



HAL
open science

Caractérisation par désorption / ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de particules émises par des véhicules diesel : mise en place d'une méthode impliquant la formation de complexes à transfert de charge

Vincent Carré

► To cite this version:

Vincent Carré. Caractérisation par désorption / ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de particules émises par des véhicules diesel : mise en place d'une méthode impliquant la formation de complexes à transfert de charge. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2003. Français. NNT : 2004METZ003S . tel-01750254

HAL Id: tel-01750254

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750254v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Vincent CARRÉ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2004 007 S
Cote	S/13 04/03
Cl. op.	

**Caractérisation par désorption/ionisation laser couplée à
la spectrométrie de masse de particules émises par des
véhicules diesel**

**Mise en place d'une méthode impliquant la formation de
complexes à transfert de charge**

Soutenue publiquement le 12 décembre 2003 devant la Commission d'Examen composée de :

Rapporteurs

Jean-Pierre Schermann, Professeur à l'Université Paris XIII.
Jean-Claude Tabet, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie.

Président du jury

Claude-Etienne Paillard, Professeur à l'Université d'Orléans, LCSR.

Directeur de thèse

Jean-François Muller, Professeur à l'Université de Metz.

Examineurs

Gabriel Krier, Ingénieur de recherche à l'Université de Metz.
Pascal Manuelli, Ingénieur de recherche, groupe TOTAL.

Membre invité

Christine Joblin-Toublanc, Chargée de Recherche CNRS, CESR
Toulouse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 520546 2

Cette étude a été réalisée sous la direction du Professeur Jean-François Muller au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de l'Université de Metz en collaboration avec le centre de recherche de Gonfreville du groupe TOTAL. Je tiens en premier lieu à remercier la société TOTAL pour avoir financé ces recherches dans le cadre d'une convention CIFRE.

J'exprime ma profonde et sincère gratitude à Monsieur Jean-François Muller pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire, pour la confiance qu'il a placée en moi, le dévouement avec lequel il a dirigé cette étude tout en ayant le soucis du développement de l'autonomie dans le travail, du sens critique et de l'échange nécessaire à l'évolution d'un projet de manière pertinente et constructive. Merci pour cette formation remplie d'encouragements et d'échanges scientifiques et humains.

Au même titre, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Gabriel Krier (Ingénieur de Recherche - HDR) autant pour sa formation et son encadrement technique et scientifique que pour sa disponibilité. Je le remercie également pour les moments partagés et ses encouragements tout au long de la thèse, ainsi que pour son investissement dans l'équipe de recherche et technologie.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à Messieurs Jean-Claude Tabet, Professeur à l'Université de Pierre et Marie Curie et Jean-Pierre Schermann, Professeur à l'Université Paris XIII, pour l'honneur qu'ils m'ont témoigné en acceptant de juger ce travail.

Tout particulièrement, c'est avec plaisir et reconnaissance que je remercie Monsieur Pascal Manuelli, Ingénieur de Recherche au centre de recherche du groupe TOTAL à Gonfreville, pour ses connaissances et ses compétences tant au niveau produits pétroliers qu'en terme de chimie analytiques qui ont permis de discuter des orientations de ce travail. Je le remercie d'autant plus pour sa convivialité et sa bonne humeur communicatives. Je remercie également les différents interlocuteurs du groupe TOTAL que j'ai pus côtoyer, Jean-Pierre Gilson (directeur Recherche Universitaire et Coopérative), Jean-Michel Colin (ex-directeur Recherche Universitaire et Coopérative), Jacques Dartoy (directeur Recherche au CReS), Françoise Douce (Ingénieur de Recherche au CReS), Sophie Mariotti et Annie Romanet. Je remercie également toute l'équipe TOTAL qui s'est chargée des prélèvements, notamment Manuel Vassalo et Pascal Barbier.

Je remercie également Monsieur Claude-Etienne Paillard, Professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir accepté d'examiner ce travail et à travers lui, toute l'équipe Ondes de Choc, notamment Nabih Djebaïli-Chaumeix, Ingénieur de Recherche et ma joyeuse et battante consœur Delphine Ladril pour la collaboration que nous avons initiée sur la problématique des suies.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Christine Joblin-Toublanc, Chargée de recherche CNRS à l'Université de Toulouse, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie l'école doctorale SESAMES, en particulier Monsieur Daniel Canet, pour m'avoir permis de conduire cette formation à la recherche.

Je remercie chaleureusement Messieurs Lionel Vernex-Loset (Ingénieur d'étude) et Frédéric Aubriet (Maître de Conférence, rédacteur en chef de l'amicale tennistique) pour leurs boîtes à idées géniales, leur assistance tant au point de vue scientifique qu'humain, et leur aide technique tout au long de ces années.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Messieurs Eric Millon (Professeur, bourrinator à ses heures), Benoît Maunit (Maître de Conférences), et Jean-Jacques Gaumet (Maître de Conférences - HDR) ainsi que Madame Danièle Muller (Maître de Conférences) pour les encouragements, les discussions, la bonne humeur et l'amitié qu'ils m'ont témoignés.

Dans la conduite de cette étude, je remercie particulièrement Mme Céline Schmitt-Frénois pour son précédent travail et sa sympathie, ainsi que Gilles Frache pour son aide, son investissement et ses compétences et plein de courage pour la suite de cette étude.

Finally, j'exprime toute ma reconnaissance à mes collègues et amis du LSMCL pour les années passées ensemble ; premièrement les anciens doctorants qui m'ont permis une intégration rapide et sincère : Marc Angotti (Marco, Happy Alter Ego), Benoît Courrier (Benco, the Big Boss), David Ruch (Ruchageage, la fiole voilée), Rachel Chéty-Gimondo (Stchroumfette), Eric Erel (Daron) ; les présents que j'encourage et que je félicite de s'investir dans la formidable aventure qu'est la thèse : Anne Roemer (Annette Cannette), Jérôme Bour (P'tit Djé), Natacha Lourette (La Louve), Marc Dodeller, Jérémie Castello, notre secrétaire Fidélia Boninségna (Grand Frais Caniculaire) ainsi que les étudiants en DEA qui sont passés, Myriam Losson (Mimi), Karim Mati (Tchatman), François Heulard (Colonel), Jérémie Gummel (Blondinette) ou qui commencent, Audrey, Sébastien et Guillaume et les futurs...

Il m'est à cœur de remercier Thomas Gustavsson, Chargé de Recherche (CNRS) au CEA Saclay, qui m'a permis de m'initier au monde de la recherche, tant par ses compétences scientifiques que par son amitié et humilité.

Un clin d'œil à toutes les personnes, étudiants ou non, que j'ai rencontrées tout au long de ces trois années de thèse et qui m'ont permis un séjour en Moselle très profitable.

Enfin, merci à Marie d'avoir été si patiente et confiante tout au long de ces années d'études. Merci aussi à mes parents et aux enseignants pour leurs bagages indispensables.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Les émissions de particules par les véhicules diesel	5
I Contexte	6
I.1 De la source à l'émission	6
I.2 Réglementation des émissions associées à la combustion de carburant.....	8
II Les émissions des moteurs diesel	9
II.1 Le moteur diesel	9
II.2 Les émissions associées à la combustion.....	11
II.3 Les particules.....	12
II.3.1 Description des particules	12
II.3.1.1 Les suies.....	12
II.3.1.2 Les PAC et les HAP.....	15
II.3.1.3 Les autres composants	19
II.3.1.4 Exemple de répartition des différents constituants d'une particule.....	20
II.3.2 Propriétés physiques des particules.....	21
II.3.2.1 La taille des particules.....	21
II.3.2.2 Morphologie des particules.....	22
II.3.2.2.1 Structure microscopique.....	22
II.3.2.2.2 Propriétés optiques	24
II.3.2.2.3 Surface spécifique et porosité.....	25
II.4 Conclusion.....	25
III Les techniques d'analyse des particules diesel	28
III.1 Méthode de prélèvement des polluants réglementés.....	28
III.1.1 Montage de prélèvement.....	28
III.1.2 Prélèvement suivant un cycle de conduite normalisé.....	30
III.1.3 Limitations.....	32
III.2 Analyse des particules diesel.....	33
III.2.1 Mesure réglementaire des particules.....	33
III.2.2 Mesure de la partie organique des particules	34
III.2.2.1 Les analyses totales.....	34
III.2.2.1.1 L'analyse thermique et optique	34
III.2.2.1.2 Les méthodes spectroscopiques.....	34
III.2.2.2 Les analyses au niveau moléculaire.....	35
III.2.3 Les méthodes complémentaires	37
III.2.4 Conclusion	41
IV Conclusion	42
Chapitre II : Instrumentation	53
I L'analyseur à temps de vol (ToF)	53
I.1 Principe du ToF : le ToF linéaire simple.....	53
I.2 Perfectionnement du TOF.....	57
I.2.1 Le réflectron.....	57
I.2.2 Le retard à l'extraction.....	59
I.3 Le dispositif MALDI-ToF.....	59
I.4 Performances et limitations du MALDI-ToF.....	62
II L'analyseur FTICRMS	63
II.1 Le principe de la FTMS.....	65
II.2 Le mouvement cyclotronique des ions :	66
II.2.1 Le piégeage des ions par un champ électrique	67
II.2.2 L'excitation du mouvement cyclotronique.....	71
II.2.3 La détection du mouvement cyclotronique cohérent.....	72

II.3	Le dispositif expérimental	75
II.3.1	Le champ magnétique	75
II.3.2	La cellule	76
II.4	La séquence expérimentale	77
II.5	L'interface laser	79
II.6	La visualisation et le déplacement de l'échantillon	79
II.7	Les performances et limitations de la microsonde laser FTMS	80
II.7.1	Les performances de la microsonde FTMS 2000	80
II.7.2	Limitations de la microsonde FTMS 2000	80
III	Les lasers	82
III.1	Généralités	82
III.2	Les lasers utilisés	83
IV	la Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	86
IV.1	La chromatographie en phase gazeuse	86
IV.2	Le piège à ions quadripolaire	88
IV.3	Les modes de fonctionnement	88
IV.3.1	Mode de fonctionnement en impact électronique	88
IV.3.2	Le mode de fonctionnement en ionisation chimique	90
V	Conclusion	92
 Chapitre III : Les mécanismes de l'ablation/ionisation laser		97
I	L'interaction laser-matière	98
I.1	Les processus thermiques	99
I.2	Les processus photochimiques	100
I.3	Influence de l'irradiance	101
II	Description de la désorption/ionisation laser de composés organiques	105
II.1	Description générale de la désorption/ionisation laser	105
II.1.1	Effet thermique et génération de neutres par désorption laser	105
II.1.2	Désorption induite par transition électronique	109
II.2	Les mécanismes d'ionisation par désorption/ionisation laser	110
II.2.1	L'ionisation multi-photonique	111
II.2.2	L'ionisation thermique	113
II.2.3	Création d'une zone frontière, réaction ion/molécule en phase gazeuse	114
II.3	Conclusion	115
III	La désorption/ionisation laser assistée d'une matrice – MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization).....	115
III.1	Principe	116
III.2	Les phénomènes de désorption/ionisation	117
III.3	Matrices et mode de dépôt	119
III.3.1	Matrices	119
III.3.2	Mode de dépôt	120
III.3.3	Conclusion	121
IV	Conclusion	121
 Chapitre IV : Partie expérimentale		127
I	La désorption/ionisation laser de particules	128
I.1	Préparation des échantillons	128
I.2	influence de la nature du support	128
I.3	Limitation des éléments affectant la reproductibilité	131
I.4	Influence de la longueur d'onde	132
I.5	Influence de l'irradiance	134
I.6	Conclusion	139

II	Analyse de particules par LDI-FTICRMS à 222 nm – influence d’un complexant	139
II.1	Généralité sur les complexes à transfert de charge	141
II.1.1	Aspect théorique des complexes à transfert de charge	142
II.1.1.1	Description théorique par Mulliken	143
II.1.1.1.1	Classification des différents complexes.....	143
II.1.1.1.2	Théorie simplifiée des bandes de valence.....	145
II.1.1.2	Description théorique par Dewar	148
II.1.2	Caractéristiques des complexes à transfert de charge de HAP.....	150
II.1.2.1	Configuration géométrique des complexes π - π	150
II.1.2.2	Force d'un accepteur/ Force d'un donneur (modèle de Mulliken)	152
II.1.2.2.1	Force des donneurs	152
II.1.2.2.2	Force des accepteurs.....	153
II.1.2.3	Constante de formation ou d'équilibre	154
II.2	L'ablation/ionisation laser de complexes à transfert de charge	155
II.2.1	Mode de dépôt des complexes	155
II.2.2	Caractéristiques de l’empreinte spectrale des HAP, des complexants, et des complexes	157
II.2.2.1	Les HAP seuls.....	157
II.2.2.2	Les accepteurs seuls.....	157
II.2.2.3	Les complexes de HAP.....	158
II.2.3	Mécanismes d'ablation/ionisation laser des complexes HAP-accepteur	159
II.3	Application à l’analyse de particules	161
II.3.1	Influence de la présence d’un complexant sur la caractérisation des particules.....	161
II.3.2	Influence de la quantité de complexant déposé.....	166
II.3.3	Influence de la longueur d’onde.....	170
II.3.4	Influence de l’irradiance	172
II.4	Conclusion.....	178
III	Analyse de particules par maldi-ToF	178
III.1	Préparation des échantillons	179
III.2	Analyse de composés standards.....	180
III.2.1	Choix de la matrice	180
III.2.2	Influence du rapport matrice/molécule cible.....	182
III.2.2.1	Etude du couple [pérylène/TCNQ]	182
III.2.2.2	Etude pour un mélange de 16 HAP	184
III.2.2.3	Conclusion	186
III.3	Analyse de particules.....	186
III.3.1	Influence de la nature du support.....	187
III.3.2	Analyse d’un échantillon de particules diesel en mode positif	188
III.4	Conclusion.....	190
IV	Conclusion.....	191

Chapitre V : Etude de particules émises par des véhicules équipés d’une motorisation diesel

I	Différenciation de particules diesel par LDI/FTICRMS à 222 nm pour différents points de fonctionnement.....	198
I.1	Analyse en mode positif.....	199
I.2	Analyse en mode négatif.....	202
I.3	Mise en place d’une approche quantitative	206
I.4	Conclusion	210
II	Différenciation de particules diesel par LDI/FTICRMS à 222 nm sur le nEDC - influence du carburant -	211
II.1	Analyse en mode positif	213
II.1.1	Particules émises par D2 sur NEDC avec carburant C ¹	213
II.1.2	Comparaison avec les particules émises par D2 sur NEDC avec carburant C ²	217
II.1.3	Comparaison à une méthode de référence – la GC/MS	219
II.1.4	Conclusion	225

II.2	Analyse en mode négatif	226
II.2.1	Particules émises par D2 sur NEDC avec le carburant C ¹	226
II.2.2	Comparaison avec les particules émises par D2 sur NEDC avec carburant C ²	230
II.3	Conclusion	233

Chapitre VI : Analyse par spectrométrie de masse de suies formées dans un tube à choc 237

