants internes

“ définir la fonction erreur ϵ pour ces calibrants

$$\epsilon_j = \frac{(m/z)_j - (m/z)_{\text{théorique}}}{(m/z)_j}$$

“ Augmenter la précision de la mesure en minimisant ϵ_j

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

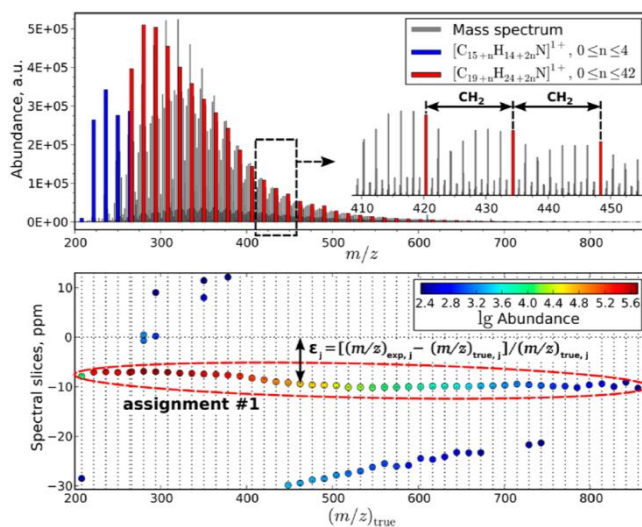
de façon globale pour les n calibrants, la minimisation des ε_j conduit à la fonction erreur pondérant chaque erreur d'un poids ω_j

$$\sigma^2(\bar{m}/\bar{z}) = \frac{\sum \omega_j^2 \sigma_j^2}{\sum \omega_j^2}$$

- l'estimation de la fonction erreur sur la masse est réalisée au travers d'une approche binomiale
- on procède ensuite par décomposition du spectre de masse en $n - 1$ intervalles entre chaque calibrant pour définir la fonction erreur sur les abondances
- finalement , on effectue une séparation des variables m/z et A

$$\sigma^2(\bar{m}/\bar{z}; \bar{z}) = \sigma^2(\bar{m}/\bar{z}) + \sigma^2(\bar{z})$$

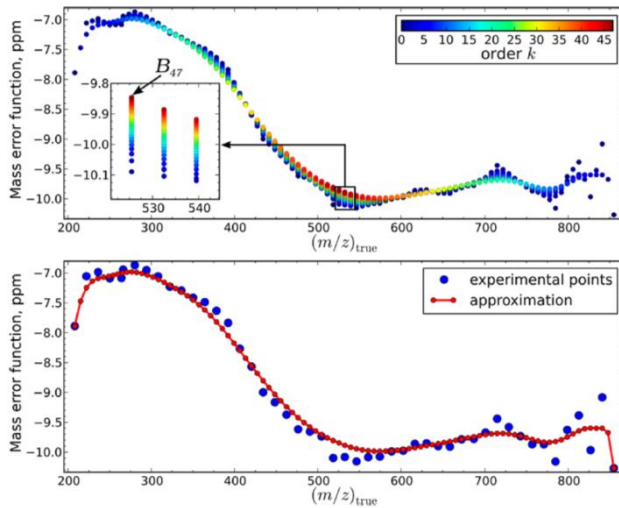
Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte



48 calibrants
208,1 < m/z > 854,8

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Détermination de la fonction

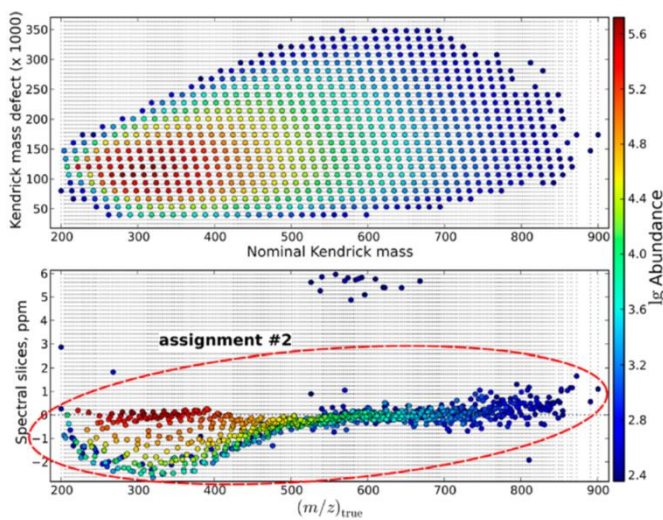
$$\frac{2}{2} \left(\frac{2}{2} \right)$$

Kozhinov, Zhurov, Tsybin *Anal Chem* 2013; 85: 6037-6445.

27

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Validation en considérant la distribution des C_xH_yN (843 signaux)

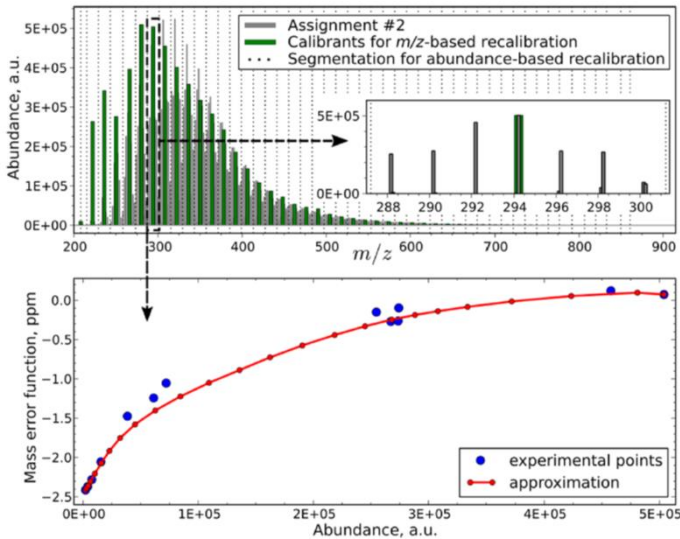
Nouvelle attribution

Kozhinov, Zhurov, Tsybin *Anal Chem* 2013; 85: 6037-6445.

28

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Détermination de la fonction

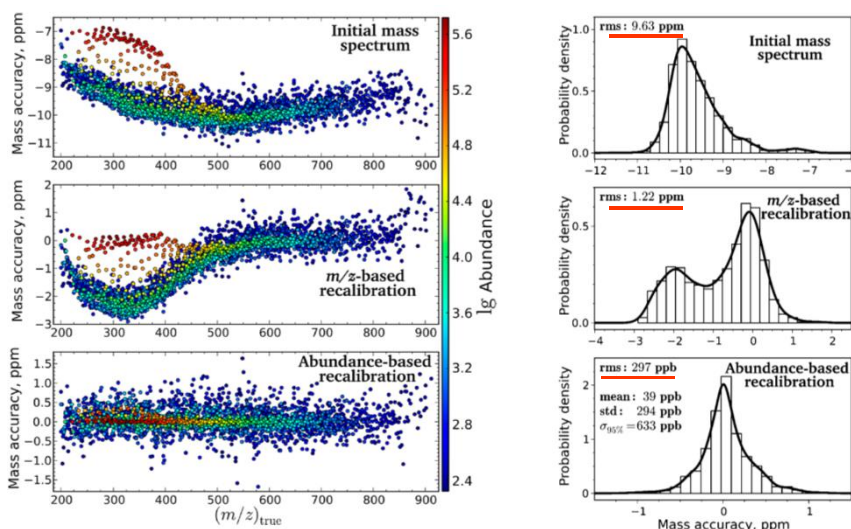
$f(x)$

Kozhinov, Zhurov, Tsybin *Anal Chem* 2013; 85: 6037-6445.

29

Le problème de la calibration Mesure de la masse exacte

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Kozhinov, Zhurov, Tsybin *Anal Chem* 2013; 85: 6037-6445.

30

Attribution par analyse directe de la masse exacte

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

Elemental Composition Search Report:

Target Mass:
Target m/z = 285.04015 ± 2.00ppm
Charge = -1

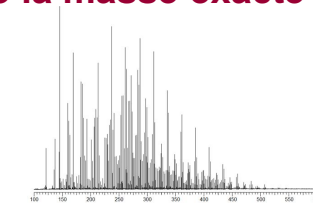
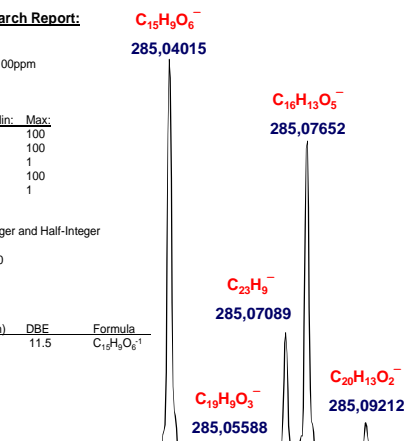
Possible Elements:

Element	Exact Mass	Min	Max
C	12.000000	0	100
H	1.007825	0	100
N	14.003074	0	1
O	15.994915	0	100
S	31.972071	0	1

Additional Search Restrictions:
DBE Limit Mode = Both Integer and Half-Integer
-Minimum DBE = 0
-Maximum DBE = 100

Search Results:
Number of Hits = 1

m/z	Delta m/z (ppm)	DBE	Formula
285.04046	-1.10	11.5	C ₁₉ H ₉ O ₆ ⁻¹



Search Results:
Number of Hits = 1

m/z	Delta m/z (ppm)	DBE	Formula
285.05572	0.57	15.5	C ₁₉ H ₉ O ₃ ⁻¹

Search Results:
Number of Hits = 1

m/z	Delta m/z (ppm)	DBE	Formula
285.07097	-0.29	19.5	C ₂₃ H ₉ ⁻¹

Search Results:
Number of Hits = 1

m/z	Delta m/z (ppm)	DBE	Formula
285.07685	-1.15	10.5	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ ⁻¹

Search Results:
Number of Hits = 1

m/z	Delta m/z (ppm)	DBE	Formula
285.09210	0.06	14.5	C ₂₀ H ₁₃ O ₂ ⁻¹

Notion de DBE « Double-bond équivalent »

Détermination du nombre de saturations: double liaisons ou cycles

$$DBE = 1 + \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} N_i (V_i - 2)}{2}$$

N_i : Nombre d'atomes i

V_i : Valence de l'atome i

Pour les atomes les plus courants :

$$DBE = 1 + \frac{1}{2} (2C + 2Si - H - F - Cl - Br - I + N + P)$$

(les atomes bivalents n'ont aucune incidence sur le calcul)

Si la valeur de DBE est entière : radical ion

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

1. Limiter le nombre d'atomes pour un élément donné

Un certain nombre de règles peuvent être appliquées en prenant comme point de départ les bases de données en spectrométrie de masse

Table 1: Restrictions for number of elements during formula generation for small molecules based on examination of the DNP and Wiley mass spectral databases. For each element, the higher count was taken for denominating the element restriction rule #!

