
**Plastiques — Détermination de
la masse moléculaire et de la
distribution des masses moléculaires
des polymères par spectrométrie
de masse, à temps de vol, après
désorption/ionisation laser assistée
par matrice (SM-MALDI-TOF)**

(standards.iteh.ai)

*Plastics — Determination of the molecular mass and molecular mass
distribution of polymer species by matrix-assisted laser desorption/
ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS)*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-abaf5eac756c/iso-10927-2018>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10927:2018

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-abaf5eac756c/iso-10927-2018>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2018

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en oeuvre, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Geneva
Tél.: +41 22 749 01 11
Fax: +41 22 749 09 47
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Réactifs	2
5.1 Matrices.....	2
5.2 Solvants.....	3
5.3 Sels.....	3
5.4 Étalons de masse moléculaire.....	3
6 Appareillage	3
6.1 Généralités.....	3
6.2 Chambre d'introduction de l'échantillon/cible.....	3
6.3 Source laser.....	4
6.4 Tube de vol.....	4
6.5 Détecteur.....	4
6.6 Enregistrement de données.....	4
6.7 Traitement des données.....	5
7 Mode opératoire	5
7.1 Généralités.....	5
7.2 Préparation des échantillons.....	5
7.2.1 Généralités.....	5
7.2.2 Préparation des solutions polymère/matrice/sels.....	5
7.2.3 Dépôt de l'échantillon sur la plaque porte-échantillon (cible).....	6
7.2.4 Préparation et dépôt des solutions biopolymère/matrice.....	6
7.3 Paramétrage des instruments.....	6
7.4 Enregistrement des spectres.....	7
8 Acquisition et traitement des données	8
8.1 Généralités.....	8
8.2 Étalonnage.....	8
8.2.1 Généralités.....	8
8.2.2 Étalonnage de l'axe de masse à l'aide d'étalons de polymère synthétique.....	8
8.2.3 Étalonnage de l'axe de masse à l'aide d'étalons de biopolymère.....	8
8.2.4 Méthode d'auto-étalonnage.....	8
8.3 Établissement de la courbe d'étalonnage.....	9
8.4 Étalonnage de l'axe d'intensité du signal.....	9
9 Expression des résultats	9
9.1 Calcul de la distribution des masses moléculaires.....	9
9.2 Calcul des masses moléculaires moyennes.....	9
10 Fidélité	9
11 Rapport d'essai	9
Annexe A (normative) Étalons	11
Annexe B (informative) Données de fidélité	12
Bibliographie	13

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

(standards.iteh.ai)

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 10927:2011), qui a fait l'objet d'une révision technique pour mettre à jour la [Figure 1](#) et [6.7](#) sur le traitement des données.

Introduction

La masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires d'un polymère synthétique constituent des caractéristiques fondamentales résultant du processus de polymérisation. Celles-ci peuvent être utilisées pour une grande variété de corrélations dans le cadre d'études fondamentales ainsi que pour des applications relatives à la transformation et aux produits. La détermination de la masse moléculaire et de la distribution des masses moléculaires est utilisée dans le contrôle qualité des polymères et à des fins de spécification dans la commercialisation des polymères. L'utilisation de conditions de mesure normalisées ainsi que de méthodes de préparation des échantillons et de la matrice identiques permet de garantir la comparabilité des résultats obtenus par SM-MALDI-TOF dans divers laboratoires. Le classement de la SM-MALDI-TOF comme méthode équivalente (normalisée) aux autres méthodes établies de caractérisation des polymères pourrait se traduire par une augmentation significative de l'utilisation de la SM-MALDI-TOF.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10927:2018](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-abaf5eac756c/iso-10927-2018)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-abaf5eac756c/iso-10927-2018>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10927:2018

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-abaf5eac756c/iso-10927-2018>

Plastiques — Détermination de la masse moléculaire et de la distribution des masses moléculaires des polymères par spectrométrie de masse, à temps de vol, après désorption/ionisation laser assistée par matrice (SM-MALDI-TOF)

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode générale permettant de déterminer la masse moléculaire moyenne et la distribution des masses moléculaires moyennes de polymères (voir Référence [1]) comprises entre $2\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par spectrométrie de masse, à temps de vol, après désorption/ionisation laser assistée par matrice (SM-MALDI-TOF).