I	Formation et prélèvement des suies à partir de quatre molécules représentatives de familles chimiques présentes dans les essences.....	238
I.1	Formation de suies dans un tube à choc à partir d'un précurseur.....	238
I.1.1	Principe du tube à choc	239
I.1.1.1	Principe d'une expérience	239
I.1.1.2	Les avantages de la technique	240
I.1.1.3	Calcul des paramètres thermodynamiques	241
I.1.2	Description du tube à choc utilisé pour l'étude.....	242
I.1.2.1	La partie haute pression.....	243
I.1.2.2	Le double diaphragme	243
I.1.2.3	La partie basse pression.....	244
I.1.3	Informations apportées par les différents diagnostics de pression et de température.....	244
I.2	Application à la formation de suies à partir de quatre précurseurs en vue d'une analyse détaillée.....	246
I.2.1	Conditions expérimentales	246
I.2.2	Prélèvement des suies	247
I.3	Résultats et conclusion.....	249
II	Analyses des suies formées dans un tube a choc.....	250
II.1	Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	250
II.1.1	Etude par GC/MS des solutions de récupération de suies (exp. n°2)	252
II.1.2	Analyse par désorption thermique (Chromatoprobe) couplée à la GC/MS.....	253
II.2	Analyse des suies issues des quatre précurseurs par desorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse	255
II.2.1	Techniques expérimentales	255
II.2.2	Résultats	256
II.2.2.1	Analyses par LDI/FTICRMS à 222 nm	256
II.2.2.2	Analyses par LDI/TOFMS à 266 nm	257
II.2.3	Discussion	258
III	Conclusion.....	260

Conclusion Générale et Perspectives.....	267
---	------------

Nomenclature

Liste des abréviations utilisées dans ce manuscrit

CID : Collision Induced Dissociation
CIRC : Centre International de Recherche contre le Cancer
CVS : Constant Volume Sampling
EC : Elemental Carbon
ECE : Economic Commission for Europe
EGR : Exhaust Gas Recirculation
EPA : Environmental Protection Agency
ESI : ElectroSpray Ionization
EUDC : Extra-Urban Driving Cycle
FFT : Fast Fourier Transform
FLD : Fluorescence Laser Detector
FTICRMS : Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer
FTIR : Fourier Transform Infra-Red
GC/FID : Gas Chromatography / Flame Ionization Detector
GC/MS : Gas Chromatography / Mass Spectrometry
GO : Gas Oil
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (17 définis par l'EPA)
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC : High Performance Liquid Chromatography
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ToFMS : Time of Flight Mass Spectrometer
L2MS : Laser desorption and Laser ionization Mass Spectrometry
LDI/MS : Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry
LAMMA : LAsER Microprobe Mass Analyser
LMMS : Laser Microprobe Mass Spectrometry
MALDI : Matrix assisted Laser Desorption Ionization
MET : Microscope Electronique à Transmission
MPI : Multi-Photon Ionization
Nd:YAG : grenat d'oxyde d'Yttrium et d'Aluminium dopé par des ions néodyme Nd³⁺
NEDC : New European Driving Cycle
NIST : National Institute of Standard and Technology
OC : Organic Carbon
OPO : Optical Parametric Oscillator
PAC¹ : Polycyclic Aromatic Compounds
PSD : Post Source Decay
PVC : Positive Crankcase Ventilation
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
SALDI : Surface Assisted Laser Desorption/Ionization
SELDI : Surface-Enhance Laser Desorption/Ionization
SEND : Surface-Enhance Neat Desorption
SOF : Soluble Organic Fraction
SPI : Single Photon Ionization
SRM : Standard Reference Material
SWIFT : Stored Waveform Inverse Fourier Transform
VUV : Vacuum Ultraviolet
WHO : World Health Organization

¹ Les composés aromatiques polycycliques (PAC) sont constitués d'hydrocarbures aromatiques polycycliques avec ou sans hétéroatomes. Parmi ces composés, 17 hydrocarbures aromatiques polycycliques sont définis comme polluants prioritaires par l'EPA. Nous les appellerons HAP dans ce manuscrit pour les différencier de tous les autres PAC qui comprennent également les familles alkylées des HAP.

Correspondances entre la nomenclature utilisée et la nomenclature pétrolière (C_nH_{2n+Z})

Dans ce manuscrit, les différentes espèces étudiées (essentiellement les hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés alkylés) sont désignées par leur nom chimique. Un autre moyen de les nommer est d'utiliser la nomenclature pétrolière qui fait correspondre à chaque famille d'hydrocarbures alkylés un nombre Z :

Nomenclature utilisée (séries alkylées des isomères de HAP suivants)	Nomenclature pétrolière (C_nH_{2n+Z})		
	Z	n du début de série	M (u)
Naphtalène	-12	10	128
Fluorène	-16	13	166
Phénanthrène	-18	14	178
Pyrène	-22	16	202
Chrysène	-24	18	228
Benzo(g,h,i)fluoranthène	-26	18	226
benzo(a)pyrène	-28	20	252
Picène	-30	22	278
benzo(g,h,i)pérylène	-32	22	276
Coronène	-36	24	300

Lorsque l'hydrocarbure contient un ou plusieurs hétéroatome(s), celui (ou ceux) ci est (ou sont) précisé(s) après le nombre Z.

Ainsi le dibenzothiophène ($C_{12}H_8S$) et ses dérivés alkylés sont désignés en nomenclature pétrolière par : **-16S**

Introduction Générale

Introduction Générale

Constituants naturels du bois, du coke et du pétrole dans l'environnement terrestre, les composés aromatiques polycycliques (PAC) sont issus des processus de combustion survenant au cours des feux de forêts, des éruptions volcaniques, dans les chaudières, les incinérateurs, certains procédés industriels et les moteurs automobiles. Les véhicules fonctionnant au gazole constituent en particulier une source potentiellement importante de PAC. Certains de ces composés, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont une activité mutagène et/ou cancérigène. Ils sont, par conséquent, toxiques et considérés comme des polluants. Dans ce cadre, la production de PAC, généralement associée à l'émission de particules, est un enjeu de santé publique.

La priorité accordée, en effet, dans le monde aux moteurs diesel sur les véhicules légers par rapport aux moteurs à essence dépend des choix économiques des pays au regard de l'efficacité (meilleur rendement, faible consommation) de cette motorisation. Pour concilier ces deux priorités (énergétique et de santé publique), de nombreuses études sont menées dans les principaux pays industrialisés pour fixer des normes restrictives aux émissions polluantes des moteurs diesel. En ce sens, en Europe, les efforts ont porté sur la formulation des carburants diesel notamment sur la teneur en soufre et en composés aromatiques de manière à baisser les émissions de particules et permettre d'équiper les véhicules de technologies avancées tels que des catalyseurs DeNOx (élimination des oxydes d'azote). De plus, le développement de nouvelles motorisations (injection directe haute pression) ou de nouvelles solutions post-traitement (catalyseur d'oxydation, filtre à particules) réduisent significativement le taux d'émission de polluants, notamment de particules. Par conséquent, la diminution de la quantité de particules émises, positive en soi pour l'environnement, rend plus délicate leur analyse qui nécessite désormais, la mise en œuvre de techniques de plus en plus sensibles.

L'étude des HAP dans des matrices hétérogènes et complexes telles que les produits pétroliers, leurs produits de combustion ou les particules diesel, représente par conséquent un réel problème analytique. Actuellement, les techniques usuelles d'analyses sont d'une part, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) qui est une technique sensible permettant une analyse quantitative et une identification structurale performante et d'autre part, la chromatographie liquide couplée à un détecteur de fluorescence

(HPLC-FLD) qui reste encore limitée par des problèmes d'interférences. Cependant, ces techniques nécessitent des étapes de préparation d'échantillons qui sont susceptibles d'entraîner des risques de contamination, de modification, de perte de produits et qui sont également coûteuse en temps. De plus, ces techniques sont limitées par une faible sensibilité de l'ordre de la centaine de ppb. En ce sens, le développement de méthodes analytiques plus sensibles et limitant les étapes de préparations des échantillons est nécessaire.

En parallèle à ces techniques classiquement employées, l'introduction de l'ablation/ionisation laser de composés organiques a permis un essor considérable de la spectrométrie de masse. Il a en effet été possible d'étudier des composés de natures différentes, qu'ils soient volatils ou non, mais également polaires ou apolaires. Cette approche est en général réalisée à l'aide de spectromètres de masse à temps de vol (ToF). Cette technique a permis dans de nombreux cas de détecter des espèces organiques dans des échantillons hétérogènes, en particulier des PAC (dont des HAP). Cependant, les analyseurs en masse actuellement utilisés ne peuvent identifier de façon non ambiguë certains de ces composés par manque de résolution en masse.

La spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICRMS) est une technique de référence pour l'analyse précise de masse en haute résolution. Son couplage à la désorption/ionisation laser a permis d'associer les bénéfices de la haute résolution en masse à la sensibilité de la désorption laser. Le laboratoire LSMCL fait partie des pionniers de ce couplage par la mise au point du premier prototype microsonde laser - FTMS. En particulier, l'utilisation d'un laser à courte longueur d'onde a permis d'abaisser les seuils de sensibilité aux HAP. Cependant, l'introduction directe des HAP dans la chambre d'analyse s'accompagnait d'une volatilisation des HAP les plus légers possédant une pression de vapeur supérieure à celle de la pression résiduelle de l'enceinte. Une alternative à cette méthode est de former des complexes donneur-accepteur d'électrons moins volatils avant d'effectuer l'analyse FTICRMS des HAP. Cette méthodologie a permis de limiter la sublimation des HAP de basses masses et d'en assurer la détection par LDI/FTICRMS.

En se basant sur ces précédents travaux réalisés au laboratoire, nous nous sommes intéressés au cours de ce travail de thèse à la faisabilité du couplage désorption/ionisation laser - FTICRMS dans le but de caractériser les espèces organiques et minérales, et plus spécifiquement les HAP présents sur et dans des matrices hétérogènes complexes, telles que les particules issues des moteurs diesel ainsi que celles produites dans des tubes à choc.

Ce travail entre dans le cadre d'un contrat CIFRE avec la société TOTAL qui se charge du prélèvement des particules sur un banc moteur normalisé (Centre de Recherche de Gonfreville-CReG). Nous détaillerons les éléments impliqués par cette problématique ainsi que la mise en œuvre du protocole d'analyse des particules diesel par LDI/FTICRMS et son application sur différents échantillons.

Le premier chapitre est consacré à la description de la composition et des processus de formation des particules, ainsi qu'à celle des méthodes analytiques communément utilisées pour leur caractérisation.

Les instruments principaux qui ont été utilisés pour cette étude sont décrits dans un deuxième chapitre. Il s'agit essentiellement des analyseurs de masse à temps de vol et par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier.

La méthodologie utilisée impliquant l'ablation/ionisation laser couplée aux techniques de spectrométrie de masse décrites dans le chapitre précédent sera reportée dans le troisième chapitre. Nous présenterons les processus d'interaction laser-matière dans le cadre notamment de l'étude de composés organiques. Nous discuterons en particulier, des différents modèles proposés pour la désorption/ionisation laser assistée ou non par matrice.

Le quatrième chapitre consiste essentiellement en la mise au point du protocole expérimental impliquant la formation de complexes à transfert de charge et en l'étude de l'influence de différents paramètres sur la détection des PAC (dont des HAP) sur des particules issues de véhicules diesel. Nous travaillerons essentiellement avec deux accepteurs d'électrons π : la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF) et la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ).

Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés respectivement à la caractérisation des particules émises par différents véhicules diesels selon plusieurs cycles de fonctionnement (chapitre V) et aux particules formées au sein d'un tube à choc pour simuler la combustion de plusieurs types de molécules précurseurs (chapitre VI). Ce dernier point est le résultat d'une collaboration avec le laboratoire de combustion et des systèmes réactifs (LCSR - CNRS Orléans).

Chapitre I

Les émissions de particules par les véhicules diesel

Chapitre I : Les émissions de particules par les véhicules diesel

La pollution particulaire, quelle que soit l'origine des particules représente désormais un enjeu majeur du point de vue de la santé publique. Si leur toxicité propre n'est pas établie, les composés qui peuvent s'adsorber à leur surface peuvent, comme par exemple les HAP, présenter une activité mutagène et ou cancérigène. De part leur taille réduite, ces particules peuvent pénétrer très profondément dans l'arbre bronchique, notamment celles de diamètre inférieur à 2,5 μm qui ne sont pas filtrées par les voies respiratoires supérieures et être par conséquent les vecteurs de ces espèces toxiques.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes plus spécifiquement intéressés à l'étude des particules issues de la combustion de carburant diesel dont la taille moyenne est donnée à environ 100 nm. La part qu'a pris, notamment en Europe occidentale, la motorisation diesel dans le parc de véhicules légers depuis maintenant près d'une vingtaine d'année, à la suite des différents chocs pétroliers a conduit à de nombreuses recherches, qu'il s'agisse des processus associés à leur formation, aux espèces adsorbées ou à leur toxicité.

Après avoir situé le contexte général de notre travail, nous donnerons les différentes réglementations liées aux émissions associées à la combustion du carburant diesel. Après avoir rappelé le principe de fonctionnement du moteur diesel, nous décrirons les principales émissions polluantes qui y sont associées. Nous nous attacherons tout particulièrement à décrire les modes de formation et les principales propriétés physiques, physico-chimique et chimique des particules diesel et des HAP. Dans une dernière partie, nous présenterons le mode de prélèvement et les techniques analytiques utilisés pour évaluer en fonction du régime du moteur la production, la distribution en taille et la composition chimique de la pollution diesel particulaire. Nous nous attacherons plus spécifiquement à décrire la méthode classiquement utilisée pour l'analyse des HAP adsorbés à la surface des particules, qui associe une extraction par des solvants à l'aide d'un dispositif Soxhlet et une analyse GC/MS. Nous montrerons également, qu'un certain nombre de travaux relatifs à l'analyse de HAP par désorption/ionisation laser couplé à la spectrométrie de masse (LDI/MS) ou par désorption puis ionisation laser couplé à la spectrométrie de masse (L2MS) ont conduit à une analyse sensible des HAP sur des particules diesel.

I CONTEXTE

I.1 De la source à l'émission

Le pétrole (littéralement huile de pierre) est un produit issu de la décomposition de matières organiques végétales et animales. Ces espèces s'accumulent dans des points géographiques particuliers tels que les lacs, les lagunes, les deltas ou les lagons et se retrouvent piégées dans la roche (roche mère) qui se forme lors de son enfouissement (à l'échelle de quelques millions d'années). Bloqué, par exemple par des roches imperméables, le pétrole en formation se concentre pour former des poches à l'origine des réservoirs actuels.

Il y a autant de types (de qualité) de pétrole qu'il y a de puits dans le monde. Cette diversité est fonction de l'histoire géologique de la roche. Le pétrole est composé d'une multitude d'hydrocarbures qui peuvent être regroupés en quatre grands types de famille suivant la nature des liaisons atomique entre les atomes de carbone :

- Les alcanes (chaîne aliphatique saturée) de formule C_nH_{2n+2} ou, pour les cycloalcanes, C_nH_{2n} ;
- Les alcènes et les hydrocarbures éthyléniques (aussi appelés oléfines) de formule C_nH_{2n} ;
- Les diènes ou alcynes de formule C_nH_{2n-2} ;
- Les composés aromatiques.

L'état physique (liquide, gaz) de ces composés varie avec les conditions de température et de pression. Ces propriétés sont exploitées pour séparer ces composés, par exemple en fonction de leur point d'ébullition.