Mass Range [Da]	Library	C max	H max	N max	O max	P max	S max	F max	Cl max	Br max	Si max
< 500	DNP	29	72	10	18	4	7	15	8	5	
	Wiley	39	72	20	20	9	10	16	10	4	8
< 1000	DNP	66	126	25	27	6	8	16	11	8	
	Wiley	78	126	20	27	9	14	34	12	8	14
< 2000	DNP	115	236	32	63	6	8	16	11	8	
	Wiley	156	180	20	40	9	14	48	12	10	15
< 3000	DNP	162	208	48	78	6	9	16	11	8	

Kind, Fiehn *BMC Bioinformatics* 2007; 8: 105.

33

2. Respect des règles de Lewis

Application des règles de Chimie classiques portant sur la valence des éléments, la notion de paires liantes et non liantes, la valence des différents atomes, règle de l'octet et extension, etc. (attention les générateurs de formules chimiques n'incluent pas cette règle en général)

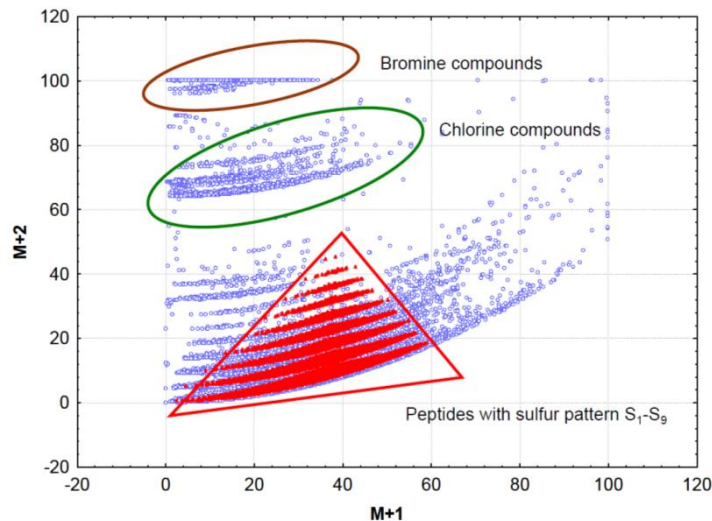
3. Utilisation de la distribution isotopique

La distribution relative des contributions isotopiques à M+1 et M+2 permet d'identifier les composés contenant du soufre, du chlore ou du brome

Exemple des 45 000 composés présents dans la base de données Wiley

Kind, Fiehn *BMC Bioinformatics* 2007; 8: 105.

34



Kind, Fiehn *BMC Bioinformatics* 2007; 8: 105.

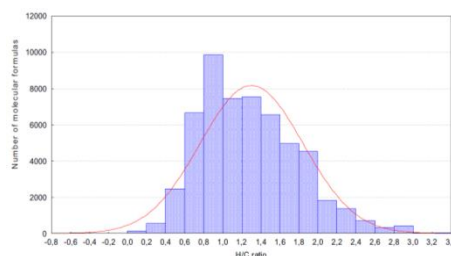
4. Rapport Hydrogène/Carbone → Valeur de DBE

Le rapport H/C est compris généralement entre 0 (carbone pur) et 3 (cf valence du carbone)

Dans certains cas, il peut être plus élevé

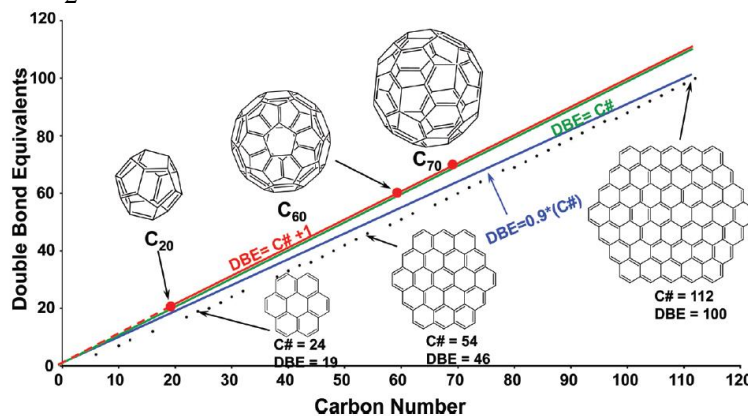
4 : méthane CH_4

6 : méthylhydrazine CH_6N_2



Dans tous les cas (sauf adduit NH_4^+ et ? pour les molécules saturées) $DBE \geq 0$

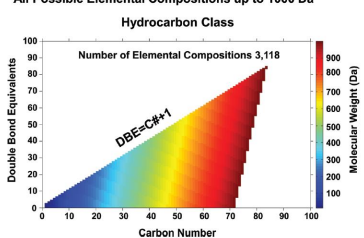
$$DBE = 1 + \frac{1}{2}(2C + 2Si - H - F - Cl - Br - I + N + P)$$



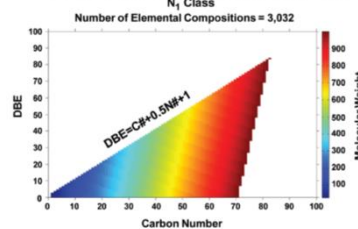
Lobodin, Marshall, Hsu *Anal. Chem.* 2012; 84: 3410-3416.

37

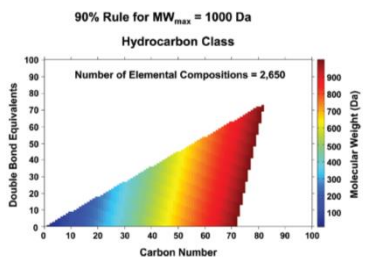
All Possible Elemental Compositions up to 1000 Da



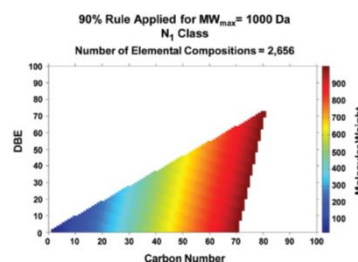
All Possible Elemental Compositions up to $MW_{max} = 1000$ Da
 N_1 Class



90% Rule for $MW_{max} = 1000$ Da



90% Rule Applied for $MW_{max} = 1000$ Da



Lobodin, Marshall, Hsu *Anal. Chem.* 2012; 84: 3410-3416.

38

5. Distribution relative des éléments

Il s'agit d'une extension de la règle précédente à l'ensemble des atomes contenus dans l'épèce analysée

Table 2: Common element ratios obtained from 45.000 formulas comprising the Wiley mass spectral database for the mass range 30 Da – 1500 Da

Element ratios	Common range (covering 99.7%)	Extended range (covering 99.99%)	Extreme range (beyond 99.99%)
H/C	0.2–3.1	0.1–6	< 0.1 and 6–9
F/C	0–1.5	0–6	> 1.5
Cl/C	0–0.8	0–2	> 0.8
Br/C	0–0.8	0–2	> 0.8
N/C	0–1.3	0–4	> 1.3
O/C	0–1.2	0–3	> 1.2
P/C	0–0.3	0–2	> 0.3
S/C	0–0.8	0–3	> 0.8
Si/C	0–0.5	0–1	> 0.5

Kind, Fiehn *BMC Bioinformatics* 2007; 8: 105.

39

6. Nombre maximum d'hétéroatomes

Sur la base des composés déjà référencés dans la base de données Beilstein et dans celle des produits naturels, on peut définir un nombre limite d'hétéroatomes (N, O, P et S)

Table 3: Multiple element count restriction for compounds < 2000 Da, based on the examination of the Beilstein database and the Dictionary of Natural Products

Element counts	Heuristic Rule	DB examples for maximum values
NOPS all > 1	$N < 10, O < 20, P < 4, S < 3$	$C_{15}H_{34}N_9O_8PS, C_{22}H_{44}N_4O_{14}P_2S_2, C_{24}H_{38}N_7O_{19}P_3S$
NOP all > 3	$N < 11, O < 22, P < 6$	$C_{20}H_{28}N_{10}O_{21}P_4, C_{10}H_{18}N_5O_{20}P_5$
OPS all > 1	$O < 14, P < 3, S < 3$	$C_{22}H_{44}N_4O_{14}P_2S_2, C_{16}H_{36}N_4O_{14}P_2S_2$
PSN all > 1	$P < 3, S < 3, N < 4$	$C_{22}H_{44}N_4O_{14}P_2S_2, C_{16}H_{36}N_4O_{14}P_2S_2$
NOS all > 6	$N < 19, O < 14, S < 8$	$C_{59}H_{64}N_{18}O_{14}S_7$

Kind, Fiehn *BMC Bioinformatics* 2007; 8: 105.

40

Identification des espèces

Sur la base de ces règles et de la mesure de la masse exacte, il est possible d'attribuer l'ensemble des espèces détectées sur une spectre très haute résolution

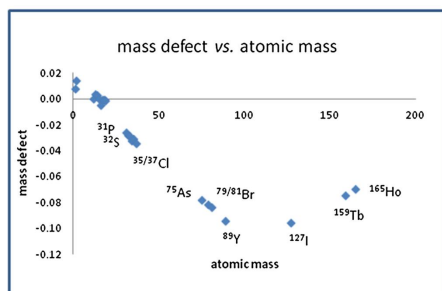
Cependant

- Le nombre de signaux observés peut-être très élevé (jusqu'à plusieurs dizaines de milliers . pétroléomique)
- La précision sur la mesure de masse n'est plus suffisante pour avoir une attribution non ambiguë quand m/z augmente
- La résolution n'est plus forcément suffisante pour distinguer les différentes contributions

	0	6	12	18	34	40
$C_{15}H_{27}(CH_2)_nO_3S_2^+$	319.14071	403.23461	487.32851	571.42241	655.51631	739.61021
$C_{15}H_{19}(CH_2)_nN_4O_4^+$	319.14120	403.23508	487.32898	571.42288	655.51678	739.61068
Δ (ppm)	-1.47	-1.17	-0.96	-0.82	-0.72	-0.64