Les masses moléculaires et les distributions des masses moléculaires moyennes sont calculées à partir d'une courbe d'étalonnage établie à l'aide d'étalons de polymères synthétiques et/ou de biopolymères. Par conséquent, la présente méthode est classée comme méthode relative.

La présente méthode n'est pas applicable aux polyoléfines et aux polymères ayant une polydispersité $> 1,2$.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 472, *Plastiques — Vocabulaire*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 472 ainsi que les suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- Plateforme de consultation en ligne ISO: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

3.1 spectrométrie de masse, à temps de vol, après désorption/ionisation laser assistée par matrice SM-MALDI-TOF

technique de spectrométrie de masse dans laquelle la séparation repose sur des temps de vol différents dans un tube de vol sans champ en fonction de la masse d'ions polymères formés après ionisation par laser, désorption et accélération par une tension élevée

3.2 masse moléculaire moyenne en nombre

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

où N_i est le nombre de molécules de l'espèce i de masse moléculaire M_i

3.3 masse moléculaire moyenne en masse

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i \times M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i}$$

où

N_i est le nombre de molécules de l'espèce i de masse moléculaire M_i ;

m_i est la masse de la i^e espèce (c'est-à-dire $m_i = N_i M_i$)

3.4 masse moléculaire moyenne en z

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^3)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (m_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i \times M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} z_i \times M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} z_i}$$

où

N_i est le nombre de molécules de l'espèce i de masse moléculaire M_i ;

m_i est la masse de la i^e espèce (c'est-à-dire $m_i = N_i M_i$);

$z_i = m_i M_i / \sum m_i$

ITd STANDARD PREVIEW
(standard.itech.ai)

ISO 10927:2018
<https://standards.itech.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-aba5eac756c/iso-10927-2018>

4 Principe

Le procédé MALDI implique la désorption et l'ionisation d'un analyte dispersé dans une matrice composée de petites molécules organiques. La matrice doit pouvoir absorber l'énergie laser. Un sel métallique peut être ajouté pour le transfert de protons à l'analyte. Un polymère est co-cristallisé ou co-mélangé à la molécule composant la matrice et déposé sur la cible. Une brève impulsion laser UV est utilisée pour la désorption de la matrice et de l'analyte. L'énergie laser est transférée aux molécules composant la matrice, ce qui provoque leur vaporisation. L'analyte et les molécules composant la matrice sont désorbés de la surface de la cible pour former un plasma. Les molécules de polymère ne se dégradent pas en raison du temps de désorption très court. Le polymère dans le plasma gagne un proton et est accéléré grâce à une tension élevée, parcourt le tube de vol sans champ et est détecté à l'extrémité de celui-ci. Le temps de vol de l'espèce est une mesure de sa masse. La distribution des masses du polymère est déterminée à partir de la distribution et de l'étalonnage des temps de vol d'étalons de masse connue.

5 Réactifs

5.1 Matrices

De l'acide 2,5-dihydroxy-benzoïque (acide gentisique, DHB), 2-[(2E)-3-(4-tert-butylphényl)-2-méthylprop-2-énylidène]malononitrile (DCTB) et du 1,8,9-trihydroxyanthracène (dithranol) sont les matrices recommandées pour la présente méthode. La pureté minimale de ces matières doit être d'au minimum 97 %. Elles doivent être stockées dans un congélateur et amenées à température ambiante juste avant utilisation.

5.2 Solvants

Le solvant recommandé est le tétrahydrofurane (THF) de pureté supérieure à 99 %. Le THF contenant un antioxydant tel que du 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (hydroxytoluène dibutylé, BHT) à une concentration comprise entre 0,025 % et 0,1 % (*m/V*) doit être stocké dans un récipient ambré. Si du THF sans antioxydant est utilisé, il doit être stocké dans un récipient ambré sous un gaz inerte. Sinon, celui-ci réagira avec l'oxygène pour former des peroxydes présentant un danger lors de la concentration par évaporation.

En fonction de la solubilité des polymères étudiés, il est également possible d'utiliser du toluène, du méthanol et de l'acétone.

L'utilisation de solvants de pureté élevée est recommandée.