La qualité des produits dérivés du pétrole résulte des processus de raffinage et donc des technologies utilisées. Ces produits sont d'ailleurs soumis à des réglementations de plus en plus contraignantes, notamment depuis une trentaine d'année en ce qui concerne les carburants qui présentent indirectement un impact environnemental. En ce sens, la Commission Européenne a mandaté deux études Auto Oil I et II qui ont aboutit respectivement, à la directive 98/70/CE appliquée depuis le 1 janvier 2000 donnant des spécifications assez strictes sur la formulation des carburants, notamment sur la teneur en soufre, et à la proposition de limites maximales. Ces dernières seront encore plus contraignantes pour certains de ces composés, notamment pour les particules, d'après les prévisions pour 2005 (Tableau 1).

	Spécifications		
	Avant le 1/01/2000	Au 01/01/2000	2005
Esence			
soufre ppm en masse (max)	500	150	50
benzène % en volume (max)	5	1	à définir
aromatiques % en volume (max)	-	42	
oléfinés % en volume (max)	-	18	
plomb	coexistence essence plombée et essence sans plomb	essence plombée interdite à la vente	essence plombée interdite à la vente
Gazole			
soufre ppm en masse (max)	500	350	50
polyaromatiques % en masse (max)	-	11	à définir

Tableau 1 : Spécifications des carburants suite à la directive 98/70/CE

Les carburants représentent la plus grande part des produits issus de la transformation du pétrole (Tableau 2). L'utilisation de ces carburants liquides pour les véhicules à moteur thermique reste encore aujourd'hui le plus intéressant au point de vue rendement énergétique et aux points de vue économique et logistique. Les deux principales motorisations qui équipent les véhicules nécessitent l'utilisation de carburant essence ou diesel.

Produit	Litres
carburants	73,8
gazole et mazout léger (fioul domestique)	34,8
kérosène (carburacteur pour l'aviation)	15,2
mazout lourd (fret maritime, centrales thermiques, industries)	8,7
gaz de pétrole du raffinage	7,2
autres gaz (éthane, propane, butane)	7,2
coke	6,8
asphalte	4,9
bases pour pétrochimie	4,5
lubrifiants	1,9
kérosène (ou pétrole lampant)	0,7
autres (cires, graisses)	1,1

Tableau 2 : exemple de répartitions des produits finis à partir d'un baril de pétrole (158.97 L) à la sortie d'une raffinerie US

Cependant, la combustion de carburants fossiles qui contiennent une grande variété de familles chimiques, génèrent des rejets plus ou moins nocifs pour la santé publique. En effet, Les véhicules à moteur thermique émettent différents types de polluants tels que les oxydes

d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés (HC), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le dioxyde de soufre (SO₂) et les particules. Les émissions de tels polluants peuvent conduire à une baisse de la qualité de l'air, créant ainsi des risques environnementaux et sanitaires.

I.2 Réglementation des émissions associées à la combustion de carburant

Depuis leur instauration (1969, « Clean Air Act » aux Etats Unis), les normes antipollutions sont devenues de plus en plus sévères. Dès lors, les constructeurs automobiles ont développé des technologies visant à diminuer les émissions polluantes des moteurs thermiques à quatre temps, en agissant tout d'abord sur la carburation (jusqu'en 1985) puis sur la préparation du mélange (injection mono-point et multi-points), sur la combustion (forme des chambres,...) et sur l'épuration (catalyseur trois voies, filtre à particules). Différents moteurs (Stirling, turbine à gaz, électrique) ont également été développés durant cette période, sans toutefois égaler les performances et la rentabilité du moteur à quatre temps. Parallèlement, des efforts ont été effectués par les compagnies pétrolières pour obtenir des formulations de carburants plus « propres » mais néanmoins viables économiquement.

En Europe, en matière d'émission des moteurs thermiques, les polluants actuellement réglementés sont : le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC), les oxydes d'azote (NO_x), et les particules (PM).

Normes (g/km)	CO		HC	NO _x		HC + NO _x			Particules	
	E	D	E	E	D	E	D		D	
		IDI			IDI		DI	IDI	DI	
		DI								
Euro 1 (92-93)	2.72		-	-	-	0.97			0.14	
Euro 2 (96-97)	2.2	1.0	-	-	-	0.5	0.7	0.9	0.08	0.10
Euro 3 (00-01)	2.3	0.64	0.20	0.15	0.50	-	0.56		0.05	
Euro 4 (05-06)	1.0	0.5	0.10	0.08	0.25	-	0.30		0.025	

E : Essence ; D : Diesel ; IDI : Injection indirecte ; DI : Injection directe

Tableau 3: Les différentes normes Euro

Le tableau 3 montre l'évolution des normes européennes pour ces dernières années. Entre Euro 1 et Euro 3, la norme actuellement en vigueur, les concentrations des polluants réglementés ont été divisées par deux.

A l'heure actuelle, individuellement, un moteur de véhicule n'est pas une source significative de pollution. Collectivement cependant, ils représentent une source importante de polluants atmosphériques dans la plupart des pays développés. En outre, il est nécessaire d'anticiper les normes (polluants réglementés divisés par deux pour satisfaire la future norme Euro 4), et de prévoir quels polluants non encore réglementés sont susceptibles de le devenir.

Parmi ces polluants non-réglés, 17 composés aromatiques polycycliques (PAC) aussi nommés hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent une classe importante d'après l'EPA et le CIRC du fait de l'activité mutagène ou/et cancérigène de certains d'entre eux. De plus, ces composés se trouvent non seulement en phase gazeuse, mais également adsorbés sur particules. Les plus fines de ces particules (de « diamètre » inférieur à 2,5 μm) sont d'autant plus dangereuses pour la santé publique qu'elles peuvent pénétrer profondément dans les poumons.

Dans la partie suivante, nous nous attacherons essentiellement à décrire les émissions issues d'un moteur diesel. Nous nous intéresserons principalement aux particules diesel émises à l'échappement dont la masse globale est typiquement de 10 à 100 fois plus importante que celle émise par un moteur essence. Cependant, ce dernier type de motorisation est également responsable de l'émission de nombreuses nanoparticules, en particulier pour les nouvelles générations de moteur à injection directe. Enfin, nous essaierons succinctement de détailler le mécanisme de formation des particules tel qu'il est majoritairement adopté.

II LES EMISSIONS DES MOTEURS DIESEL

II.1 Le moteur diesel

Dès sa création en 1892 par un jeune ingénieur allemand, Rudolph Diesel, le moteur diesel fut capable de développer une puissance et un rendement inégalés par les moteurs à combustion interne connus à cette époque. Ses importantes évolutions ont permis qu'à l'heure actuelle plus de la moitié des véhicules en France soit équipés d'une motorisation diesel. A ce jour, les moteurs diesel actuels sont plus efficaces que les moteurs essence et ils consomment en moyenne 25% de carburant en moins. Le carburant diesel est d'autre part meilleur marché que l'essence parce que moins taxé en France (même si ces taxes représentent la plupart du prix du GO à la pompe).

Le principe de fonctionnement d'un moteur diesel est le même que celui des moteurs essence à 4 temps. Il est cependant basé sur le cycle thermodynamique de Joule et non celui

de Beau de Rochas. Le cycle inclut 4 phases : injection, compression, combustion et émission. Le carburant (gazole) est injecté à haute pression (400 bars à 2000 bars selon le type d'injecteur) par un système de pompe à injection. L'air acheminé dans le moteur est fortement comprimé par le piston. L'air comprimé atteint des températures de 400 à 600°C. La combustion s'opère quand le carburant vient au contact de l'air brûlant.

Le carburant au départ liquide est brûlé par un oxydant gazeux. Le processus est complexe puisqu'il s'opère entre deux phases différentes. Le liquide est injecté dans la chambre de combustion à travers un orifice. Ainsi, il se nébulise en un épais brouillard de gouttelettes qui se trouve alors en suspension dans le gaz oxydant. Pour qu'il y ait inflammation, il est nécessaire que ces gouttelettes soient vaporisées : combustion en spray. Trois phases de combustion sont identifiées et déterminées par différents phénomènes physiques :

Phase de chauffe : la chaleur dégagée par la compression des vapeurs au sein de la chambre de combustion fait augmenter la température à la surface des gouttelettes. Cette augmentation a pour effet d'entraîner l'ébullition des gouttelettes. Une diminution significative de celles-ci a alors lieu

Phase d'évaporation du carburant : Au cours de cette phase, le nombre et la taille des gouttelettes diminuent par évaporation progressive du carburant. Le mélange gazeux combustible/comburant se rapproche alors de sa composition optimale pour provoquer l'inflammation.

Phase de combustion : L'augmentation de la température à la surface des gouttelettes provoque alors l'inflammation du mélange. La flamme entourant la gouttelette conduit à une augmentation de la température de celle-ci, et à une accélération de l'évaporation du carburant qui la constitue tant que cette évaporation maintient localement un mélange combustible. La durée de la combustion augmente avec le diamètre des gouttelettes.

Au moment où le liquide commence à s'échauffer, la plupart des liquides volatils s'évaporent, suivi par les liquides semi-volatils (température d'ébullition plus élevée), et enfin la vaporisation des hydrocarbures peu volatils (huiles visqueuses). A l'échappement, les gaz émis constituent un mélange complexe de résidus de combustion.

II.2 Les émissions associées à la combustion

Les émissions issues d'un moteur diesel sont variées. En particulier, on distingue les polluants suivants [Valh, 1998] :

- Les oxydes d'azote : NO et NO₂, appelés généralement NO_x, qui participent de façon importante au smog photochimique, à l'apparition de l'ozone dans la troposphère et à des réactions en chaîne qui détruisent l'ozone stratosphérique. Ils sont formés suivant différentes réactions d'oxydation de l'azote à hautes températures dans la chambre de combustion.
- Le soufre : la majeure partie du soufre se trouve sous forme de SO₂ (>95 %), 2 à 5% du dioxyde de soufre s'oxyde en SO₃ et en acide sulfurique (SO₃ combiné avec H₂O). Ces espèces contribuent notablement à la masse recueillie par les filtres destinés à l'analyse de particules (cf. III.1). On tend à limiter l'émission de ces espèces parce qu'elles interagissent avec les systèmes de post traitement notamment les pièges à NO_x et les pots catalytiques d'oxydation [IFP, 2000] [MECA, 1999]
- Les espèces organiques : elles regroupent de nombreux composés et représentent une part importante des émissions
- Les hydrocarbures imbrûlés : ils peuvent provenir du carburant ou être produits pendant le processus de combustion. En général, les hydrocarbures imbrûlés sont la conséquence d'une extinction locale de la flamme au sein de la chambre de combustion. Cette fraction correspond à toutes les espèces carbonées à l'état de gaz lors du prélèvement.
- Les particules : elles correspondent à toutes les espèces condensées récupérées sur un filtre lors de leur prélèvement (cf. section II.3)

Parmi les espèces organiques, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont particulièrement étudiés de part les risques qu'ils représentent pour la santé publique (ANNEXE-A). Comme nous allons le voir, ces composés sont d'une part, présents dans le carburant, et d'autre part formés dans un environnement riche en carburant. L'oxydation partielle de HAP peut mener à la formation de nombreux dérivés (aldéhydes et cétones) [Bliefert, 2001]. La présence de soufre et d'azote dans le milieu réactionnel mène également à la formation de composés hétérocycliques contenant du soufre et de l'azote associés à des cycles aromatiques, ainsi que des composés nitrés.

II.3 Les particules

II.3.1 Description des particules

Les particules sont constituées principalement d'un agglomérat en chaîne ou en grappe de particules primaires de matière carbonée (suie) et minérale solide ainsi que de composés soufrés et d'espèces organiques volatiles qui sont généralement regroupés dans la fraction organique soluble (SOF), c'est à dire la fraction organique qui peut être extraite par un solvant organique tel que le dichlorométhane. La structure des particules est illustrée schématiquement sur la figure 1.

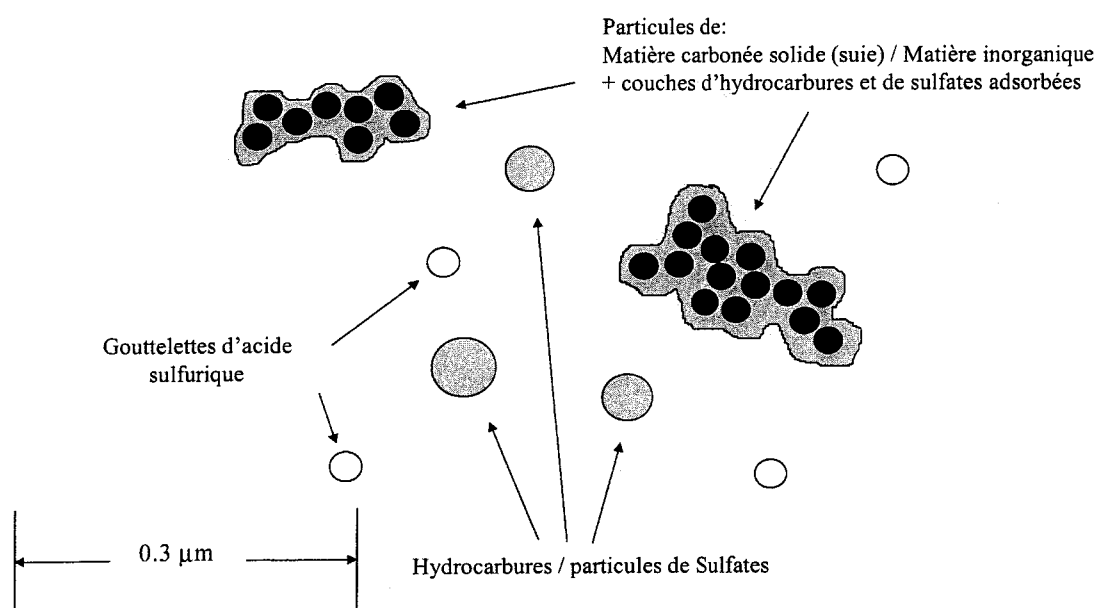


Figure 1: Schéma de la structure d'une particule diesel

II.3.1.1 Les suies

Il a été remarqué que les conditions de température et de pression élevées ont pour conséquence l'augmentation de la quantité de suies produites au cours de la combustion. Celles-ci peuvent elles-mêmes être cancérogènes ou le siège de l'adsorption d'autres molécules présentant des activités cancérogènes (tels que les HAP). Les particules de suies sont produites dès que deux conditions sont réunies : une température supérieure à 1500°K (valeur dépendant de la pression et du combustible) et un excès de combustible. Cette dernière condition est directement liée à la composition initiale du mélange comburant/combustible. Un contrôle précis de ce paramètre assure une limitation de la

production de suies, au détriment des émissions d'oxyde d'azote. Dans le cas non-idéal d'un moteur diesel, au voisinage du front de flamme, côté combustible, les deux conditions nécessaires à la formation de suies sont généralement vérifiées.

La formation des suies à partir d'hydrocarbures sous forme gazeux englobe différents processus complexes physiques et chimiques. De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre et modéliser les différentes étapes de leur formation notamment par des techniques classiques de type tubes à choc [Douce, 2001], flamme laminaire prémélangée et diffusion de flamme laminaire [Kennedy, 2000] [Krestinin, 2000].