Des solutions alternatives, automatiques et itératives doivent être trouvées

Utilisation des défauts de masse



element	isotope	atomic mass (u)	mass defect	% isotopic composition
hydrogen	1H	1.00783	0.00783	99.9885
	2H	2.01410	0.01410	0.0115
carbon	^{12}C	12.00000	0.00000	98.93
	^{13}C	13.00335	0.00335	1.07
nitrogen	^{14}N	14.00307	0.00307	99.632
	^{15}N	15.00011	0.00011	0.368
oxygen	^{16}O	15.99491	-0.00509	99.757
	^{17}O	16.99913	-0.00087	0.038
	^{18}O	17.99916	-0.00084	0.205
fluorine	^{19}F	18.99840	-0.00160	100
phosphorus	^{31}P	30.97377	-0.02623	100
sulfur	^{32}S	31.97207	-0.02793	94.93
	^{33}S	32.97146	-0.02854	0.76
	^{34}S	33.96787	-0.03213	4.29
chlorine	^{35}Cl	34.96885	-0.03115	75.78
	^{37}Cl	36.96590	-0.03410	24.22
arsenic	^{75}As	74.92160	-0.07840	100
bromine	^{79}Br	78.91834	-0.08166	50.69
	^{81}Br	80.91629	-0.08371	49.31
yttrium	^{89}Y	88.90585	-0.09415	100
iodine	^{127}I	126.90447	-0.09553	100
terbium	^{159}Tb	158.92534	-0.07466	100
holmium	^{165}Ho	164.93032	-0.06968	100

Calcul de la masse de Kendrick KM :

$$KM = \text{masse exacte mesurée} \times \frac{14,00000}{14,01565}$$

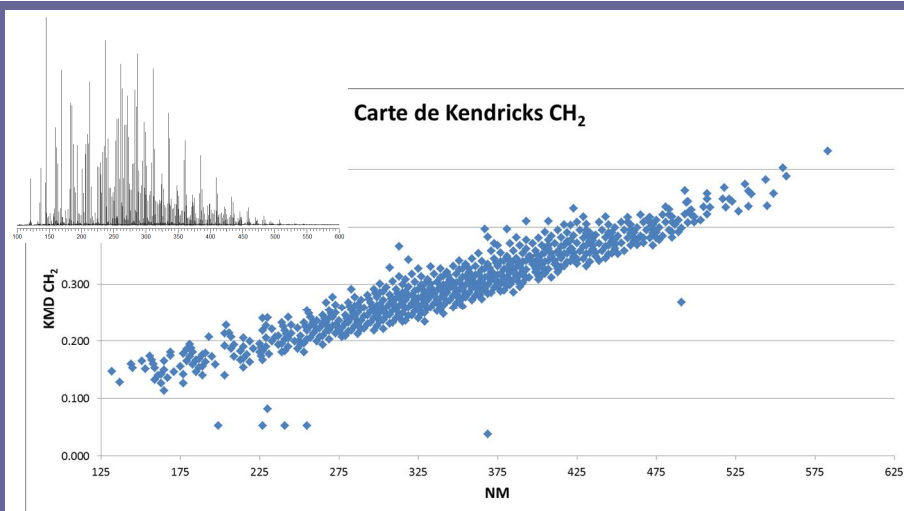
14,01565 = masse d'un groupement méthylène CH₂

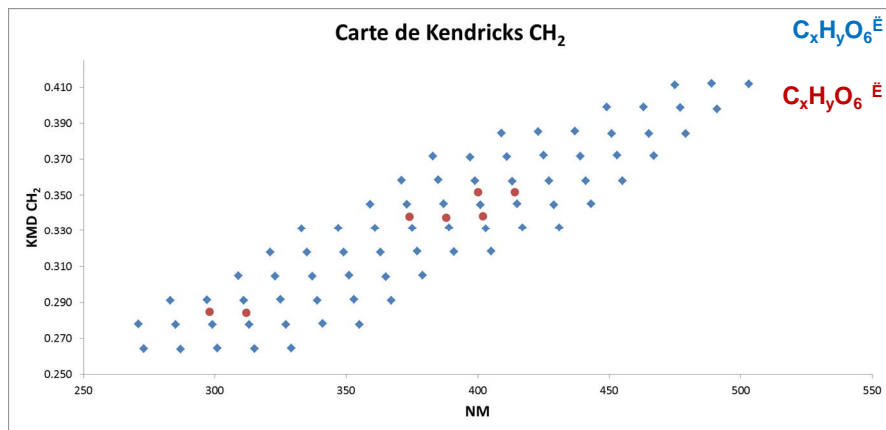
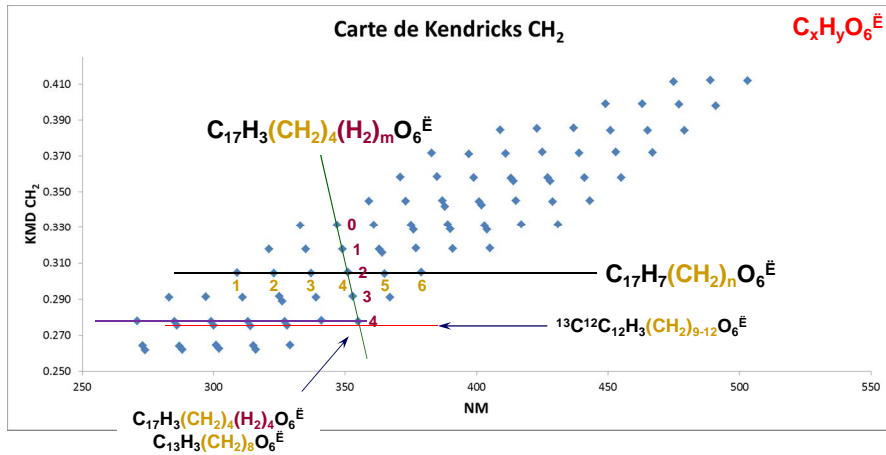
Défaut par rapport à masse de Kendrick KMD :

$$KMD = \text{masse nominale} - KM$$

Avantages :

- Tout les dérivés alkylés d'un composé possède le même défaut par rapport à la masse de Kendrick.
- KMD est directement lié au nombre de saturations.
- Les KM et KMD peuvent être calculés avec d'autres motifs ou bases (H₂, O, CH₂O, ð)





Distinction entre espèces radicalaires et non radicalaires

Les valeurs de KMD par rapport à CH₂ sont tabulées

Elles sont données

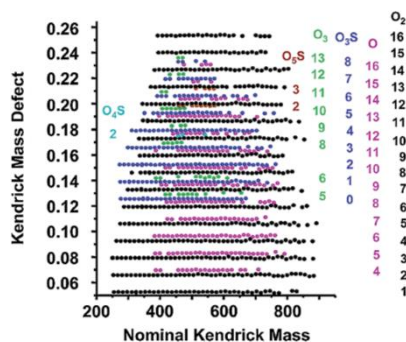
- en ions positifs ou négatifs;
- en fonction du nombre et de la nature des hétéroatomes;
- de z définissant le degré d'insaturation:



- la série . 1 correspond à $C_n H_{2n-1} \dot{E}$
- la série . 2O correspond à $C_n H_{2n-2} O \dot{E}$
- la série . 1O₂ correspond à $C_n H_{2n-2} O_2 \dot{E}$

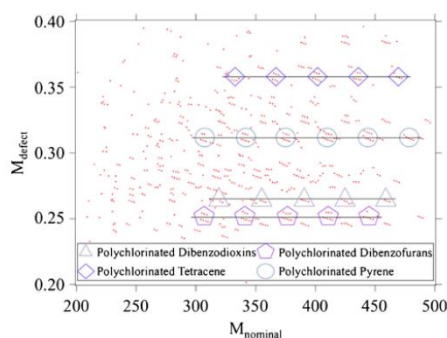
Ions négatifs	
KMD	Séries
0.01285	-1
0.01955	-2
0.02542	-1N
0.02625	-3
0.03212	-2N
0.03295	-4
0.03580	-1O
0.03882	-3N
0.03965	-5
0.04250	-2O
0.04552	-4N
0.04635	-6
0.04836	-1NO
0.04920	-3O
0.05222	-5N
0.05305	-7
0.05506	-2NO
0.05590	-4O
0.05875	-1O ₂
0.05892	-6N
0.05975	-8
0.06176	-3NO
0.06260	-5O
0.06544	-2O ₂

Analyse de pétrole

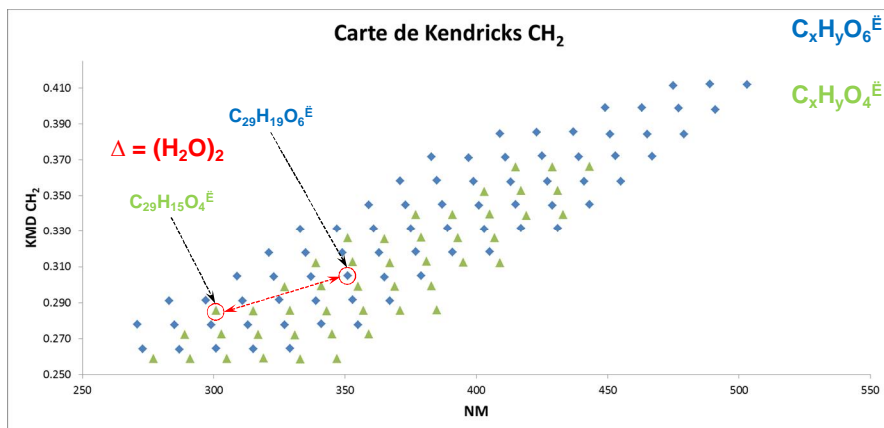


Marschall et al. Acc. Chem. Res. 2004; 37: 53-59.

Contaminants chlorés



Taguchi et al. JASMS 2011; 21: 1918-1921.