5.3 Sels

L'utilisation de lithium, de sodium, de potassium, de césium et de trifluoroacétate d'argent est recommandée en raison de leur solubilité dans le THF et le toluène. Il est possible d'utiliser de l'AgNO₃ solubilisé dans l'éthanol avec le mélange de polymère et de matrice dans le THF.

Les sels doivent être solubles dans le solvant choisi pour le polymère et la matrice. En cas d'utilisation de nitrate d'argent, il convient de tenir compte des aspects spécifiques liés à la sécurité.

5.4 Étalons de masse moléculaire

L'étalonnage du spectromètre de masse doit être effectué à l'aide de biopolymères et/ou de polymères synthétiques constitués d'unités de répétition connues et de groupes terminaux définis. La masse moléculaire des étalons doit être comprise dans la plage des masses moléculaires du polymère étudié. Le logiciel du spectromètre de masse doit être utilisé pour l'étalonnage. Une liste des biopolymères recommandés et de leurs masses moléculaires est donnée à l'[Annexe A](#).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-aba5eac756c/iso-10927-2018>

6 Appareillage

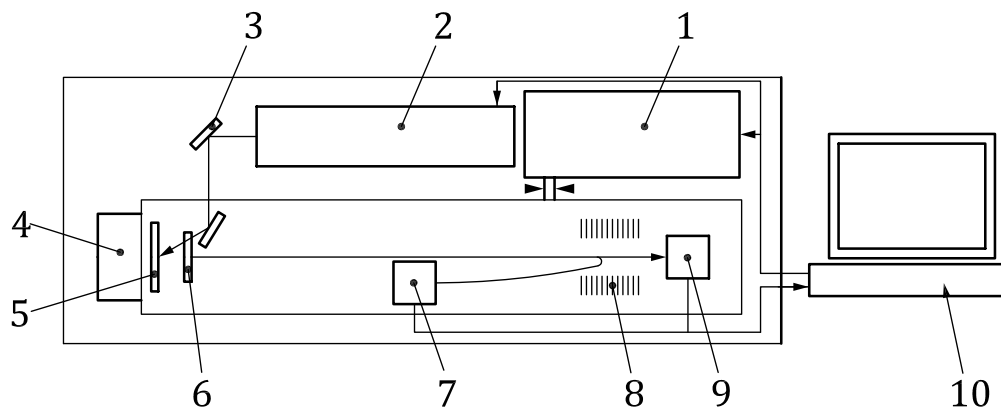
6.1 Généralités

Un schéma de principe d'un spectromètre de masse MALDI-TOF est illustré à la [Figure 1](#). Il se compose essentiellement d'une chambre d'introduction de l'échantillon, d'une source laser, d'une source d'ions, d'un tube de vol avec zone d'accélération et d'un détecteur d'ions. Les instruments peuvent en outre comporter un réflectron d'ions et un détecteur d'ions pour le mode réflectron.

Les systèmes et spectromètres de masse TOF disponibles dans le commerce et assemblés en laboratoire peuvent être utilisés pour la présente méthode, à condition qu'ils satisfassent aux niveaux requis de performances.

6.2 Chambre d'introduction de l'échantillon/cible

Un échantillon pour essai MALDI est constitué d'un film contenant l'analyte, la matrice et un mélange de sels déposé sous forme de « spots » (points de dépôts d'échantillon) sur une plaque métallique. Le terme cible MALDI désigne en général la plaque entière, avec l'échantillon sous forme de « spots ». La cible MALDI est introduite manuellement ou automatiquement dans la chambre sous vide du spectromètre. La cible est mobile, de sorte que tous les « spots » de la cible peuvent être atteints par le faisceau laser.



Légende

- 1 système de pompe à vide
- 2 source laser
- 3 système optique
- 4 chambre d'introduction de l'échantillon pour essai
- 5 cible
- 6 optique d'accélération des ions
- 7 détecteur pour le réflectron
- 8 réflectron d'ions
- 9 détecteur linéaire
- 10 unité de contrôle et de traitement

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Figure 1 — Schéma de principe d'un spectromètre de masse MALDI-TOF

ISO 10927:2018

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd46105-2fb1-4457-8def-aba5eac756c/iso-10927-2018>

6.3 Source laser

Le système laser comprend une source laser pulsée, un atténuateur permettant le réglage de la puissance du laser, des séparateurs de faisceau pour diriger une fraction de la lumière laser vers une photodiode afin de lancer le chronométrage des TOF ainsi qu'un système de lentilles et de miroirs afin de diriger le faisceau laser vers la cible MALDI.