Ces études ont montré que quelque soit le combustible, l'acétylène et les hydrocarbures polyacétyléniques ($C_{2n}H_{2n-2}$) sont les espèces hydrocarbonées majoritaires à l'endroit où les premières particules de suie sont formées [Bastin, 1984], [Bittner, 1981], [Bockhorn, 1987], [Bonne, 1964]. Ces espèces formées par pyrolyse d'hydrocarbures jouent un rôle considérable lors de la première étape de formation des précurseurs de suies, les composés aromatiques polycycliques (PAC). La croissance de ces PAC s'effectue par réaction d'addition de petites molécules telles que l'acétylène sur un noyau benzénique. Celui-ci est soit déjà présent dans le milieu réactionnel, soit formé au cours de réactions élémentaires de molécules impliquant la décomposition des hydrocarbures contenu dans le carburant. Ce mécanisme de croissance des PAC, proposé par Frenchlach et al. (1984) est connu sous le nom de HACA (Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition). La croissance continue de ces PAC conduit à l'apparition des premières particules de suies identifiées, leur masse moléculaire est proche de 2000 u et leur diamètre de l'ordre de 1,5 nm.

Cette phase de croissance est appelée nucléation des particules. Expérimentalement, pour relier ce processus de nucléation à une valeur mesurable, on définit le délai d'induction des suies comme étant le laps de temps compris entre l'instant où l'hydrocarbure de départ est porté à des conditions données de température et de pression, et l'instant où les premières particules de suies sont observées.

L'étape suivante est la croissance des particules. Elle peut être provoquée par des réactions de surface où les molécules d'acétylène ou de PAC viennent en grand nombre se décomposer sur les germes de nucléation par des réactions chimiques irréversibles. La fraction volumique et le diamètre augmentent alors que le nombre de particules reste constant [Frenklach, 1996]. Elle peut également être le résultat de processus de coagulation ou de coalescence où les particules sphériques rentrent en collision et fusionnent, la fraction volumique reste inchangée, le diamètre des particules augmente et le nombre diminue [Graham, 1975]. Le diamètre de ces particules peut atteindre alors plusieurs dizaines de nanomètres.

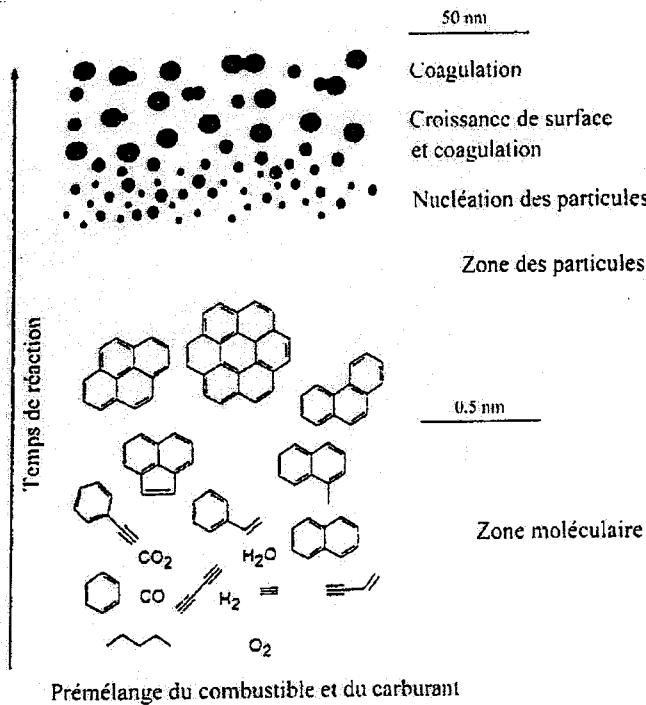


Figure 2: Mélange combustible aux suies

Malgré l'oxydation compétitive, des résidus de suies sont émis sous forme de solide aggloméré c'est à dire sous forme d'agrégats submicroniques de pseudo-sphères formant des chaînes plus ou moins longues pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres.

Outre les conditions drastiques auxquelles est soumis le carburant, différentes études concernant la formation des particules ont montré que la composition du carburant semble jouer un rôle non-négligeable sur la formation des suies. Dans ce sens, en comparant des résultats expérimentaux obtenus sur la formation des particules par diffusion de flamme à partir de différents hydrocarbures, Ladommatos et al. ont tenté de relier la structure moléculaire des hydrocarbures à leur tendance à former des particules [Ladommatos, 1996]. Ces observations ont conduit à considérer la structure des molécules d'hydrocarbures comme l'un des facteurs principaux gouvernant la tendance à générer des particules. Plusieurs informations ont alors pu être dégagées :

- le noyau aromatique est la structure moléculaire ou sub-moléculaire qui mène à la formation de particules en plus grand nombre,
- les molécules hybrides aromatiques-aliphatiques et, dans une moindre mesure, les noyaux polyaliphatiques et cycloalcanes tendent à former plus de particules que les hydrocarbures saturés,

- les polyènes et les molécules possédant des doubles ou triples liaisons contribuent à augmenter le taux de particules formées.

D'autres caractéristiques structurales ont tendance à augmenter la formation des suies telles que : la longueur de la chaîne principale ou celle des cycles, le nombre, la position, et la longueur des chaînes latérales.

La teneur en espèces aromatiques du carburant apparaît par conséquent être un facteur important pour la formation de suies à l'échappement d'un moteur. Bien que cette constatation ait également été effectuée par différents auteurs dans des cas idéaux : des expériences réalisées dans des tubes à choc ou par diffusion laminaire de flamme, dans le cas d'un moteur diesel, aucun effet de la structure des espèces composant le carburant (rapport aromatiques/aliphatiques) sur le taux de particules formées n'a été constaté. Cette observation suggère que le mélange air/carburant serait beaucoup plus homogène dans un moteur diesel que pendant les expériences de diffusion laminaire de flamme [Ladommatos, 1997]. Cependant, cette observation ne semble pas être confirmée par les rapports de la Communauté Européenne qui indiquent clairement qu'une augmentation du taux d'espèces aromatiques du carburant provoque une augmentation du taux de particules émises [EPEFE, 2000].

Une récente étude sur la structure de matériaux carbonés tels que les produits de combustion ou les produits lourds dérivés du pétrole a été menée par chromatographie à exclusion stérique combinée à l'analyse spectroscopique par fluorescence [Apicella, 2003]. Deux fractions majeures ont pu être caractérisées :

- des particules de masses moléculaires élevées (supérieure à 100000 u)
- des espèces de relativement basses masses (entre 200 et 600 u)

Pour les résidus de combustion de produits pétroliers, la première fraction correspond aux suies et la seconde, aux espèces organiques. Dans les conditions de haute pression d'un moteur diesel, la coexistence de ces deux classes de composés au sein de la chambre de combustion a été mise en évidence par l'extinction d'un faisceau lumineux sur une large plage de longueur d'onde, et par mesure de diffusion optique.

II.3.1.2 Les PAC et les HAP

De façon parallèle à la formation de suies, une faible fraction du carburant et du lubrifiant échappe à l'oxydation pendant la combustion et peut apparaître condensée ou adsorbée sur les agglomérats de suies, dans les conditions de prélèvement. Cette fraction,

abusivement appelée fraction organique soluble (SOF : soluble organic fraction) du fait des techniques analytiques usuelles qui nécessitent l'utilisation d'une extraction solide-liquide pour isoler la fraction organique de la particule, contient entre autre des PAC avec ou sans hétéroatomes (oxygène, azote, soufre) [Farrar-Khan, 1992]. La proportion de SOF dans les particules peut varier selon le type de moteur et de régime de conduite. Pour les particules « wet » (littéralement mouillées), qui possèdent une forte teneur en SOF, la fraction organique peut constituée plus de 50% en masse. Dans cette fraction, on cherche généralement à caractériser les composés aromatiques polycycliques dont certains présentent une activité toxicologique plus ou moins développée et dont le temps de résidence dans les poumons, lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules diesel, est à peu près 200 fois plus long que lorsqu'ils sont purs [Wolff, 1986].

La famille des PAC regroupe l'ensemble des hydrocarbures constitués d'au moins deux cycles aromatiques reliés entre eux par deux carbones, le premier d'entre eux étant le naphthalène. Plus généralement, cette famille comprend également les PAC possédant un ou plusieurs hétéroatomes. Les PAC ont la particularité de posséder un nombre d'isomères de structure : même formules brutes mais formules développées différentes, qui augmente considérablement avec le nombre de cycles. Pour des composés constitués de huit cycles, 1448 structures différentes peuvent être envisagées [Bjørseth, 1983]. Selon leur structure, les PAC sont définis en deux sous-familles : les catacondensés (un atome de carbone ne participe pas à plus deux cycles benzéniques) et les péricondensés (un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être engagé(s) dans au moins trois cycles benzéniques).

Les PAC possèdent de larges systèmes d'électrons délocalisés qui leur confèrent des propriétés physiques et chimiques bien spécifiques. Ils sont relativement peu solubles dans l'eau et hautement lipophiles. La plupart des HAP qui possèdent de faibles pression de vapeur dans l'air sont adsorbés sur les particules. Après émission, la durée de vie de ces composés dépend du rayonnement UV du soleil qui peut provoquer leur photodégradation, et de la présence de microorganismes susceptibles de les biodégrader.

Les PAC sont particulièrement étudiés du fait de l'activité mutagène et/ou cancérogène que certains d'entre eux sont susceptibles de développer sur l'homme par inhalation ou contact avec la peau. Ces composés peuvent générer plus spécifiquement des mutations dans les cellules et développer le cancer chez des animaux [IARC, 1983, 1984-a, 1984-b, 1985, 1987], [Shirnamé-Moré, 1995] [WHO, 2000].

Chez l'homme, les effets des PAC pris isolément ont été reportés par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO) en 1998 [WHO, 1998]. Il existe également des données sur l'action des mélanges de HAP sur l'homme réalisés à partir de la surveillance de travailleurs (données d'exposition ponctuelle ou chronique) exposés à des mélanges de PAC (production de gaz de coke, dans le raffinage, la recherche pétrolière). Les organes touchés lors de cancers consécutifs à l'exposition aux PAC sont le poumon et la peau. Les voies de pénétration principales sont la peau et le tractus respiratoire, une participation de la voie digestive à partir de particules inhalées et dégluties ne peut être exclue. L'absence de quantification du niveau d'exposition et l'exposition à des mélanges contenant d'autres substances cancérigènes ne permettent pas d'évaluer la contribution de chaque PAC ni même des PAC sur le développement d'une pathologie cancéreuse. A partir de ces données, le CIRC et l'EPA ont cependant donné, pour 17 PAC les plus communément rencontrés (que nous appellerons HAP pour une meilleure compréhension de ce mémoire), un classement en fonction de leur activité cancérogène. La structure et la nomenclature de ces 17 HAP sont reportés dans l'ANNEXE A. Les HAP représentant la classe définie comme étant cancérogène probable chez l'homme (classe 2A du CIRC ou B2 de l'EPA) sont reportés tableau 4.

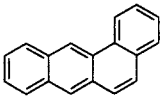
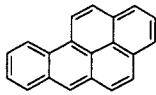
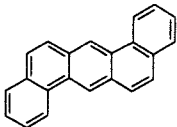
Nom	Structure	Formule	MasseMolaire (g.mol ⁻¹)
Benzo[a]anthracène		C ₁₈ H ₁₂	228
Benzo[a]pyrène		C ₂₀ H ₁₂	252
Dibenz[a,h]anthracène		C ₂₂ H ₁₄	278

Tableau 4 : HAP probablement cancérogène pour l'homme (CIRC, EPA)

Le risque associé à l'exposition d'un mélange de HAP est souvent calculé par rapport à l'activité du benzo(a)pyrène (facteur BAP équivalent), étant établi qu'il possède une activité cancérogène sur l'homme, bien que ce facteur semble différent suivant le chemin de contamination considéré et l'organe touché [Schneider, 2002].

En ce qui concerne l'émission de PAC par des véhicules, nous l'avons vu, ces molécules sont soit des produits de réaction lors de la formation des suies, soit déjà présentes dans le milieu réactionnel. L'acétylène, de part sa réactivité, est un précurseur couramment

évoqué dans le mécanisme de formation de PAC. Les squelettes aromatiques sont formés par la réaction de radicaux $\cdot\text{CH}$ ou $\cdot\text{CH}_2$ avec C_2H_2 ou C_3H_3 . Une addition supplémentaire d'acétylène engendre la formation de plus grosses molécules. L'enrichissement en PAC des émissions diesel par rapport à la quantité initialement présente dans le carburant peut être aussi le résultat d'une combustion plus complète des alcanes comparée à celle des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les PAC contenant plus de trois cycles aromatiques ne sont présents dans les carburants qu'à des taux négligeables. Cependant, il est reconnu que le processus de formation de systèmes aromatiques condensés survient lors de la pyrolyse des fractions légères et intermédiaires du pétrole au dessus de 800 K. Ce même procédé se produit dans la chambre de combustion des moteurs [Baird, 1998].

Les PAC sont également présents dans le carburant à hauteur de 1.5 à 2%. Certains d'entre eux (0.2 à 1% des PAC totaux du carburant) peuvent échapper à la combustion et se retrouver dans les gaz d'échappement. En effet, une étude menée sur l'origine de certains HAP à l'émission des véhicules en utilisant la méthode de radiotraçage au ^{14}C a montré qu'une faible portion des HAP présents dans le gazole se retrouvait à l'émission [Rhead, 2003]. De plus, parmi ces HAP considérés à l'émission, une partie a été formée et/ou resynthétisée pendant le processus de combustion, ce qui est sans doute un point important pour définir une stratégie de réduction des HAP en reformulant le carburant. En exemple, le diagramme (Fig. 3) illustre la répartition des sources de naphthalène (Np) émis par un véhicule diesel à injection directe, à un point de fonctionnement moyen (vitesse : 2500 tours/min, charge : 50 N.m) [Rhead, 1996].

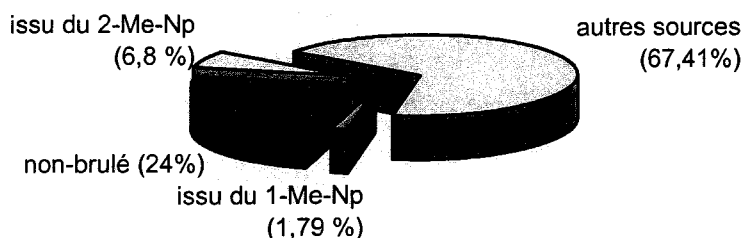


Figure 3 : diagramme de répartition des sources du Naphthalène émis par un véhicule diesel à injection directe [Rhead, 1996]

En régime de fonctionnement moyen, les HAP qui « survivent » à la combustion montrent une corrélation avec l'énergie de leur plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO), en partie responsable de leur réactivité chimique, ce qui suggère qu'ils dépendent plus des cinétiques de combustion que de leur propre stabilité thermique [Rhead, 1996].

Certaines de ces espèces, en fonction de leur pression de vapeur, se trouvent soit en phase gazeuse, soit adsorbées et/ou condensées sur les particules carbonées générées par les véhicules. Comme nous le verrons plus loin, ce comportement dépend essentiellement des conditions de prélèvement, de la nature et des propriétés physiques de surface des particules. Ainsi, Niessen et al. ont étudié les interactions entre particules de différents types et certains HAP par émission photoélectrique (Niessen, 1989). L'efficacité des particules de carbone à piéger les HAP par adsorption comparée à d'autres supports a été confirmée. Ce comportement peut parfaitement être expliqué par l'interaction π - π entre le système aromatique étendu des parties polymériques de la particule carbonnée et la structure à électrons π des PAC. Ces interactions sont d'ailleurs susceptibles de distordre la structure plane des PAC suivant la géométrie des particules de carbone (type oignon). Les interactions entre PAC et particules sont donc plus importantes lorsque les PAC possèdent un nombre important de cycles aromatiques.