Analyse de proche en proche – Principe des algorithmes utilisés

49



Dans un spectre de masse de milieu complexe,
beaucoup de espèces sont corrélées (séparées par
un incrément de masse constant)

Principe:

- . utilisation des données brutes
- . définition des incréments à rechercher :
 - ~ 14.01465 \equiv CH_2
 - ~ 1.00335 \equiv différence entre ^{12}C et ^{13}C
 - ~ 1.00335/n \equiv différence entre ^{12}C et ^{13}C (ion multichargé)
 - ~ 30.01056 \equiv OCH_2
 - ~ δ
- . définition de l'erreur à prendre en compte

50

Des masses de Kendrick au tri par les masses de David

Ecole de Printemps de la SFISM 22 - 25 Mars 2016

No.	Molecular formula	Theoretical mass	KMD	Mass difference	Group difference	DMS 14.01565	DMS 1.00335	DMS 0.501675
C₈H₁₆O₂								
1	C ₈ H ₁₆ O ₂	101.06025	52.6					
2	C ₇ H ₁₄ O ₂	129.09155	52.6	28.0313	C ₂ H ₄			
3	C ₆ H ₁₂ O ₂	157.12285	52.6	28.0313	C ₂ H ₄			
4	C ₅ H ₁₀ O ₂	185.15416	52.6	28.0313	C ₂ H ₄			
5	C ₄ H ₈ O ₂	213.18546	52.6	28.0313	C ₂ H ₄			
6	C ₃ H ₆ O ₂	253.23241	52.6	14.01565	CH ₂	253.23241		
7	C ₂ H ₄ O ₂	269.24886	52.6	14.01565	CH ₂	269.24886		
8	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	283.26371	52.6	14.01565	CH ₂	283.26371		
9	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	297.27936	52.6	14.01565	CH ₂	297.27936		
10	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	311.29501	52.6	14.01565	CH ₂	311.29501		
C₈H₁₆O₂N₂								
11	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	128.05858	84.4					
12	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	156.08988	84.4	28.0313	C ₂ H ₄			
13	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	184.12118	84.4	28.0313	C ₂ H ₄			
14	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	212.15248	84.4	28.0313	C ₂ H ₄			
15	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	240.18378	84.4	28.0313	C ₂ H ₄			
16	C ₃ H ₆ N ₂ O ₂	268.21508	84.4	14.01565	CH ₂	268.21508		
17	C ₂ H ₄ N ₂ O ₂	282.23073	84.4	14.01565	CH ₂	282.23073		
18	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₂	296.24638	84.4	14.01565	CH ₂	296.24638		
19	C ₁₅ H ₃₀ N ₂ O ₂	310.26203	84.4	14.01565	CH ₂	310.26203		
20	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₂	324.27768	84.4	14.01565	CH ₂	324.27768		
¹²C and ¹³C C₈H₁₆O₂N₂								
21	¹² C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	287.20966	111.0	1.00335 (22-21)	H	287.20966	287.20966	
22	¹³ C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	288.21301	108.8	14.01565 (23-21)	CH ₂	288.21301	288.21301	
23	¹² C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	301.22531	111.0	1.00335	H	301.22531	301.22531	
24	¹³ C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	302.22866	108.8	14.01565	CH ₂	302.22866	302.22866	
25	¹² C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	315.24096	111.0	1.00335	H	315.24096	315.24096	
26	¹³ C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	316.24431	108.8	14.01565	CH ₂	316.24431	316.24431	
27	¹² C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	329.25661	111.0	1.00335	H	329.25661	329.25661	
28	¹³ C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	330.25996	108.8	14.01565	CH ₂	330.25996	330.25996	
¹²C and ¹³C C₈H₁₆O₂N₂⁺ - All theoretical masses calculated as if they were detected as singly charged molecules								
29	¹² C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ ⁺	143.10092	58.9		H	143.10092		143.10092
30	¹³ C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ ⁺	143.60259	557.8	0.501675 (30-29)	CH ₂	143.60259		143.60259
31	¹² C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ ⁺	150.10874	58.9	7.007825 (31-29)	H	150.10874		150.10874
32	¹³ C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ ⁺	150.61042	557.8	0.501675	CH ₂	150.61042		150.61042
33	¹² C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ ⁺	157.11658	58.9	7.007825	H	157.11658		157.11658
34	¹³ C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ ⁺	157.61824	557.8	0.501675	CH ₂	157.61824		157.61824
35	¹² C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ ⁺	164.12439	58.9	7.007825	H	164.12439		164.12439
36	¹³ C ₄ H ₈ N ₂ O ₂ ⁺	164.62607	557.8	0.501675	CH ₂	164.62607		164.62607

Grinhut et al. RCM 2010; 24: 2831-2837.

51

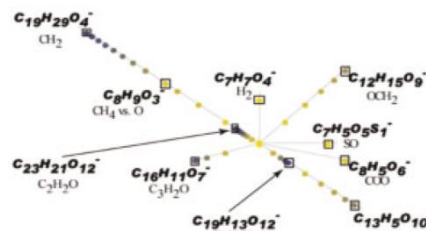
Application des masses de David

Ecole de Printemps de la SFISM 22 - 25 Mars 2016

Identification de 10 motifs de répétition :

- CH₂, OCH₂, CO, H₂, COO, H₂O, O₂, NH₃
- CH₄/O
- O₂ · CH₄

Attribution des espèces à l'aide d'un réseau « neuronal »



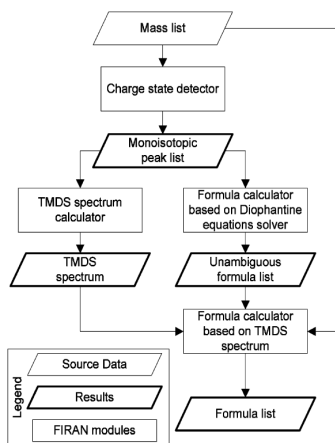
Logiciel Composer Sierra Analytics

Grinhut et al. RCM 2010; 24: 2831-2837.

52

Vers une approche sans a priori Logiciel FIRAN

Principe est le même que précédemment mais sans avoir recours à des a priori (analyse plus globale)

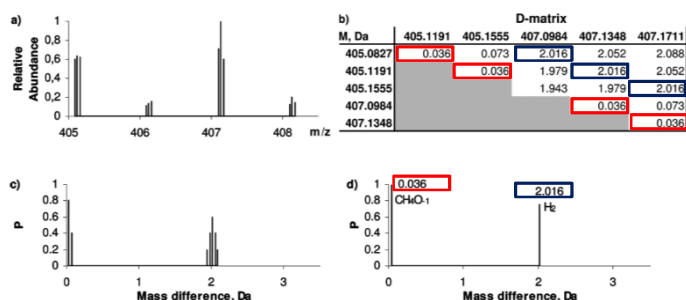


- Importation des données brutes
- Détermination de l'état de charge (recherche des écarts $1.00335/n$)
- Création d'une liste de pics mono-isotopiques
- Calcul de toutes les différences de masse (génération d'une matrice)
- Calcul des probabilités d'avoir une différence de masse déterminée
- Calcul du spectre TMDS (total mass difference statistics)
- Application d'un filtre (cutoff pour les faibles probabilités)

Kunenkov et al. Anal Chem 2009; 81: 10106-10115.

53

Vers une approche sans a priori Logiciel FIRAN



L'attribution des signaux observés se fait alors de proche en proche sur la base des différences de masse observées :

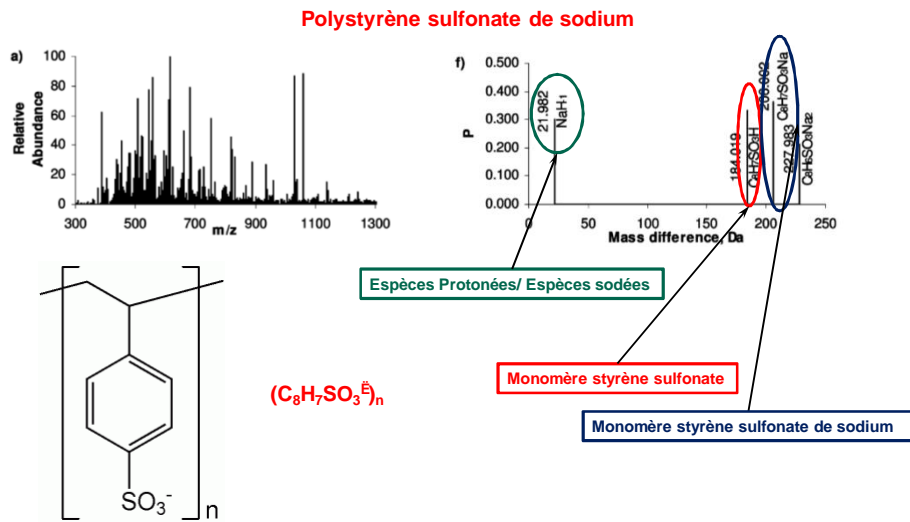
- Incrément de 2.016 ajout de deux atomes d'hydrogène
- Incrément de 0.036 remplacement d'un atome d'oxygène par un motif CH_4

Kunenkov et al. Anal Chem 2009; 81: 10106-10115.

54

Vers une approche sans a priori Logiciel FIRAN

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

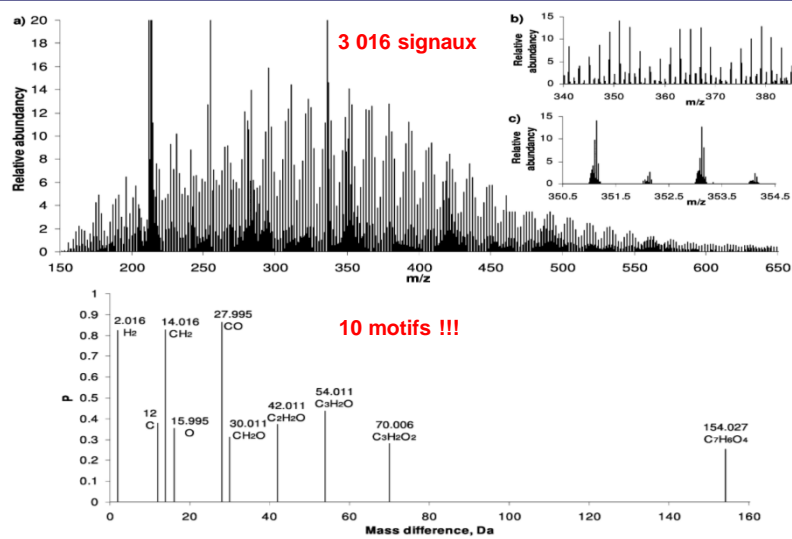


Kunenkov et al. Anal Chem 2009; 81: 10106-10115.

55

Vers une approche sans a priori Logiciel FIRAN

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Kunenkov et al. Anal Chem 2009; 81: 10106-10115.

56

Calcul du défaut de masse au premier ordre CH₂

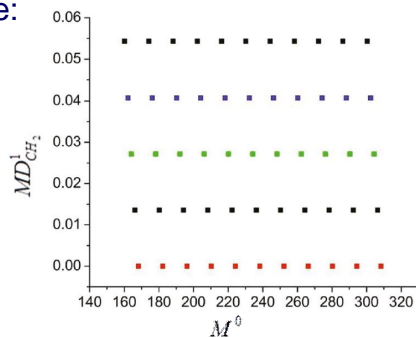
$$KM(CH_2) = \text{masse exacte mesurée} \times \frac{14,00000}{14,01565} \quad KMD(CH_2) = \text{masse nominale} - KM(CH_2)$$

- Pour les espèces C_{12+n}H_{26+2n-2z} (n = 0 . 10 et z = 1 . 5)
- Dans ce cas on préfère prendre:

$$M^1_{CH_2}(ion) = \frac{\text{arrondi}(M^0_{CH_2}(CH_2))}{M^0_{CH_2}(CH_2)} \times M^0(ion)$$

~ Pour les espèces avec un défaut de masse positif (H₂)
 $MD^1_{CH_2} = M^1_{CH_2} - \text{Plafond}(M^1_{CH_2}, 1)$

~ Pour les espèces avec un défaut de masse négatif
 $MD^1_{CH_2} = \text{Plafond}(M^1_{CH_2}, 1) - M^1_{CH_2}$



Roach et al. Anal Chem 2011; 83: 4924-4929.