La longueur d'onde du laser doit être comprise dans la plage d'absorption de la matrice. Des lasers UV sont généralement utilisés.

6.4 Tube de vol

La cible est soumise à une tension élevée de plusieurs kilovolts et est placée juste derrière l'optique d'accélération. Le mélange analyte/matrice/sels est déposé sur cette cible puis exposé au faisceau laser pulsé. Des ions gazeux d'analyte se forment ainsi, puis ceux-ci sont accélérés par le champ électrique, quittent la source puis traversent le tube de vol. Le tube de vol est une zone de parcours sans champ.

6.5 Détecteur

La détection d'ions d'un analyseur de masse TOF repose sur le mesurage rapide de la tension aux électrodes après un impact d'ion. Cela est réalisé dans un détecteur dans lequel le signal est proportionnel au nombre d'ions heurtant le détecteur.

6.6 Enregistrement de données

Un enregistreur multicanaux reposant sur le principe d'une conversion « analogique-numérique » doit être utilisé.

6.7 Traitement des données

Pour l'analyse des données, un ordinateur pouvant lire, mémoriser et analyser les données est nécessaire. Le logiciel doit être capable de déterminer la ligne de base, de convertir les données de temps en masse à partir d'une courbe d'étalonnage et de calculer les masses moléculaires moyennes. Il est recommandé que tous les pics isotopiques pour chaque espèce puissent être calculés automatiquement. Si le logiciel ne peut pas intégrer automatiquement l'aire des pics, il est acceptable d'utiliser la hauteur de pic du plus abondant pic isotopique au lieu de l'aire du pic. Si des chevauchements de profils d'isotopes sont observés, cesser l'analyse des données.

7 Mode opératoire

7.1 Généralités

Le mode opératoire comprend le paramétrage du spectromètre de masse MALDI-TOF, la préparation de l'échantillon pour essai et l'étalonnage du système d'acquisition et de traitement des données.

En général, sur un spectromètre de masse TOF, le système de vide, l'alimentation haute tension et l'ordinateur, ainsi que les autres parties du système d'acquisition des données, sont maintenus sous tension en permanence.

7.2 Préparation des échantillons

7.2.1 Généralités

Préparer les cibles comme décrit en [7.2.2](#) et [7.2.3](#). À partir de chaque solution polymère/matrice/sels, préparer, si possible, trois spots différents et enregistrer un spectre de chaque spot. Si un seul spot peut être préparé, enregistrer trois spectres à partir de diverses zones du spot. Enregistrer au minimum 100 impacts pour un spectre.

Chaque série de trois spots doit être préparée à partir de la même solution composée de polymère, matrice et sels. De plus, le paramétrage du spectromètre de masse (laser, tension d'accélération, etc.) ne doit pas être modifié au cours de l'acquisition des trois spectres. Des spots supplémentaires sur la même cible d'échantillon peuvent toutefois être préparés pour le réglage des instruments afin d'obtenir un paramétrage optimal du spectromètre. Le réglage de l'atténuation laser est décrit en [7.3](#).

7.2.2 Préparation des solutions polymère/matrice/sels

Des solutions ayant la composition suivante se sont avérées adaptées à de nombreux instruments pour divers polymères:

- 5 mg/ml de polymère dissous dans un solvant adapté (voir [5.2](#));
- 10 mg/ml de matrice (voir [5.1](#)) dissous dans le même solvant;
- 0,1 mol/l de sel (voir [5.3](#)) dissous dans le même solvant.

Mélanger ces solutions dans des rapports, en volume, de 10:10:1, 10:50:2 et 10:100:2 pour obtenir trois solutions composées de polymère/matrice/sels, contenant différents rapports de polymère, matrice et sels. Chacune de ces solutions à base de polymère/matrice/sels est utilisée pour préparer une série de trois spots, ce qui correspond à neuf spots au total. Les solutions doivent être utilisées dans les 24 h. Pour la préparation des échantillons, il est possible d'utiliser l'une des méthodes décrites en [7.2.3](#).