II.3.1.3 Les autres composants

Une faible proportion (2 à 5 %) du soufre est oxydé en SO_3 qui, combiné à l'eau inévitablement formée lors de la combustion, conduit à la formation d'acide sulfurique et de sulfates. En particulier, la formation de sulfates nécessite l'interaction entre les molécules d'acide sulfurique : H_2SO_4 avec des molécules d'eau suivant un mécanisme qui correspond à un modèle de nucléation hétéromoléculaire [Baumgard, 1996]. Suivant ce modèle, l'acide sulfurique et la vapeur d'eau se trouvent sous-saturés et produisent des particules. La nucléation commence par la formation de petits agrégats moléculaires qui croissent pour devenir des nanoparticules plus stables. Le rapport moléculaire entre H_2SO_4 et H_2O conduisant à la formation de particules de sulfate stable est équivalent à 3/8 [DTG, 1999]. Dans les conditions d'émission, la formation de ces particules dépend de la pression de vapeur de l'acide sulfurique et de celle de l'eau qui sont elles-mêmes fonction de la teneur en soufre du carburant, du taux de conversion du soufre en SO_3 , du rapport air/carburant, et des conditions de prélèvement (température, humidité relative du tunnel de dilution). Ces

particules sont par conséquent soit condensées sur les particules de carbone, soit séparées en mode de nucléation (cf. section II.3.2.1) [Walters, 1988].

De même, les composés métalliques du carburant, du lubrifiant et du moteur lui-même tels que le fer et le zinc ainsi que des éléments inorganiques comme le calcium, le baryum, apportent une faible contribution à la constitution des particules.

Il existe également d'autres espèces émises à des taux négligeables qui peuvent entrer dans la composition des particules diesel telles que des espèces nitrées (exemple : nitro-HAP), oxygénées, azotées, des aldéhydes et des cétones, ainsi que des espèces relatives aux additifs des carburants et des lubrifiants.

II.3.1.4 Exemple de répartition de s différents constituants d'une particule

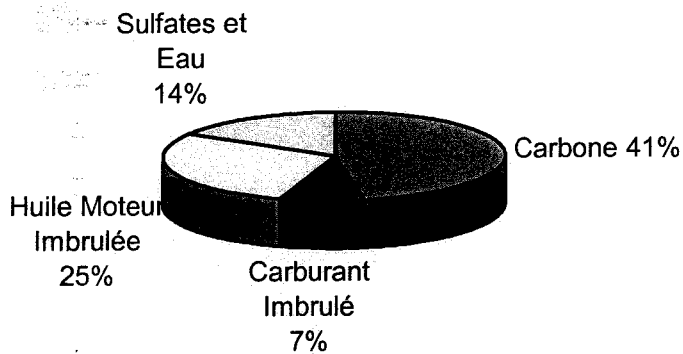


Figure 4 : Composition d'une particule issue d'un moteur diesel d'un poids lourd

La Figure 4 représente typiquement la répartition moyenne des composants des particules émises par le moteur diesel d'un poids lourd. Ces particules ont été collectées suivant le cycle de conduite défini pour les camions aux Etats-Unis. Il permet de donner une échelle de répartition des constituants des particules. Cependant, cette répartition peut évoluer avec le type de moteur et de carburant, les conditions de conduite, le système de post-combustion qui équipe le véhicule et la température.

II.3.2 Propriétés physiques des particules

Les propriétés physiques des particules sont particulièrement importantes à considérer puisqu'elles influent la nature, la quantité et la répartition des espèces adsorbées et/ou condensées. La mesure des propriétés physiques des particules fait appel à une série d'instruments qui apporte chacun une information spécifique et donc forcément limitée. La réponse de différents instruments est dépendante des propriétés propres aux particules étudiées et notamment de leur composition, leur forme, leur densité,...En général, les méthodologies utilisées pour l'étude des particules émises par des véhicules sont les mêmes que celles utilisées pour l'analyse de particules atmosphériques. Une revue de ces différents instruments et méthodes utilisés pour l'analyse des propriétés physiques et chimiques des particules atmosphériques a été décrite par McMurry [McMurry, 2000].

II.3.2.1 La taille des particules

La figure 5 montre la répartition généralement rencontrée du nombre de particules émises par un moteur diesel et de leur distribution en masse en fonction de leur taille (diamètre en μm). Le modèle logarithmique s'ajuste assez bien aux données et montre une distribution en trois modes. La plupart de la masse particulaire se situe sur une gamme de taille allant de 0.1 à 0.8 μm , appelée mode d'accumulation, où on trouve les agrégats carbonés associés aux composés adsorbés. La gamme de 5 à 50 nm, appelée mode de nucléation, contient des composés organiques volatils et les composés soufrés, ceux-ci se forment au cours du processus de dilution et de refroidissement à l'échappement. Il peut également contenir du carbone solide et des composés métalliques. En résumé, il est important de noter qu'une dépendance entre la taille des particules et leur composition chimique existe.

Bien que la contribution pondérale des particules résultant du mode de nucléation ne dépasse que rarement les 20 %, elles regroupent 90% du nombre de particules émises. La dernière plage de taille considérée, appelée mode grossier (coarse mode), correspond aux particules issues du mode d'accumulation qui se sont déposées dans le cylindre et les systèmes d'échappement. Ces particules, sont entraînées à l'échappement petit à petit et représentent entre 5 et 20% en masse des particules émises.

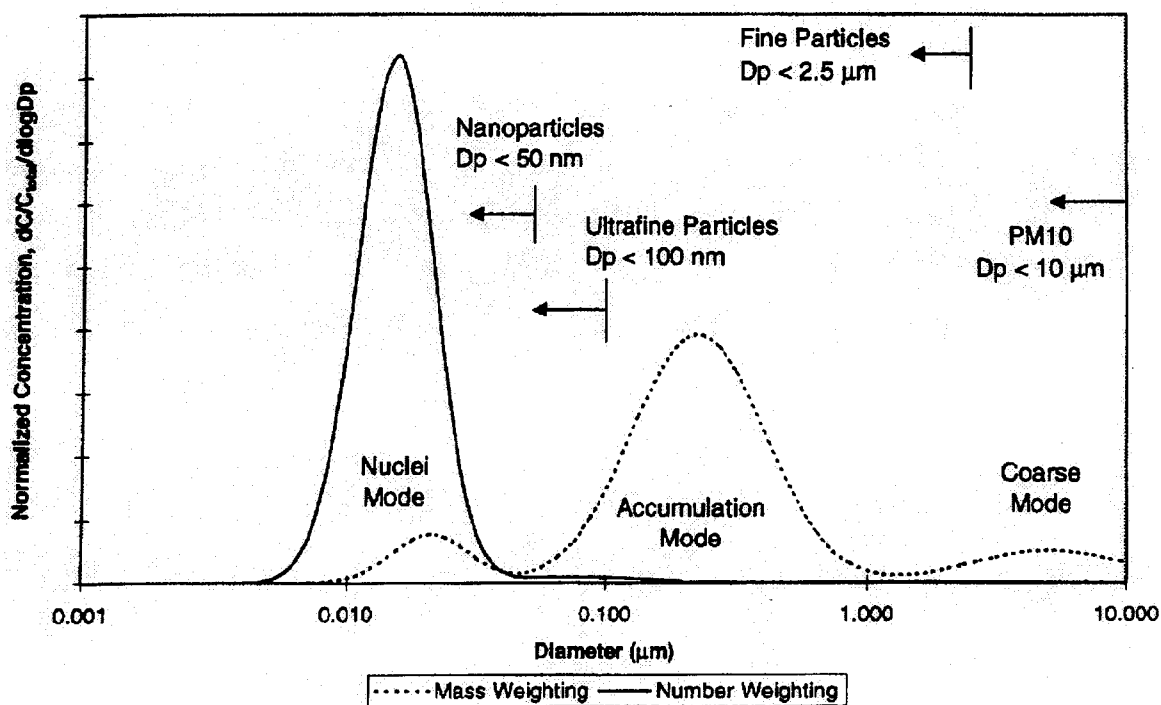


Figure 5 : distribution en masse et en nombre en fonction de la taille des particules émises par un moteur [Kittelson, 1998].

Bien que la masse mesurée de nanoparticules (Diamètre < 50 nm) ne soit que peu représentative de l'ensemble (10% à 20%), il est important de les prendre en considération en raison de leur effet sur le moteur lui-même (EGR : exhaust gas recirculation, PVC : positive crankcase ventilation) et l'environnement (notamment le temps de résidence élevé dans l'atmosphère). De plus, les capacités des systèmes de post-combustion sont fortement dépendants de la taille des particules.

II.3.2.2 Morphologie des particules

II.3.2.2.1 Structure microscopique

D'un point de vue microscopique, les particules primaires de suies sont constituées d'un cœur de fines particules de moins de 10 nm de diamètre de carbone élémentaire, de PAC possédant de nombreux noyaux aromatiques et d'espèces inorganiques. Des molécules condensées sous forme de microcristaux concentriques constituent la partie externe des particules. Cette structure en coquille, ou en oignon, des particules a été décrite par différents auteurs sur la base d'images réalisées en microscopie électronique à transmission (MET) (Fig. 6) [Ishiguro, 1997].

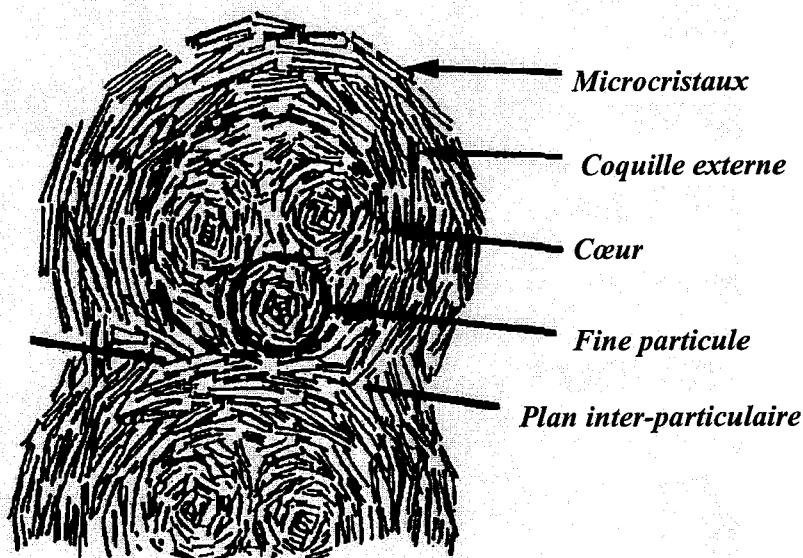


Figure 6: Schéma de la structure interne d'une particule diesel [Ishiguro, 1997]

La morphologie des particules diesel, observée par MET, est souvent comparée à celle du noir de carbone (du carbone élémentaire formé par pyrolyse d'hydrocarbures). Leur structure est comparable à une structure graphitique perturbée appelée turbostratique, composée de petits plans (cf. Fig. 7) [Clague, 1999]. Cette structure du carbone semble être une forme stable du carbone pur au même titre que le graphite plan. Il a été reporté que la différence majeure entre la structure des particules diesel et celle du noir de carbone se situerait au niveau de l'espacement inter-planaire qui semble être plus élevé pour le noir de carbone que pour les particules diesel [Palotàs, 1996]. Cependant, cette tendance dépend de nombreux facteurs, propres à chaque expérience, tels que la provenance du noir de carbone, les conditions dans lesquels les particules diesels sont formées, ainsi que le type de motorisation et la composition du carburant. En effet, il a été montré que l'injection directe a pour effet de produire des particules plus petites que l'injection indirecte, et que le type de carburant mis en jeu peut influencer sur la densité des particules. En effet, l'étude de la structure de dépôt moteur par spectroscopie Raman a montré qu'en augmentant la teneur en aromatique du carburant, la structure des particules s'approche d'une structure graphitique, par conséquent plus condensée [Zerda, 1999]. Il est par ailleurs suggéré qu'une structure plus graphitique limite les processus compétitifs d'oxydation des particules, ce qui favorise la formation de dépôt au sein du moteur.

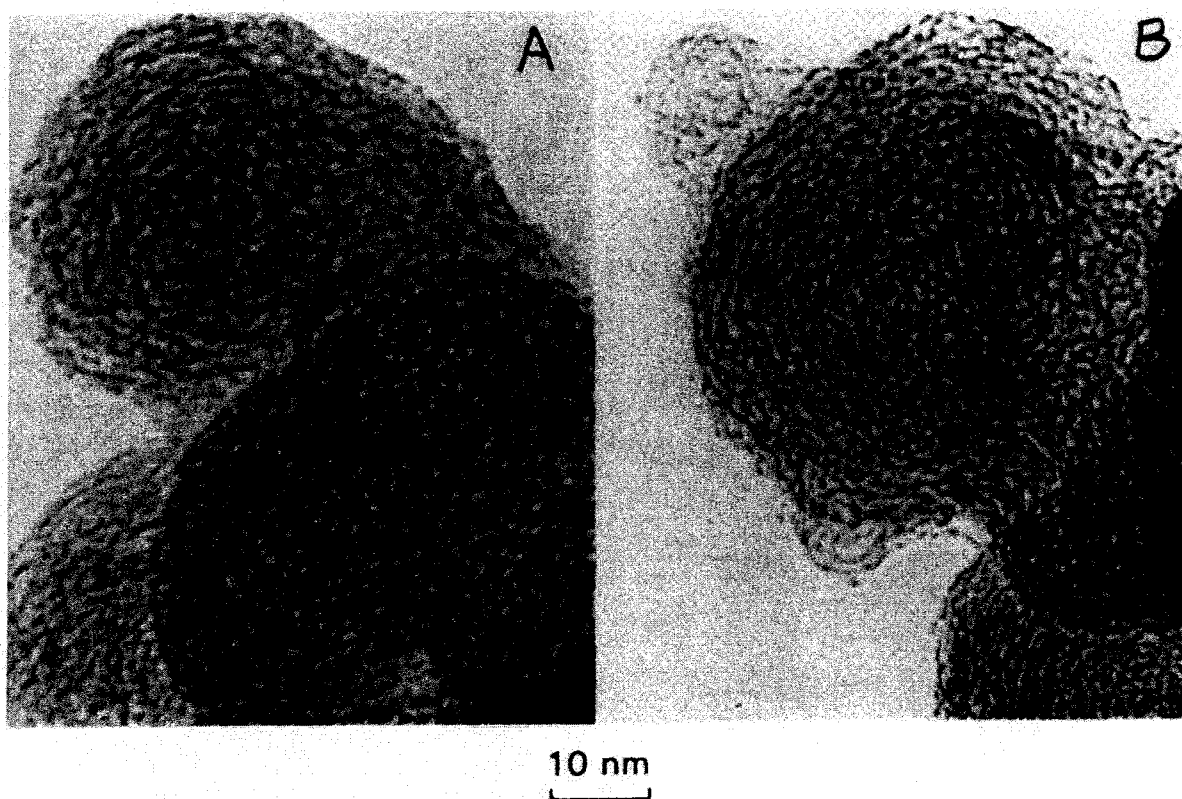


Figure 7: Images en contraste de phase par microscopie électronique à transmission de particules diesel (A) et de noir de carbone, Vulcan XC72R (B) [Clague, 1999]

II.3.2.2.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des particules émises dépendent essentiellement de leur taille, leur forme et de leur composition chimique [Scherrer, 1981] [Kittelson, 1988]. Les particules interagissent avec la lumière par absorption et diffusion. Pour les particules diesel, leur absorption, globalement indépendante de leur taille, est plus forte que leur diffusion dans le domaine du visible (400-800 nm). L'absorption est essentiellement due à la teneur en carbone. En général, la section efficace d'absorption des particules est de l'ordre de $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Elle est souvent utilisée pour le comptage de particules.