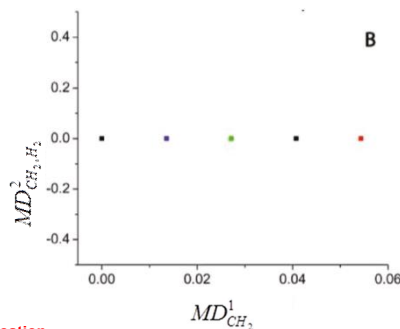
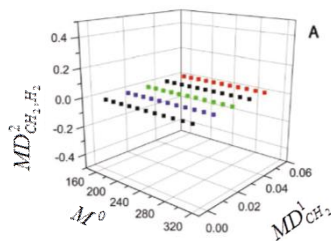
Calcul du défaut de masse au second ordre H₂ / O

$$M^2_{CH_2,H_2}(ion) = \frac{MD^1_{CH_2}(ion)}{MD^1_{CH_2}(H_2)}$$

$$MD^2_{CH_2,H_2}(ion) = \text{Plafond}(M^2_{CH_2,H_2}(ion), 1) - M^2_{CH_2,H_2}(ion)$$

$$M^2_{CH_2,O}(ion) = \frac{MD^1_{CH_2}(ion)}{MD^1_{CH_2}(O)}$$

$$MD^2_{CH_2,O}(ion) = \text{Plafond}(M^2_{CH_2,O}(ion), 1) - M^2_{CH_2,O}(ion)$$



Attention, il y a des erreurs dans les formules de la publication

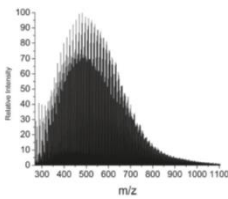
Roach et al. Anal Chem 2011; 83: 4924-4929.

Calcul du défaut de masse au 3^{ème} ordre O / H₂

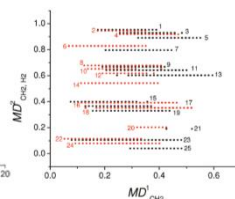
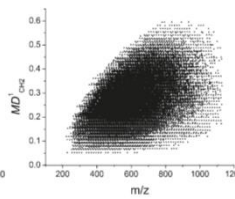
$$① MD_{CH_2, H_2, O}^3(ion) = \text{mod}[MD_{CH_2, H_2}^2(ion), MD_{CH_2, H_2}^2(O)]$$

$$② MD_{CH_2, O, H_2}^3(ion) = \text{mod}[MD_{CH_2, O}^2(ion), MD_{CH_2, O}^2(H_2)]$$

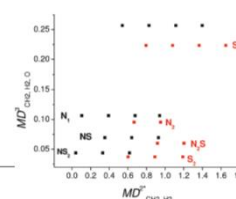
Attention, problème de bouclage notamment avec O , les défauts de masse étant compris entre 0 et 1 d'après le calcul, il faut leur ajouter 1, 2, Å pour les corriger



12 997 signaux



480 points

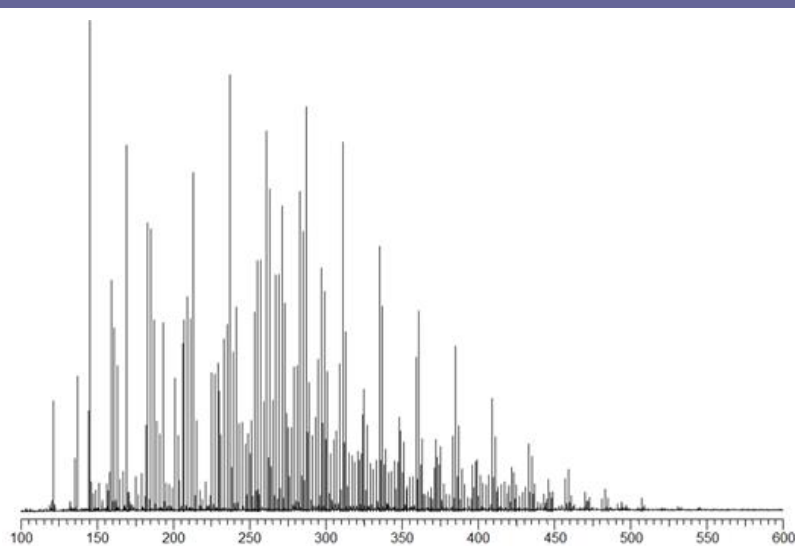


25 points

Attention, il y a des erreurs dans les formules de la publication

Roach et al. Anal Chem 2011; 83: 4924-4929.

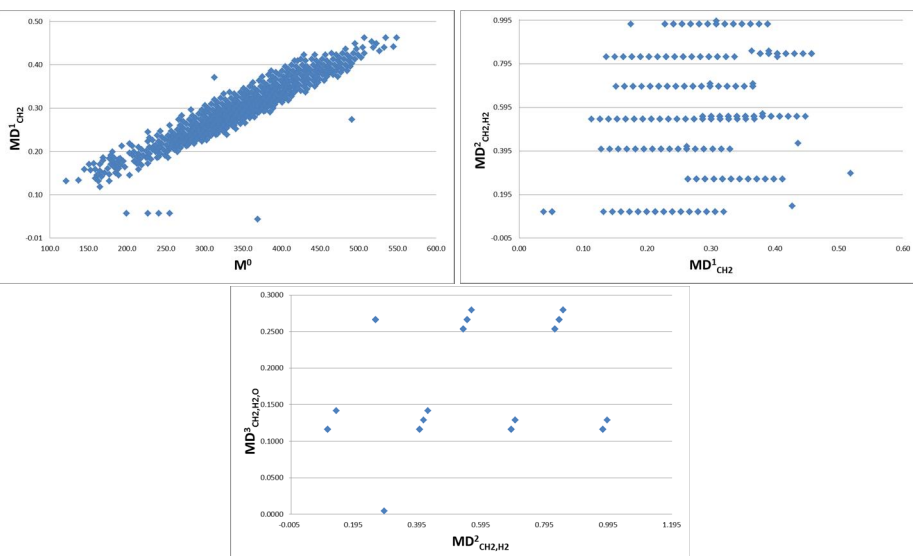
59



60

Représentation des données diagrammes de Kendrick

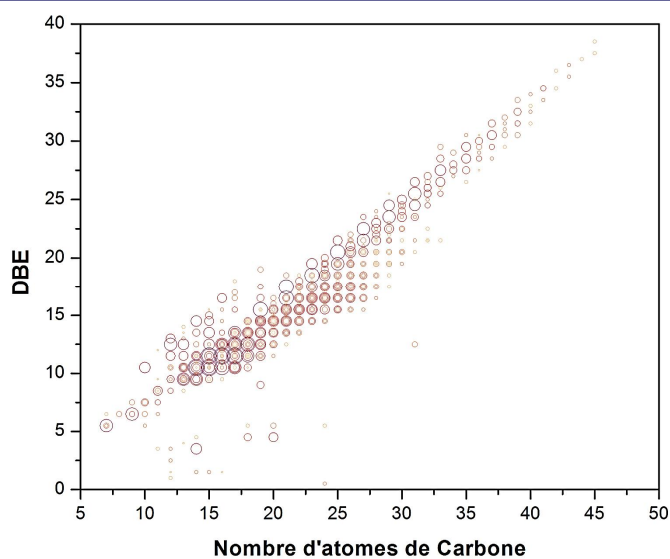
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



61

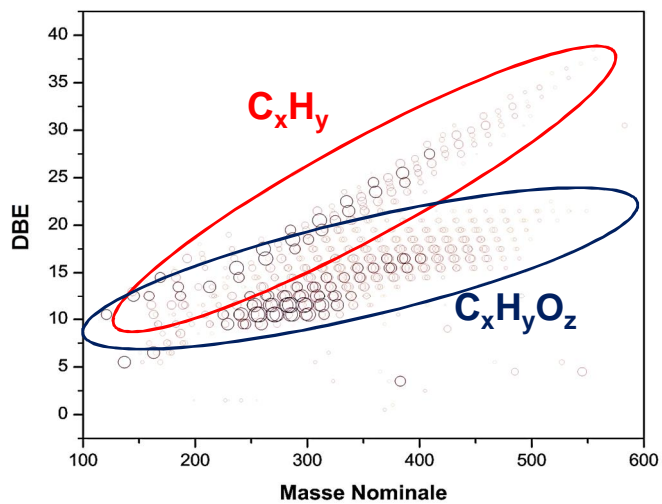
Représentation des données DBE fonction du nombre de C

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



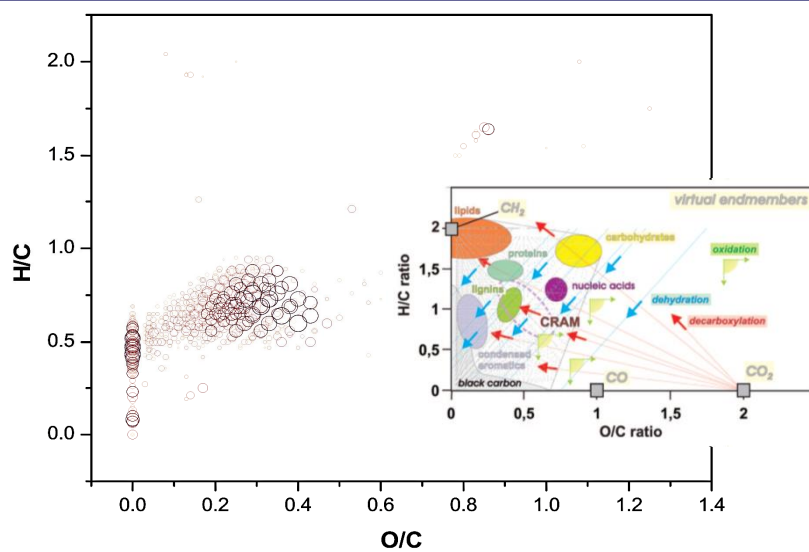
62

Représentation des données DBE fonction de m/z



63

Représentation des données Diagramme de Van Krevelen

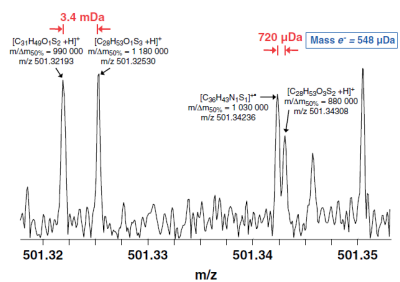
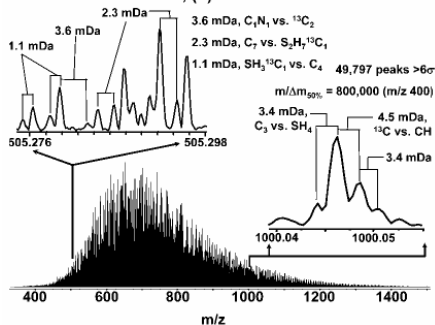


64

Des exemples

La FTICRMS un outil indispensable à la pétrologie

Middle East Crude Oil, (+) APPI at 14.5 T

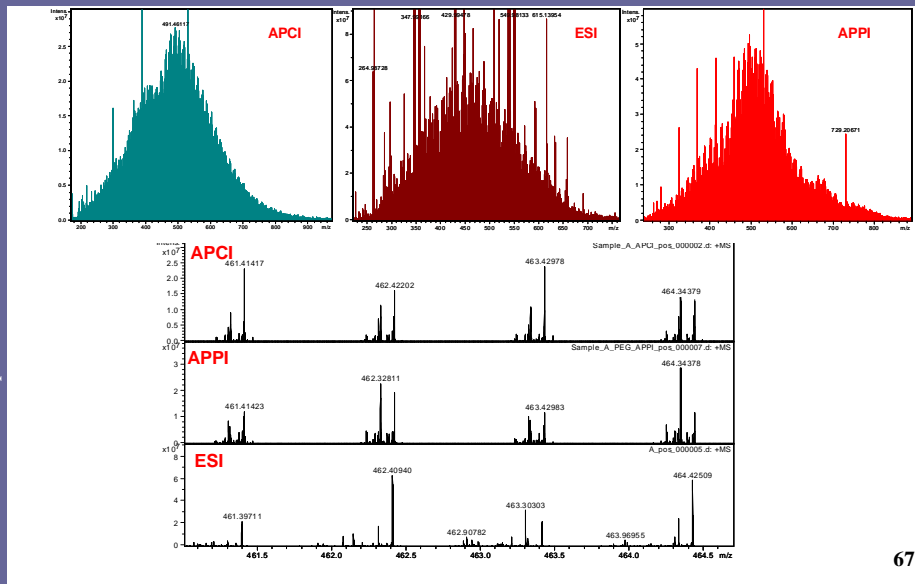


Hsu J et al. Mass Spectrom 2011; 46: 337-343.

TM Schaub, CL Hendrickson, S Horing, JP Quinn, MW Senko, AG Marshall *Anal. Chem.* (2008) 80: 3985-3990.

Analyse d'un brut par différentes sources d'ionisation

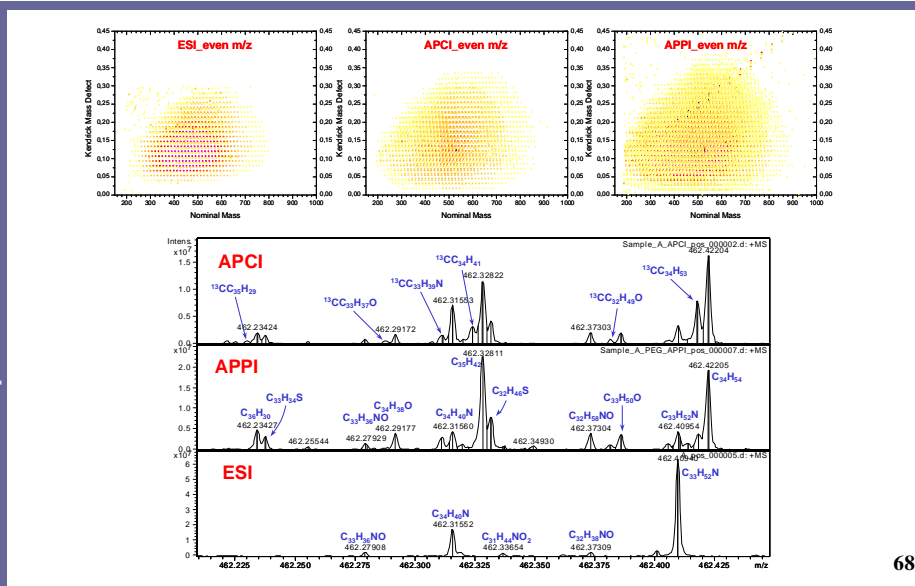
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



67

Analyse d'un brut par différentes sources d'ionisation

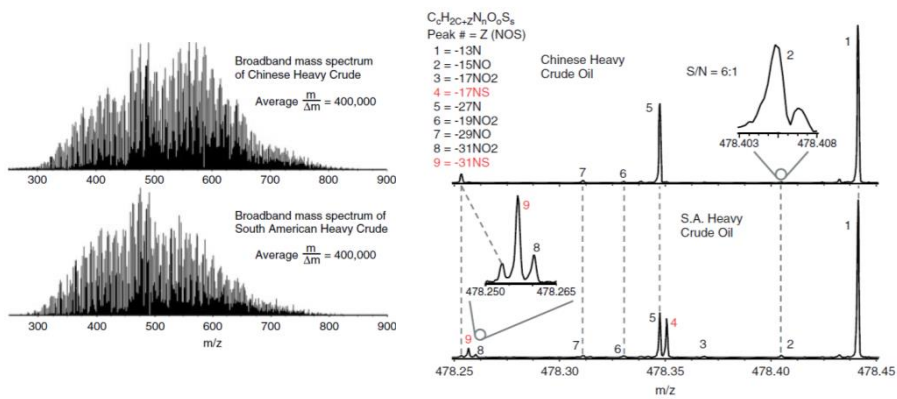
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



68

Des échantillons si différents?

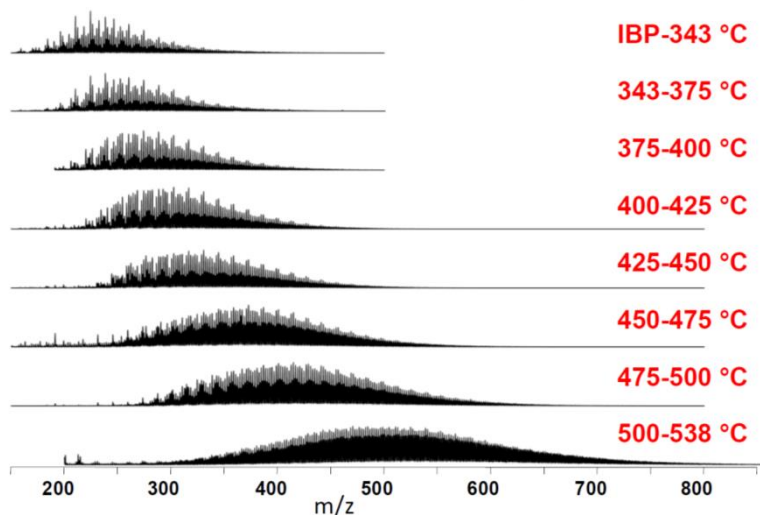
Ecole de Printemps de la SFMS 22 - 25 Mars 2016



Hsu *J Mass Spectrom* 2011; 46: 337-343.

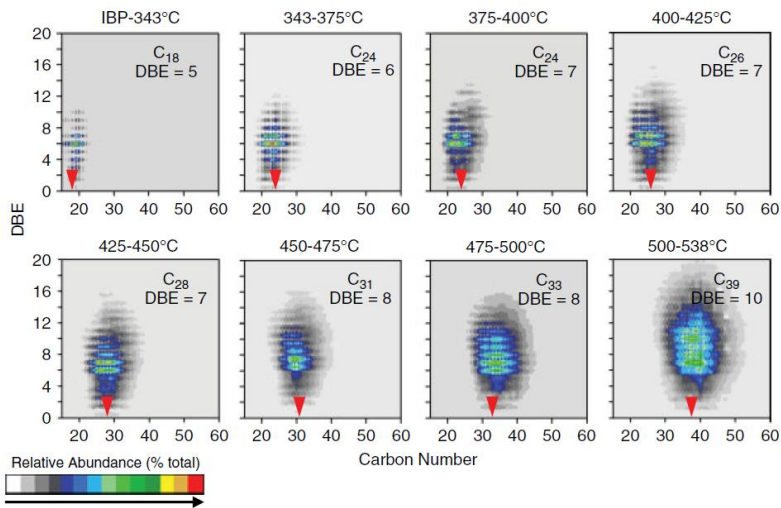
Etude fine des coupes lourdes (DSV)

Ecole de Printemps de la SFMS 22 - 25 Mars 2016



Hsu *J Mass Spectrom* 2011; 46: 337-343.

Etude fine des coupes lourdes (DSV)

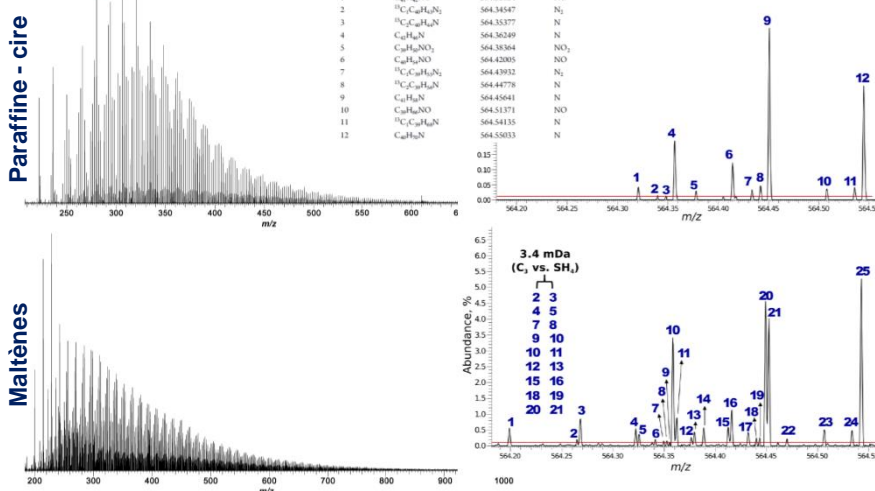


Hsu *J Mass Spectrom* 2011; 46: 337-343.