La lumière diffusée est au contraire dépendante de la taille des particules et de leurs formes. En général, la section efficace de diffusion des particules varie entre $1,5$ et $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les particules du mode d'accumulation.

II.3.2.2.1 Surface spécifique et porosité

La surface spécifique est en générale évaluée par application des méthodes BET (Brunauer-Emmet-Teller) et/ou DR (Dubinin-Radushkevich) par adsorption d'azote à 77 K ou de CO₂ à 273 K. La surface spécifique des particules diesel est typiquement de 100 m².g⁻¹ [Jakab, 1992]. Elle correspondrait à la surface spécifique d'une sphère de carbone de 0.03 µm de diamètre (type de particules émises en plus grand nombre par un véhicule – cf. section II.3.2.1). Ceci suggère que pratiquement toute la surface de chaque particule primaire constituant des agglomérats est disponible pour l'adsorption. La surface des particules diesel est donc probablement fonction de la taille de ces particules primaires plutôt que de la taille des agglomérats qu'elles constituent. Cependant, la plupart des systèmes de mesure des tailles de particules en ligne est basée sur la taille des agglomérats et non sur celles des particules primaires réellement responsable de l'adsorption de molécules organiques.

Il a été constaté que sur des dépôts de moteur à essence, les surfaces BET et DR augmentent lorsque la teneur en composés aromatiques du carburant augmente jusqu'à 35 % [Zerda, 1999]. En effet, l'augmentation de l'ordre cristallin s'accompagne de l'introduction de plus de micropores tels des fissures entre les plans graphitiques. Pour des teneurs en aromatique supérieures, ces surfaces restent à peu près constantes. Ceci est essentiellement lié à un compromis entre la formation ou l'élargissement de micropores et le blocage partiel et/ou l'élimination totale des micropores préexistants, ce qui a pour effet la formation de dépôts plus condensés.

Il apparaît que, de part leur surface spécifique, les particules diesel ont une certaine porosité. Des cavités de diamètre moyen de 2,5 nm ont été reportées lors de manipulations BET à l'azote. Cependant, leur nombre au sein des particules est assez faible et la plus grande part de la surface spécifique est attribuée aux parois des micropores de diamètres compris entre 2,5 à 0,5 nm. Cette constatation est confirmée par une forte corrélation entre la structure microporeuse des particules et le rapport C/H, ce dernier étant relatif au degré de condensation des particules [Rockne, 2000].

II.4 Conclusion

La particule émise par un moteur est un système complexe. Aux vues des normes actuelles, la stratégie tend à limiter leur émission. En ce sens, différents programmes

européens ont été lancés pour mieux comprendre les effets du type de véhicule et de la composition du carburant sur ces émissions [EPEFE, 2000].

Premièrement, des voies technologiques ont été développées. A la source, une meilleure homogénéisation du mélange carburant/comburant diminue la quantité de particules émises en jouant sur la forme géométrique de la chambre de combustion et en augmentant la pression à l'injection, que ce soit en mode indirect [Kawai, 1997] ou direct (injection à rampe commune) [Ueki, 1999]. Cependant, différentes études ont montré que cette diminution de la quantité de particules émises s'accompagne d'une diminution générale de la taille des particules émises. C'est à dire que la quantité de particules émises en mode d'accumulation, principalement responsable de la masse des particules, diminue au détriment des nanoparticules du mode de nucléation [Kittelson, 1998]. A l'échappement, la catalyse d'oxydation permet une diminution d'environ 25 % des espèces organiques constituant les particules [Mogi, 1996]. Cette technologie post-combustion étant sensible aux composés soufrés, les catalyseurs n'équipent les véhicules diesel que depuis 1996, c'est à dire au moment où les carburants ont été sérieusement désulfurés. Il est possible également de retenir les particules dans un filtre à captation. Leur structure interne permet de favoriser le contact avec les particules. Différents types de filtres, plus ou moins efficaces existent et se différencient par leur composition ou/et leur structure [Guibet, 1997] :

- les filtres monolithes céramiques : composés de Cordiérite (notation en oxyde équivalent : 2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2) ou SiC ;
- les filtres en fibres céramiques : constitués de fibres de silice (ou d'oxyde mixte d'aluminium et de silice) enroulés autour de cylindres métalliques de d'un diamètre de 40 mm ;
- les filtres en fibres métalliques : constitués d'un enchevêtrement de fils métalliques d'acier inoxydable formant une « éponge » ;
- les filtres tricotés en céramique : constitués d'un tricot de fibres de céramiques torsadées.

L'utilisation de ces technologies nécessite évidemment une étape de régénération pour éviter le colmatage. Celle-ci se fait par autoinflammation des particules, soit assistée par des techniques thermiques, soit catalysée (le catalyseur étant au sein du piège ou injecté en amont du filtre, ou introduit dans le gazole via un additif, comme c'est le cas pour le filtre à particules FAP développé par Peugeot qui utilise la cérine CeO_2 , comme catalyseur [PSA, 1999]) [Stanmore, 2001].

Comme nous l'avons vu, la formulation du gazole peut également permettre de diminuer la quantité de particules émises. Notamment, certaines propriétés physico-chimiques et certaines familles de composés du carburant ont été plus particulièrement étudiées.

En ce qui concerne l'indice de cétane¹, différentes études montrent des tendances antagonistes. Sur un moteur diesel à 4 pistons et à injection directe à rampe commune, l'augmentation de l'indice de cétane du carburant (teneur en composés aromatiques constante), a pour effet d'augmenter la production de particules [Kidoguchi, 2000]. Une autre étude réalisée sur un moteur à un piston (Petter AV1-LAB) a permis de mettre en relation les émissions en fonction de différents paramètres de carburant en utilisant une matrice de 68 carburants [Karonis, 1998]. Le coefficient de corrélation entre le taux de particules émises et l'indice de cétane est négatif, indiquant que l'augmentation de l'indice de cétane a pour effet de diminuer la quantité de particules émises. Il est donc difficile de conclure quant à l'influence de l'indice cétane sur la quantité de particules émises.

La réduction de la densité du carburant entraîne une diminution de la quantité de particules émises. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une diminution de la densité du gazole s'accompagne en général d'une diminution des composés aromatiques et naphthéniques. L'augmentation de la teneur en composés aromatiques du carburant s'accompagne, comme nous l'avons déjà reporté, d'une augmentation de la quantité de particules émises. D'autre part, l'équeutage de la fraction de distillation (T95) a pour effet de diminuer la quantité de particules. Cette fraction a pour effet d'augmenter la quantité de composés organiques émis en régime de faible charge, bien que cet effet soit moins ressenti pour les émissions des moteurs de nouvelle génération et d'augmenter la production de suies en régime de charge élevé [Hori, 1998]. Cependant, dans le cas d'injection à haute pression qui permet une meilleure homogénéité du mélange air-carburant, les propriétés du carburant semblent avoir moins d'influence sur la quantité de particules émises [Kidoguchi, 2000].

¹ **Indice de cétane** : l'indice de cétane d'un carburant est une échelle de l'autoinflammation du carburant. Il est égale à la proportion de n-hexadécane (indice cétane = 100) dans un mélange binaire n-hexadécane/1-methylnaphtalène (indice de cétane = 0) se comportant de la même manière que le carburant.

III LES TECHNIQUES D'ANALYSE DES PARTICULES DIESEL

III.1 Méthode de prélèvement des polluants réglementés

III.1.1 Montage de prélèvement

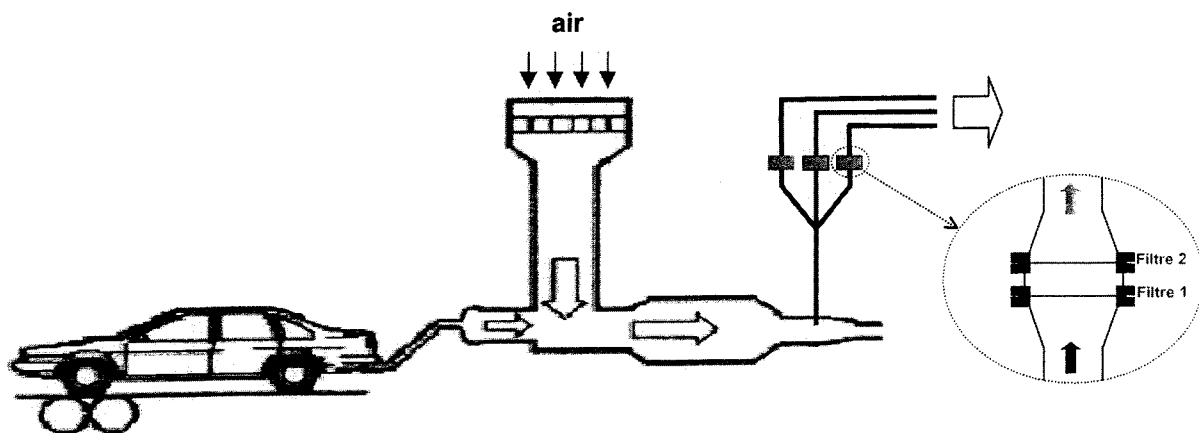


Figure 8 : Montage réglementaire de prélèvement des particules émises par un véhicule (Banc moteur, tunnel à dilution d'air, système CVS)

*CVS : Constant Volume Sampling

Le prélèvement des particules émises par un moteur est réglementé suivant l'Environmental Protection Agency (Fig. 8). Il nécessite l'utilisation d'un système de dilution et de refroidissement à l'air des gaz d'échappement. Ce montage permet de réduire la teneur en eau des émissions de manière à effectuer l'analyse de polluants gazeux tels que le CO et le CO₂ par spectroscopie infrarouge. Il est également utilisé pour comparer différents échantillons de particules diesel, car leurs compositions dépendent de la source du prélèvement et de la manière dont il a été effectué. En effet, au niveau du pot d'échappement, les gaz sont émis à une température assez élevée et la plupart des espèces organiques sont encore en phase gazeuse. Au cours de la dilution à l'air et du refroidissement des gaz, ces espèces volatiles subissent des transformations du type nucléation, condensation, et adsorption sur les matériaux solides et/ou liquides. Le taux d'espèces adsorbées sur les matières solides est par conséquent fortement dépendant du procédé d'échantillonnage.

En pratique, un véhicule est positionné sur un banc à roulette et subit des tests à différentes vitesses pendant des intervalles de temps bien définis. A la sortie du pot d'échappement, un tunnel de dilution permet de diluer les émissions avec l'air ambiant (à hygrométrie contrôlée) suivant un rapport constant (par exemple $\text{Volume}_{\text{air}}/\text{Volume}_{\text{gaz}}=30$), pour d'une part refroidir les gaz, et d'autre part simuler les conditions dans lesquelles les gaz

sont émis dans l'atmosphère. La température au niveau des filtres de prélèvement n'excède pas 52°C. Après dilution, le débit est de 12 m³/min. En ce qui concerne la collecte des particules à ce niveau, une pompe à débit régulé (30 l/min) prélève une partie du débit qui est ensuite filtré au travers de deux filtres placés en série (Fig. 8). Le contrôle de ce prélèvement est piloté par un système CVS (Constant Volume Sampling). Différents types de filtres peuvent être utilisés [Chow, 1995]. Le choix du type de filtre dépend essentiellement des conditions de prélèvement, de la taille des particules et de leur destination après prélèvement.

Les filtres les plus couramment utilisés sont les filtres en fibre de quartz qui ont l'avantage de supporter des températures élevées (1000°C). Cependant, du fait de leur surface spécifique élevée, les espèces organiques en phase gazeuse sont facilement piégées par adsorption. Les membranes de Téflon possèdent de plus petites surfaces spécifiques ce qui limitent ces effets d'adsorption. Ces membranes ne sont néanmoins pas stables thermiquement, ce qui complique la mise en place d'un système d'extraction des particules collectées. Un autre type de filtre largement utilisé est le filtre constitué de fibres de verre recouvertes de Téflon, il représente en effet un bon compromis entre les deux types de filtre précédents pour le prélèvement de particules moteurs. C'est un filtre assez facile à manipuler, contrairement aux filtres en fibres de quartz, bien qu'il soit moins stable à haute température. Il permet l'extraction d'espèces organiques de particules collectées à l'aide de différents solvants sans modification du support. De plus l'adsorption des espèces organiques gazeuses n'est pas significative sur ce type de filtre.

Les particules qui seront étudiées dans ce mémoire ont été prélevées sur ce type de filtre (Pallflex TX40H120WW, Ø=47 mm). Malgré ce choix, différents artefacts peuvent survenir au niveau des filtres pendant le prélèvement de particules. La volatilisation des espèces collectées peut-être plus importante que leur adsorption (effet blow-off). Des modifications chimiques peuvent intervenir, notamment par la présence d'espèces réactives telles que l'ozone, les NO_x et l'acide nitrique. Les contaminations qui ont pu être observées sont essentiellement dues au conditionnement du filtre avant utilisation et/ou au contact entre le filtre et l'équipement de prélèvement. Les limitations du montage de prélèvement seront développées à la fin de cette partie.

III.1.2 Prélèvement suivant un cycle de conduite normalisé

Remarque : la nomenclature définie dans ce chapitre des filtres de particules prélevées sur le banc moteur est propre à nos échantillons et a été choisie pour une meilleure compréhension dans la suite de ce mémoire

En ce qui concerne la réglementation sur les émissions des véhicules en France, un cycle européen de conduite (European Driving Cycle) définit les conditions de conduite d'un véhicule sur banc moteur. Pour la classe de véhicules légers, le cycle de conduite pendant lequel les polluants réglementés sont collectés est décrit figure 9. Ces conditions simulent, dans un premier temps, les conditions de circulation en ville (vitesse maximum de 50 km.h^{-1}) et dans un deuxième temps, les conditions de circulation sur autoroute (vitesse maximum de 120 km.h^{-1}). Pour chacune de ces conditions de conduite, le prélèvement des gaz correspond à une voie différente de sortie des rejets, permettant dans chaque cas de collecter séparément les particules sur deux filtres placés en série (le premier étant plus chargé que le second).

Depuis 2000, des modifications ont été apportées au système de prélèvement des particules issues d'un moteur diesel (Fig. 9). Sur les précédents essais, deux voies différentes permettaient de prélever successivement les particules accumulées sur 4 cycles élémentaires urbains (ECE 15 : Economic Commission for Europe), notés ECE-1/2/3/4, puis 1 cycle périurbain (EUDC : Extra-Urban Driving Cycle), ces différents parcours étant définis par la réglementation européenne comme étant le cycle européen de conduite normalisé pour les véhicules légers (EDC : European Driving Cycle) (*Directive 98/69/EC*). Le prélèvement débutait 40 secondes après le démarrage de la voiture. Désormais, le démarrage et le prélèvement commencent en même temps et chaque essai, réalisé suivant ce nouveau cycle européen de conduite normalisé (NEDC : New European Driving Cycle), est divisé en trois prélèvements successifs (Fig. 9) différenciés de la manière suivante :

- un cycle élémentaire urbain, le démarrage à froid étant inclus (ECE-1),
- trois cycles élémentaires urbains (ECE-2/3/4), le moteur étant chaud,
- un cycle périurbain (EUDC), le moteur étant chaud.