71

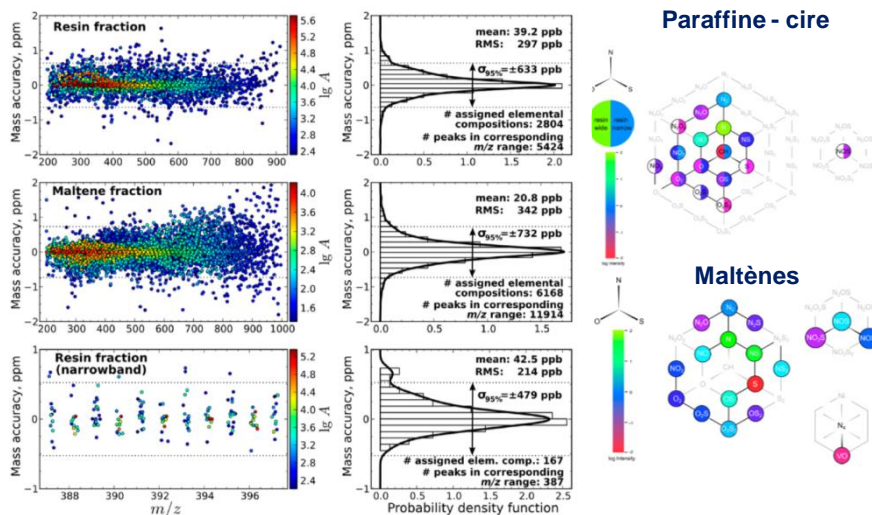
Et la pétrologie en orbitrap

Analyse en ESI de deux fractions d'un pétrole brut



K.O. Zhuro, A.N. Kozhinov, Y.O. Tsybin *Energy Fuels* (2013) 27: 2974-2983.

72

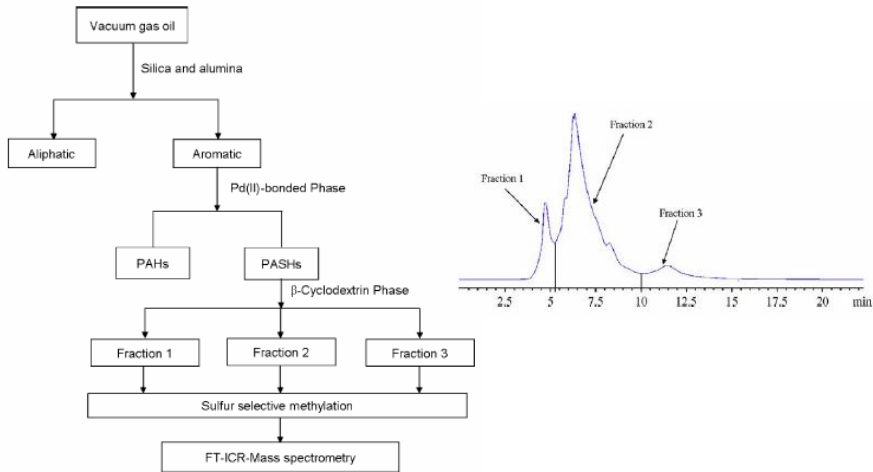


K.O. Zhuro, A.N. Kozhinov, Y.O. Tsybin *Anal. Chem.* (2013) 85: 5311-5315.
 K.O. Zhuro, A.N. Kozhinov, Y.O. Tsybin *Energy Fuels* (2013) 27: 2974-2983.

Application de la méthode de fractionnement à la pétrologie

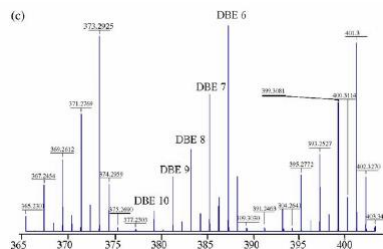
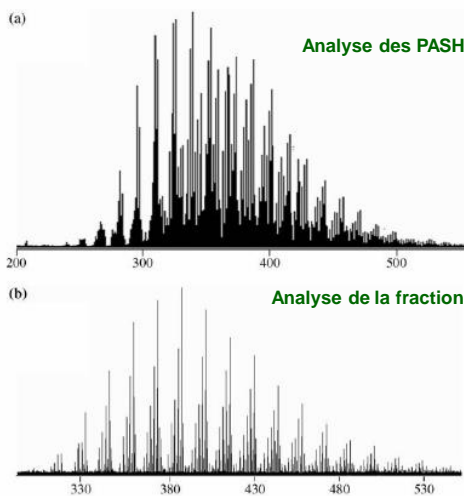
Analyse des composés aromatiques hétéroaromatiques sulfurés les PASHs

Emploi de différentes méthodes de fractionnement



Saroj K. Panda, Wolfgang Schrader and Jan T. Andersson, *J. Chromat. A*, 1122 (1-2), 88-96 (2006).

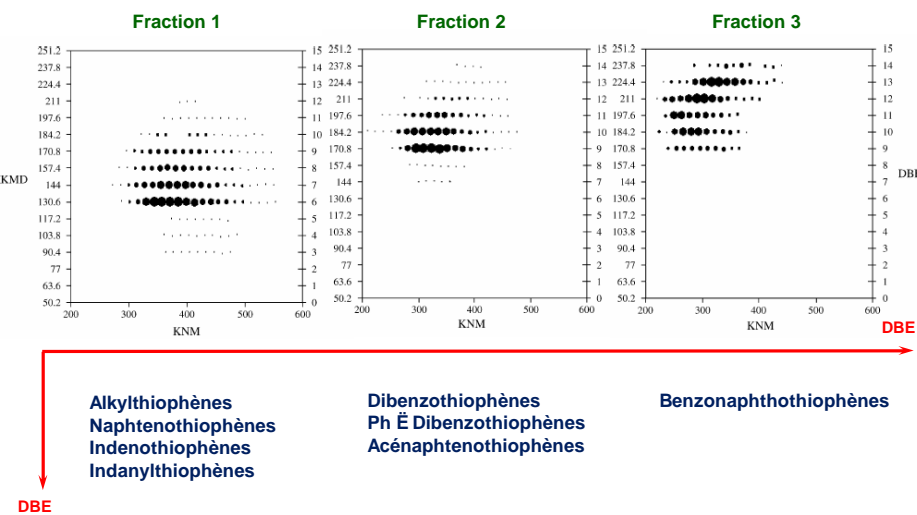
75



Saroj K. Panda, Wolfgang Schrader and Jan T. Andersson, *J. Chromat. A*, 1122 (1-2), 88-96 (2006).

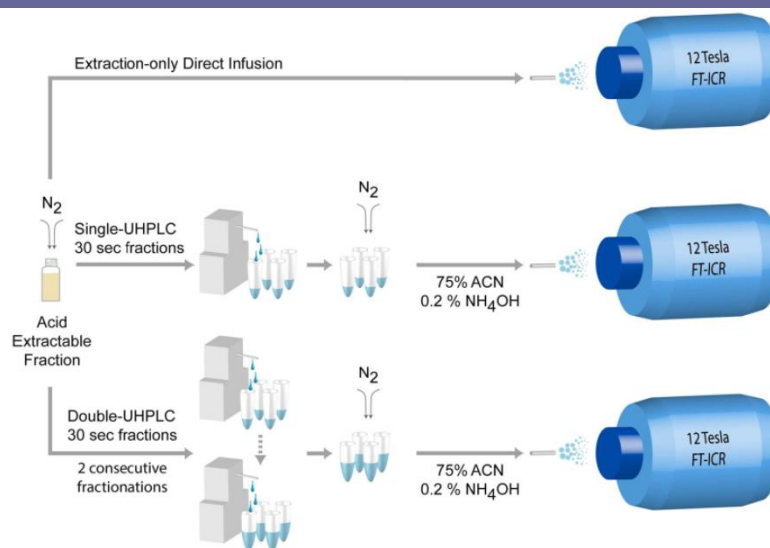
76

Analyse ESI-FTICRMS

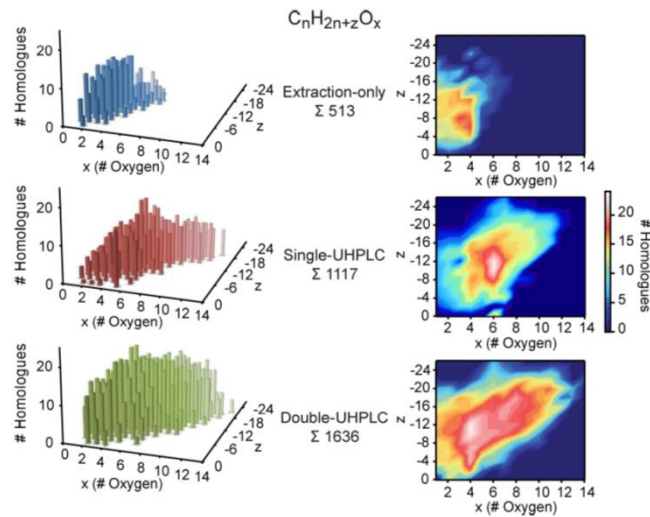


Saraj K. Panda, Wolfgang Schrader and Jan T. Andersson, *J. Chromat. A*, 1122 (1-2), 88-96 (2006).

Analyse des eaux issues du traitements des sables bitumineux



Nyakas et al. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 4471-4479.



Nyakas et al. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 4471–4479.

Extraction-Only

Detected peaks: 973

Assigned Compounds: 856

Single-UHPLC

Detected peaks: 2231

Assigned Compounds: 1730

Double-UHPLC

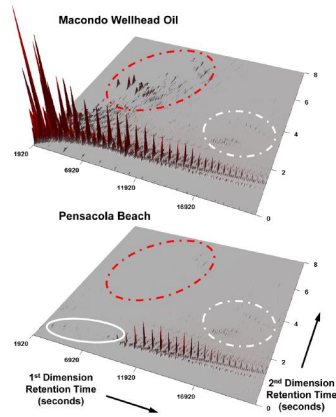
Detected peaks: 2852

Assigned Compounds: 2508

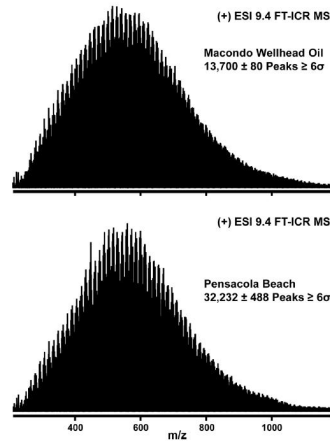
Nyakas et al. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 4471–4479.