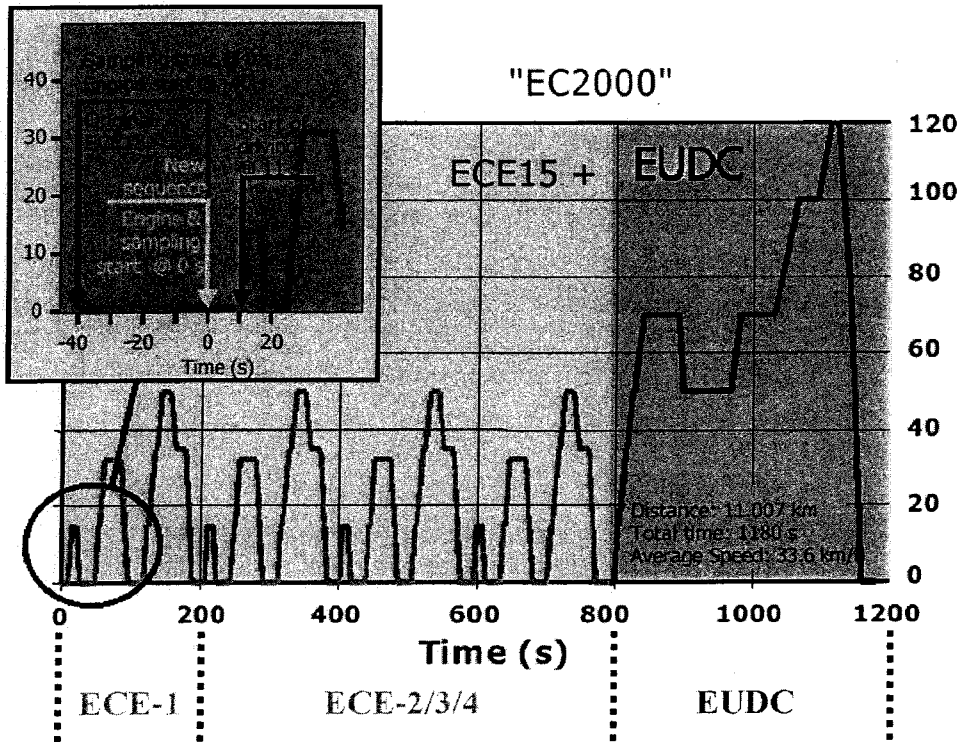


Figure 9 : Répartition des prélèvements pendant le New European Driving Cycle (Directive 98/69/EC)

Les particules sont alors référencées selon le modèle et la nomenclature suivante :

- “ECE-1.1” pour le filtre en 1^{ère} position pour le cycle ECE-1 (1 cycle urbain, moteur à froid)
- “ECE-1.2” pour le filtre en 2^{ème} position pour le cycle ECE-1 (1 cycle urbain, moteur à froid)
- “ECE-2/3/4.1” pour le filtre en 1^{ère} position pour le cycle ECE-2/3/4 (3 cycles urbain, moteur à chaud)
- “ECE-2/3/4.2” pour le filtre en 2^{ème} position pour le cycle ECE-2/3/4 (3 cycles urbain, moteur à chaud)
- “EUDC.1” pour le filtre en 1^{ère} position pour le cycle EUDC (1 cycle périurbain, moteur à chaud)
- “EUDC.2” pour le filtre en 2^{ème} position pour le cycle EUDC (1 cycle périurbain, moteur à chaud)

A la fin de chaque essai, les filtres chargés de particules sont placés dans des boîtes de Pétri et dans l’obscurité avant d’être analysés.

III.1.3 Limitations

Un certain nombre de paramètres définissant les conditions de prélèvement sont susceptibles d'affecter les mesures de particules diesel (taille, nombre, composition) : les conditions de prélèvement (hygrométrie, température,...), les systèmes de prélèvement et de mesure utilisés pour caractériser les émissions, ainsi que la composition physique et chimique des émissions moteur.

Au niveau du comportement des particules pendant leurs prélèvements, l'influence de ces éléments peut se regrouper en deux catégories :

- les interactions entre les parois et les particules
- la dynamique et les transformations des particules

En ce qui concerne le premier point, la perte de particules sur les surfaces des instruments de prélèvement peut se produire suivant différents type d'interactions : par impact inertiel, déposition électrostatique, déposition par différences thermiques, déposition par diffusion ou déposition par gravitation [Kittelson, 1991]. Ces interactions peuvent cependant être limitées par différentes méthodes ou modifications du montage de prélèvement.

La dynamique et les transformations des particules ont également une influence sur leur mesure et leur analyse. Des processus de nucléation, de coagulation, d'adsorption/désorption et de condensation/évaporation sont susceptibles d'intervenir pendant le prélèvement. Ces processus dépendent essentiellement des paramètres environnementaux suivant :

- le rapport de dilution (qui affecte le rapport de saturation) ;
- le temps de résidence dans le système de prélèvement ;
- l'humidité et la température ;
- les concentrations en gaz et particules de l'air ambiant.

Le rapport de dilution a une influence importante sur le rapport de saturation. Pour une espèce condensée sur une particule, il est défini comme le rapport de sa pression partielle sur sa pression de vapeur saturante. La température des émissions, et la fraction volatile des particules affectent également ce rapport de dilution. Comme nous l'avons vu, le système de prélèvement des particules réglementaire nécessite l'utilisation d'un système de dilution de manière à prélever les particules diesel à des températures qui n'excèdent pas 52°C. C'est le seul critère qui doit être respecté, ce qui peut entraîner des différences notables de mesure de particules en fonction du taux de dilution utilisé.

En effet, une différence importante a pu être observée sur les espèces organiques volatiles. En fonction de leurs conditions de prélèvement, elles sont soit sous forme gazeuse, soit sous forme condensée (adsorption, absorption, ou nucléation). L'adsorption d'hydrocarbures à la surface du corps carboné des particules diesel a été modélisée en utilisant différentes théories d'isothermes d'adsorption (Langmuir, BET). Ces modèles ont permis d'étudier l'influence du rapport de saturation. Lorsque le taux de saturation augmente, le taux de condensation augmente par rapport au taux d'adsorption. A plus haute valeur du taux de saturation, ce qui est atteint lorsqu'il y a moins de surface disponible pour l'adsorption, de nouvelles particules sont générées par nucléation. La nucléation est souvent responsable de la formation de particules diesel générées en mode de nucléation (diamètre < 50nm). Ce mode est souvent observé lorsque les émissions diesel sont brutalement diluées dans les conditions atmosphériques ou au travers du tunnel de dilution [Dolan, 1975] [Kittelson, 1988]. Ces comportements différents en fonction du rapport de saturation sont souvent équivalents pour les hydrocarbures et l'acide sulfurique lors du prélèvement des émissions.

Les caractéristiques des émissions soumises à la dilution dépendent du type de moteur. Un moteur qui produit un taux plus large d'espèces volatiles que de particules de carbone est susceptible de former plus de particules en mode de nucléation qu'un moteur produisant des taux de particules de carbone et d'espèces volatiles équivalents.

Le temps de résidence des émissions dans le système de prélèvement est également un paramètre influant sur la quantité d'espèces adsorbées. En effet, pour des rapports de saturation élevés, la nucléation sera prédominante si la dilution se réalise sur une échelle de temps plus courte que les temps caractéristiques d'adsorption.

III.2 L'analyse des particules diesel

III.2.1 Mesure réglementaire des particules

La détermination pondérale de la masse de particules émises est actuellement la méthode sur laquelle sont basées les réglementations. Elle considère par définition comme "particules" tout ce qui se dépose sur des filtres en fibres de verre téflonnées à partir des gaz d'échappement dilués prélevés à une température inférieure à 52°C. Les filtres sont tarés puis repesés après prélèvement avec une précision de ± 1 à 10 μg , dans une enceinte thermostatée

à hygrométrie contrôlée. Une durée comprise entre 4 et 80 heures à hygrométrie 40-60% a été recommandée.

Il est à noter que la réduction des limites réglementaires rend de plus en plus difficile la méthode pondérale, la différence de masse entre filtre vierge et filtre chargé devient en effet de plus en plus faible, se rapprochant de l'incertitude de mesure des balances actuellement utilisées.

III.2.2 Mesure de la partie organique des particules

Il existe de nombreuses méthodes capables d'étudier les espèces organiques présentes sur les particules collectées. Ces méthodes se divisent en deux groupes, le premier concerne l'analyse « totale » qui permet d'atteindre des informations globales : les groupes fonctionnels présents ou la teneur en carbone organique, et le deuxième groupe fait appel à des méthodes à l'échelle moléculaire assurant la caractérisation des composés organiques.

III.2.2.1 Les analyses totales

III.2.2.1.1 L'analyse thermique et optique

L'analyse thermique et optique des particules permet de mesurer et séparer le taux de carbone organique et élémentaire (OC/EC). Cette technique se base sur l'évaporation des espèces organiques des particules par chauffage sans oxygène [Chow, 1993]. Cependant, les méthodes et protocoles normalisés choisis conduisent à des rapports OC/EC différents [Chow, 2001]. De plus, pour estimer la concentration en masse du carbone organique, il faut multiplier la valeur mesurée par un facteur allant de 1.2 à 1.8 pour tenir compte des autres éléments, comme l'oxygène et l'hydrogène qui constituent les molécules organiques. C'est également une source d'incertitude supplémentaire qui nécessite la combinaison d'une autre méthode permettant une description détaillée de la fraction organique.

III.2.2.1.1 Les méthodes spectroscopiques

Ces méthodes spectroscopiques sont nombreuses. Parmi elles, on trouve la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman et à résonance magnétique nucléaire (RMN). Ces méthodes fournissent des informations sur les

groupes fonctionnels présents au sein de molécules organiques constituant les particules diesel.

III.2.2.2 Les analyses au niveau moléculaire

La fraction organique adsorbée sur les particules diesel est généralement mesurée après extraction par un solvant, il s'agit de la fraction organique soluble (SOF). Plusieurs techniques d'extraction sont envisageables.

Les particules peuvent être mises sous agitation dans un solvant, comme dans des bains à ultrasons, ou à l'aide d'autres techniques d'homogénéisation permettant le contact du solide avec le solvant. Cependant, la procédure d'extraction de référence et recommandée par l'Environmental Protection Agency est la méthode d'extraction Soxhlet (Fig. 10).

Les filtres chargés de particules sont placés dans une coupelle poreuse (cellulose) à l'intérieur d'un réservoir muni d'un siphon. Sous ce réservoir, un ballon qui contient le solvant d'extraction est chauffé à température modérée ($60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$). La vapeur du solvant s'échappe du flacon par un tuyau bypass et se condense au sommet du montage au contact d'un réfrigérant. Le solvant recondensé tombe alors goutte à goutte sur le filtre dans le réservoir. Les espèces présentant une certaine affinité avec le solvant utilisé sont solubilisées. Lorsque le remplissage du réservoir atteint le niveau le plus haut du siphon, ce dernier se vide dans le ballon. Cette étape constitue un cycle. Pour augmenter le rendement d'extraction, peut être renouvelé un certain nombre de fois. Cycle après cycle, le solvant s'enrichit en composés extractibles.

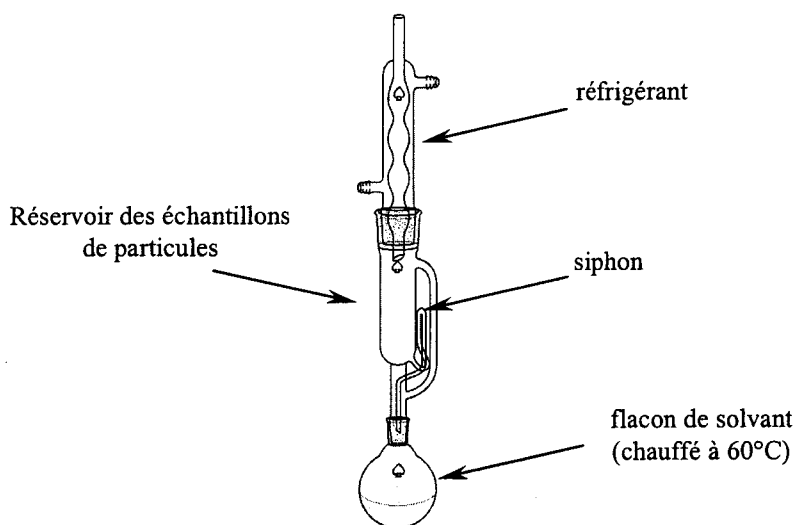


Figure 10 : Schéma extracteur Soxhlet

Ce système permet l'extraction de composés thermiquement instables grâce à des conditions douces et limite l'effet de saturation dans le réservoir en renouvelant le solvant d'extraction à chaque cycle. Cette technique d'extraction est cependant longue puisqu'elle dure quelques heures, mais également très consommatrice de solvants.

En France, la procédure d'extraction Soxhlet de la fraction organique soluble des particules diesel collectées sur des filtres est la procédure anglaise n°IP 443 définie par la norme européenne. Elle spécifie de placer le filtre chargé de particules dans un appareil Soxhlet et de réaliser l'extraction au dichlorométhane sur au moins 10 cycles. L'extrait est ensuite concentré en une solution de 1 à 2 mL à l'aide d'un évaporateur, puis repris dans du CS₂, placé dans un récipient scellé et conservé à moins 5°C dans l'obscurité avant analyse. Pour estimer la contribution en masse des particules de la partie SOF, les filtres sont analysés par gravimétrie après reconditionnement.

Pour une analyse chimique détaillée ou pour les tests globaux de pouvoir mutagène, les traitements sont différents. En ce qui concerne les méthodes d'analyse au niveau moléculaire, une première opération vise à éliminer le solvant qui a été utilisé pour l'extraction. Pour réaliser de façon satisfaisante avec le minimum de pics chromatographiques interférant l'analyse des HAP par HPLC, il peut être nécessaire de découper l'extrait en différentes fractions par passage de mélanges dichlorométhane/hexane en proportions variables une colonne liquide.

La détermination des quantités de HAP dans chacune des fractions est actuellement réalisée par chromatographie HPLC généralement couplée à un détecteur à fluorescence (FLD ; avec une longueur d'onde d'excitation à 254 nm) ou par chromatographie en phase gazeuse généralement couplée à la spectrométrie de masse [Westerholm, 2001] ou à un détecteur à ionisation de flamme (FID). Il est intéressant de préciser les différences majeures qu'il existe entre ces deux méthodes. Une étude comparative de ces deux techniques a été menée entre plusieurs laboratoires pour évaluer leur capacité à analyser les HAP adsorbés sur des véhicules diesel [Gratz, 2000].

Certains HAP émis par un véhicule diesel ont été quantifiés par HPLC/FLD ou GC/MS (en mode d'ionisation par impact électronique) dans ces laboratoires ayant reçu les extraits (extraction Soxhlet au dichlorométhane) de la phase vapeur, collectée sur une résine XAD-2, et de la phase particulaire, collectée sur des filtres de fibres de verre téflonnées. Deux échantillons NIST ont été également étudiés par ces deux techniques. Le premier est un échantillon de référence de particules diesel (SRM-1650) caractérisé par NIST et l'autre un extrait de particules diesel (SRM-1975) mais non caractérisé.