Pétroliomique ciblée

Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography (GC×GC):
C₈ - C₃₇, Volatiles

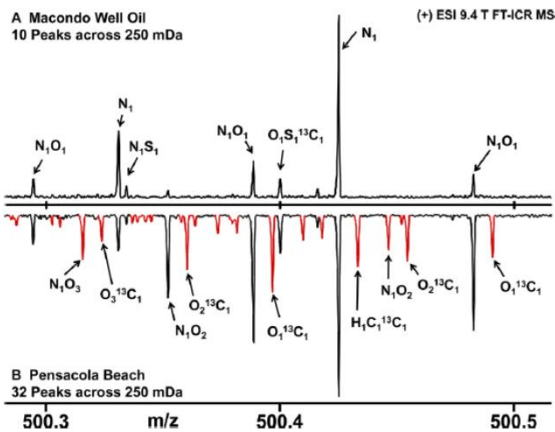


High Resolution FT-ICR Mass Spectrometry:
C₂₀ - C₁₀₀, Nonvolatiles



Episode de Marée noire, golfe du Mexique Avril 2010

Ruddy BM et al. *Energy&Fuel*2014, 28, 4043-4050.



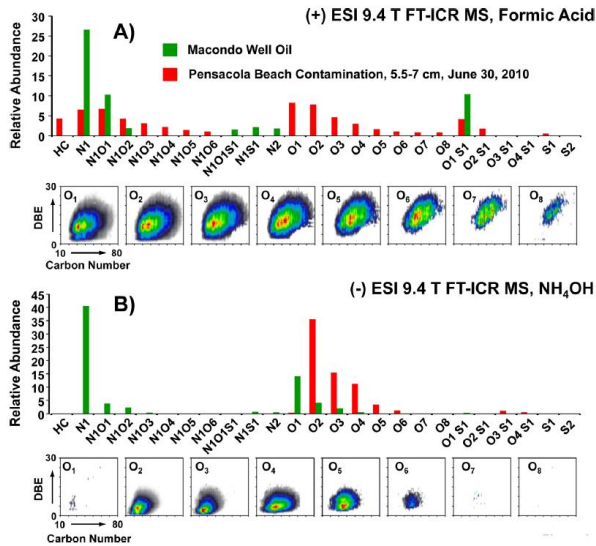
Brut

Galette
d'Hydrocarbures

Ruddy BM et al. *Energy&Fuel*2014, 28, 4043-4050.

Les techniques séparatives Ë Une analyse complémentaire

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Espèces basiques

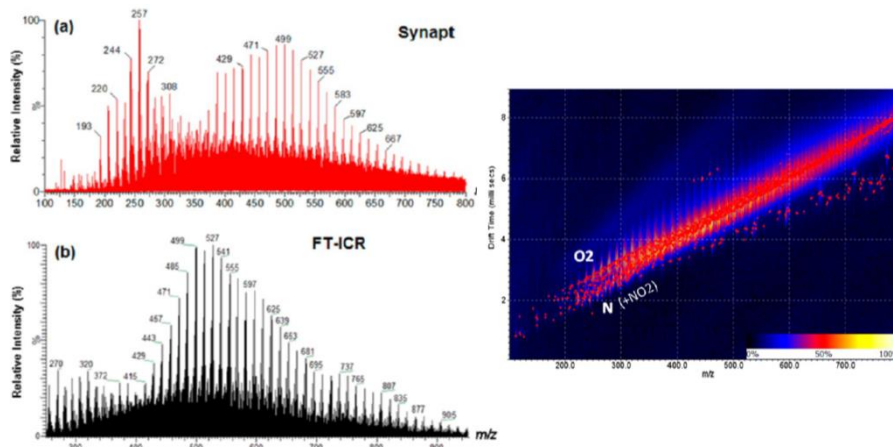
Espèces acides

Ruddy BM et al. *Energy&Fuel* 2014, 28, 4043-4050.

83

Les techniques séparatives Ë Apport de la mobilité ionique

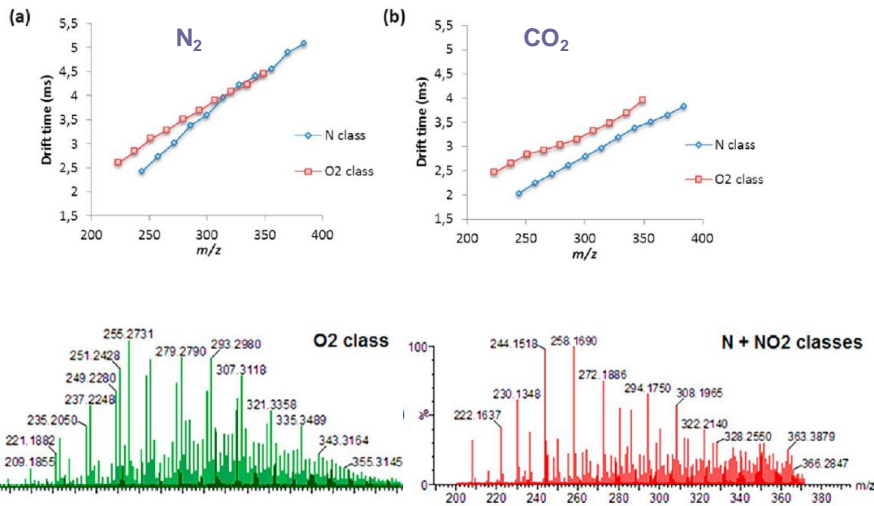
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Fasciotti et al. *Energy&Fuel* 2013, 27, 7277-7286.

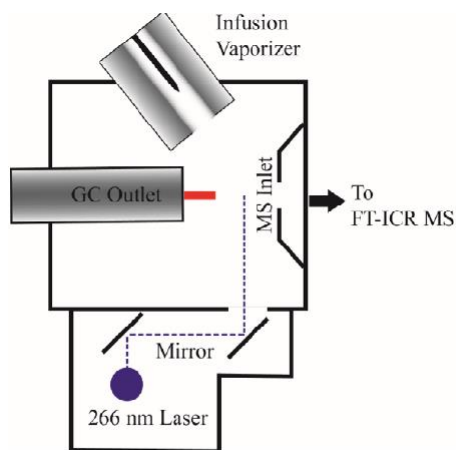
84

Les techniques séparatives – Apport de la mobilité ionique



Fasciotti et al. *Energy&Fuel* 2013, 27, 7277-7286.

Un retour aux sources? Complémentarité FTICRMS – GC-FTICRMS

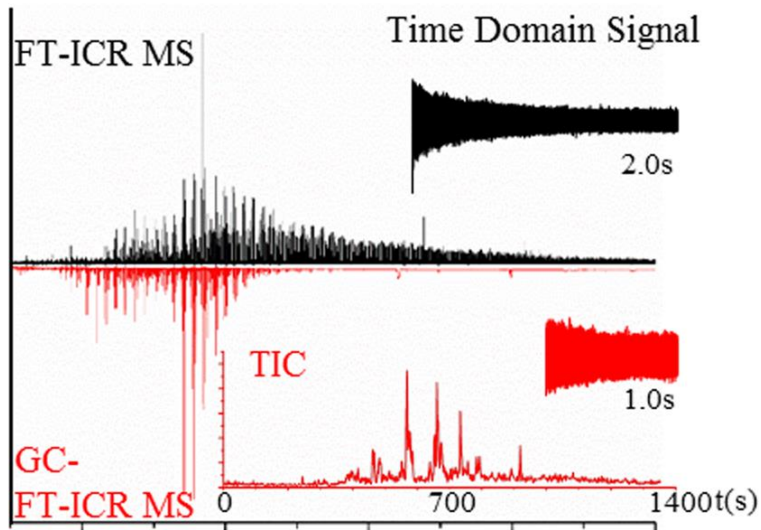


APLI : Atmospheric Pressure laser ionization

Benigni et al. *Energy&Fuel* 2016, 30, 196-203.

Un retour aux sources? Complémentarité FTICRMS Æ GC-FTICRMS

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

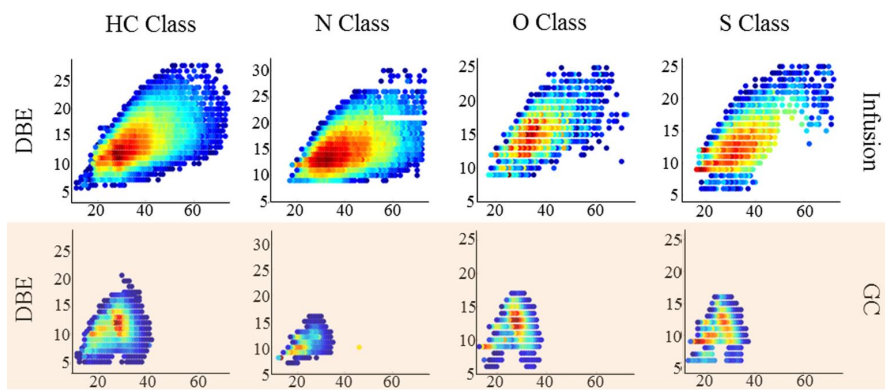


Benigni et al. *Energy&Fuel* 2016, 30, 196-203.

87

Un retour aux sources? Complémentarité FTICRMS Æ GC-FTICRMS

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

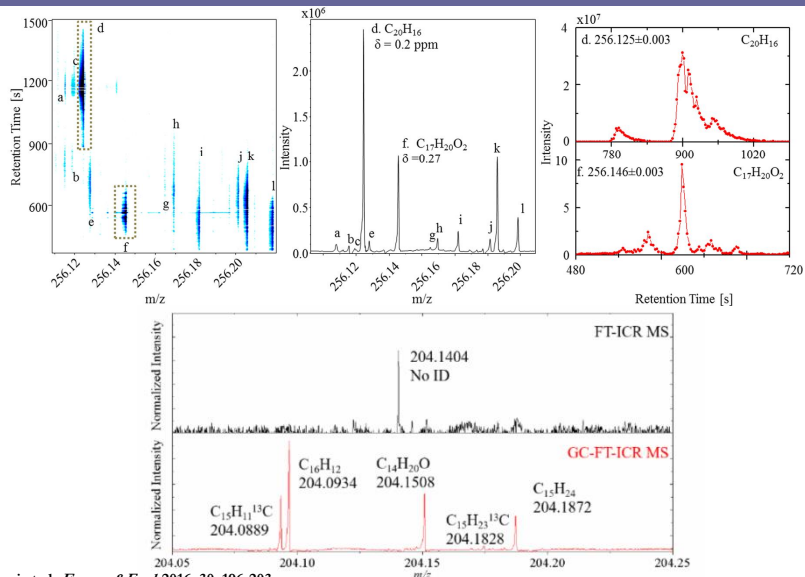


Benigni et al. *Energy&Fuel* 2016, 30, 196-203.

88

Un retour aux sources? Complémentarité FTICRMS Æ GC-FTICRMS

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Benigni et al. *Energy&Fuel* 2016, 30, 196-203.