La moyenne des résultats pour les HAP considérés pour les particules SRM-1650 sont en dehors des certifications de celles de NIST. Par exemple, la teneur en benzo(a)anthracène et celle du benzo(g,h,i)perylène sont sous-évaluées de 24% et surévaluées de 41% respectivement par rapport aux valeurs certifiées.

Pour les autres analyses d'extraits, les deux tiers des résultats par HPLC/FLD sont supérieurs à ceux reportés par GC/MS. Pour chaque HAP étudié, les différences relatives entre les valeurs GC/MS et HPLC/FLD sont comprises entre -54% et +31%.

Les coefficients de variation pour les analyses HPLC/FLD sont d'autre part plus importantes qu'en GC/MS. Il peut donc y avoir des différences significatives entre laboratoires utilisant la technique HPLC/FLD. Ceci montre que cette méthode est sans doute très délicate à mettre en œuvre ou à exploiter pour effectuer une analyse de particules diesel.

Enfin, la résolution chromatographique de certains HAP isomères est meilleure par HPLC/FLD alors que le seuil de détection est plus faible pour la GC/MS.

Au vu de cette comparaison, il est clair que, bien que ces méthodes semblent complémentaires, il soit plus pertinent de mener une étude des HAP extraits de particules diesel par GC/MS que par HPLC/FLD. Cependant, malgré cette constatation, certains auteurs présentent la méthode HPLC/FLD comme la méthode la plus sensible pour la détection de HAP dans des matrices complexes comme le charbon [Mastral, 2000].

III.2.3 Les méthodes complémentaires

Ces méthodes classiques d'analyse de la fraction organique des particules présentent cependant des inconvénients notamment liés aux différentes étapes de préparation des échantillons (extraction, préconcentration, purification) et de séparation (GC ou HPLC). En effet, au cours de la manipulation des échantillons qui sont longues et qui consomment une quantité de solvant importante, il est possible d'introduire des pollutions et de perdre des composés d'intérêt [Mahajan, 2001].

Pour pallier à ces inconvénients, d'autres techniques d'analyse de la fraction organique ont été utilisées. Celles-ci assurent une analyse directe en phase solide, sans avoir recourt à une extraction.

Dans ce cadre, l'utilisation des lasers a marqué une grande avancée. L'ablation ou désorption/ionisation de matériaux en phase condensée induite par laser a pu être considérée

comme source d'ions caractéristiques des matériaux ablatés analysables par spectrométrie de masse. Ce couplage s'est également révélé intéressant pour plusieurs raisons.

L'ablation/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse permet l'analyse d'espèces organiques ou inorganiques en phase solide [Poitevin, 1992] [Cotter, 1984] [Boesl, 2000]. Elle a été mise à profit pour des analyses de matière particulaire présente dans l'environnement et/ou émise par des véhicules. Dans ce cas, la seule préparation requise consiste à placer un morceau de filtre sur le porte-échantillon pour l'introduire dans la partie source de l'instrument avant de procéder à l'analyse.

La technique de spectrométrie de masse la plus utilisée pour analyser des particules collectées est la LMMS (Laser Microprobe Mass Spectrometry) [Zenobi, 1995] [Van Vaeck, 1994-a] [Van Vaeck, 1994-b]. A partir des années 75-80, cette technique a été développée et commercialisée sous différentes configurations :

- le LAMMA-500 (mode de transmission) : la propagation des ions et du laser se font dans la même direction et dans le même sens ;
- le LAMMA-1000 et 2000 (mode de réflexion) : la propagation des ions et du laser ne se font pas dans la même direction et dans un sens opposé ;
- le LIMA-2A (mode de transmission ou mode de réflexion).

Mis à part le mode transmission ou réflexion, l'interface laser est couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (ToF) (le principe est décrit au chapitre II). Ce spectromètre présente l'avantage d'un haut facteur de transmission et d'une haute sensibilité, performance nécessaire en regard des faibles nombres d'ions d'intérêt formés. L'acquisition d'un spectre de masse complet est réalisé à partir d'un seul tir laser en une centaine de microsecondes.

Le laser en général utilisé est un laser Nd:YAG dont on utilise principalement la fréquence quadruplée à 266 nm pour ioniser des espèces organiques. Il est également possible de modifier la puissance laser déposée par unité de surface des échantillons entre 10^5 et 10^{11} W.cm⁻². Les particules collectées sur un substrat sont en général positionnées sur une grille micrométrique pour microscope électronique à transmission. L'échantillon est placé sous vide (10^{-5} mbar) avant analyse.

Avec ce type d'instrument, il est possible d'analyser les ions positifs ou négatifs issus de l'ablation/ionisation laser, de modifier l'irradiance laser, d'étudier différentes surfaces et d'évaluer des modifications de profil en profondeur.

Par cette technique, des analyses qualitatives ont pu être réalisées sur des particules prélevées dans l'environnement ou à l'échappement de véhicules. Les premières études sur des particules ont ainsi pu être réalisées par Kaufmann et Wieser [Kaufmann, 1980]. Ensuite

ont été caractérisées des particules de pollutions urbaines contenant du plomb. Mauney et al. ont évalué la capacité du LAMMA pour la caractérisation chimique de particules carbonées environnementales [Mauney, 1984]. La principale famille de composés organiques mise en évidence à 266 nm est celle des PAC. La plupart d'entre eux possède un coefficient d'absorption significatif à cette longueur d'onde. Ils conduisent après irradiation laser à la formation d'ions moléculaires positifs stables sans interférence spectrale [Van Vaeck, 1985]. La présence de PAC sur ces particules a également été confirmée par des méthodes classiques telles que l'HPLC, la GC/MS et la spectrométrie de masse en introduction directe (ionisation par impact électronique). La modification de l'irradiance laser conduit à des spectres de masse évoluant de façon identique à ceux des PAC purs. Ce comportement est important puisque l'irradiance est un point critique de la technique LMMS. En effet, lorsque l'irradiance augmente, l'ablation du substrat (particule de matière carbonée) est susceptible d'induire l'apparition de nouvelles espèces ionisées issues directement du substrat ou résultant de recombinaisons en phase gazeuse. L'étude de Mauney et al. a permis de mettre en évidence la capacité de la LAMMA à la détection simultanée de PAC sur une grande plage de masse et à la détermination de la composition élémentaire des particules individuelles de diamètre compris entre 1 et 10 μm de diamètre.

Dès 1981, Muller et al. ont lancé un projet de développement du LAMMA-500 pour coupler d'autres lasers, du type laser à colorant, délivrant des longueurs d'onde variables de manière à étendre le champ d'analyse de ces instruments et permettre de favoriser l'ionisation de certaines espèces. Ce projet, abouti en 82/83, a permis de démontrer que l'utilisation de courtes longueurs d'onde atteintes par un laser à colorant permet d'abaisser le seuil d'irradiance nécessaire à l'observation des ions d'intérêt, comme les ions moléculaires de PAC ou les ions du cadmium, tout en augmentant la sélectivité de leur ionisation [Muller, 1985, 1987]. Cette avancée a également été appliquée à l'étude de poussières sidérurgiques pour caractériser les PAC à la surface des particules avec une meilleure sensibilité à 225.27 nm qu'à 286.5 nm [Verdun, 1986]. A partir de ces différents travaux, la différence d'énergie nécessaire à l'analyse de composés organiques présents en surface et d'espèces inorganiques présentes dans le cœur de la matière particulaire a été exploitée par Poitevin et al. en appliquant deux tirs laser consécutifs sur la même particule [Poitevin, 1992].

La spectrométrie de masse à deux lasers (L2MS) est quant à elle une technique qui dissocie les étapes de désorption et d'ionisation par l'utilisation de deux lasers. Cette technique permet donc d'optimiser l'étape de désorption, en général réalisée par un laser à CO_2 ou un laser UV (Nd:YAG quadruplé à 266 nm) et l'étape d'ionisation communément

menée dans l'UV. En L2MS, les espèces organiques émises en phase gazeuse par le premier laser sont ionisées par le second. Cette technique montre aujourd'hui un fort potentiel pour l'analyse d'espèces organiques telles que les PAC présents dans des matrices solides diverses comme les particules atmosphériques [Zhan, 1995], les particules émises par des véhicules [Haefliger, 2000-a] [Haefliger, 2000-b] [Hankin, 1999], la matière naturelle terrestre (roche de Kérosène : la plus vieille forme de matière carbonée terrestre qui augmente sa teneur en carbone au fur et à mesure que les hydrocarbures liquides, le pétrole, s'en sépare [Zhan, 1997] ; des échantillons de terre [Dale, 1994] [Mahajan, 2001] et extra-terrestre (PAC dans des échantillons de chondrites carbonées : [Zenobi, 1989] [Plows, 2003]).

L'analyse L2MS de particules issues d'un moteur diesel fournies par NIST a permis de détecter les HAP certifiés avec un seuil de détection de l'ordre de 20 ppm [Hankin, 1999]. De tels seuils sont également atteints pour les HAP non-référencés.

L'approche quantitative de HAP a pu également être réalisée par L2MS pour des teneurs de l'ordre du picogramme [Kalberer, 2002]. La quantification est réalisée par addition à l'aide d'un dispositif électrospray, de calibrants internes (acide 2,5 dihydro-benzoïque à $m/z = 154$ et di-isopropyl-naphtalène à $m/z = 212$) sur des filtres de Téflon chargés de particules modèles mélangées à des HAP.

Cependant, les spectres de masse reportés dans la littérature montrent une résolution en masse assez faible ($700 < R_{50\%} < 1000$). En effet, la désorption/ionisation à deux étapes est en général réalisée avec des analyseurs de masse à temps de vol ce qui limite le critère de différenciation des espèces isobariques qui requiert en effet une haute résolution (exemple : espèces C_3-SH_4 séparés que pour une résolution supérieure à 64000). Cette technique d'ionisation a été également couplée (au ANL²) à un spectromètre de masse FTICR assurant l'obtention de très hautes résolutions (Lykke, 1993). Différents lasers d'ionisation ont été utilisés ; en particulier les laser VUV qui permettent d'atteindre de très basses longueurs d'onde (118 nm) pour ioniser des espèces organiques de type C_{60} par absorption d'un seul photon (SPI)

Un problème important des méthodes précédemment citées est la possibilité, dans le laps de temps entre le prélèvement et l'analyse en laboratoire, que des modifications physiques et chimiques des particules et des espèces adsorbées aient lieu du fait de la variation en température, et la présence de lumière et d'autres polluants. C'est dans ce contexte que depuis quelques années, différentes équipes de recherche se sont intéressées à

² Argonne National Laboratory

l'analyse en ligne de particules, notamment celles couplée par LDI/MS [McKeown, 1991] [Hinz, 1994] [Prather, 1994] [Rodgers, 2000] [Lazar, 2000] [Reilly, 1998]. Deux revues décrivent de façon exhaustive l'historique du développement de l'analyse en ligne de particules [Noble, 2000] [Suess, 1999], le lecteur pourra s'y reporter. Outre l'analyse sans préparation des échantillons, ces techniques présentent l'avantage d'établir en temps réel une relation entre la composition chimique des particules et les régimes moteur ainsi que pour certaines configurations, leur distribution en taille. En ce sens, la désorption (ou l'ablation) / ionisation par un laser pulsé est particulièrement bien adaptée à l'analyse en ligne de particules en suspension. Certaines configurations permettent également de réaliser simultanément l'étude en mode positif et en mode négatif des particules. Il s'agit principalement dans ce cas d'analyseurs à temps de vol.

Cependant, outre les limitations propres à la désorption/ionisation laser, cette approche en ligne de l'analyse particule par particule par LDI/MS présente différents inconvénients. Pour permettre le déclenchement du tir laser afin d'effectuer la désorption/ionisation d'une particule, il est nécessaire de la détecter à l'aide de dispositifs optiques. Actuellement, ceux-ci ne permettent pas la détection des particules dont la taille est inférieure à environ 100 nm. Les inhomogénéités du faisceau laser créent des fluctuations du signal tir après tir. L'efficacité de l'échantillonnage est assez faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} . Cette faible efficacité résulte essentiellement de différents facteurs tels que la configuration de la ligne de transfert des particules, la divergence du faisceau de particules, la distance entre la ligne de transfert et la source d'ion, et le volume impliqué au cours de la désorption/ionisation laser. La plupart des spectres présentés dans la littérature sont souvent de basse résolution et/ou dominés par les ions résultant de la fragmentation des espèces constitutives de la particule du fait d'une trop forte densité de puissance nécessaire à l'obtention d'un signal à partir d'une seule particule.

A ce jour, cette technique est encore en constant développement et de plus en plus de travaux de recherche ont été réalisés dans ce domaine. En exemple, l'adaptation de la L2MS a permis de réduire considérablement la fragmentation des espèces organiques observées en LDI/TOFMS on-line [Woods, 2001].

III.2.4 Conclusion

Les méthodes classiques d'analyse de particules carbonées telles que les particules issues des moteurs diesel présentent des limitations notamment liées à la préparation des échantillons. L'analyse par désorption/ionisation laser permet l'analyse directe des espèces

organiques en phase solide. En particulier, les PAC ont pu être caractérisés sur différentes matrices telles que les particules issues de moteurs diesel ou essence ou celles en suspension prélevées dans des zones géographiques particulières (zones urbaines, autoroutes, tunnels).

Les analyseurs de masse principalement couplés aux sources laser, que ce soit en L2MS ou en LDI/MS, sont essentiellement des spectromètres à temps de vol (ToF). Ces spectromètres sont particulièrement intéressants de part leur couplage aisé à l'ionisation laser, leur haut facteur de transmission des ions, leur rapidité d'analyse et leur prix. Les longueurs d'onde laser utilisées pour étudier les espèces organiques sont souvent des laser UV, dont les plus courantes sont le laser Nd:YAG quadruplé en fréquence à 266 nm ou le laser à azote à 337 nm.

Ils souffrent cependant de limitations notamment quant à la discrimination de composés isobariques (composés de formules différentes, mais de masse très proche). La technique de référence en terme de résolution et de mesure précise de masse est le spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions et à transformée de Fourier (FTICRMS). Nous allons nous intéresser dans la suite de ce mémoire à la mise en place d'une méthodologie sur cette technique pour caractériser les PAC présents sur les particules issues de véhicules diesel.

IV CONCLUSION

La combustion d'un carburant génère de nombreuses espèces. Parmi ces émissions, certaines sont réglementées, en particulier la masse de particules. Ces dernières sont constituées de fines particules de suies carbonées, d'espèces inorganiques agglomérées et/ou condensées, d'espèces organiques sous forme condensée et/ou adsorbée. Leur composition varie suivant les types de moteurs, les points de fonctionnement et la composition du carburant.

Lors de leur analyse, les particules sont prélevées sur des filtres après être refroidies dans un tunnel à dilution d'air. Leurs conditions de prélèvement doit être bien définies puisque c'est un facteur qui risque d'influencer leur composition. Suivant les procédures généralement appliquées, la fraction organique est extraite des particules par un solvant. L'étude des HAP contenus dans cet extrait est généralement effectuée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou par chromatographie liquide couplée à un

spectromètre de fluorescence. Ces techniques apportent une analyse fiable mais comportent certaines limitations principalement liées à la préparation des échantillons.

Des techniques analytiques complémentaires permettent d'appréhender la composition des particules. C'est le cas de la désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse. Cette approche est en générale réalisée à l'aide d'analyseurs à temps de vol (ToF). Les analyses de particules par cette technique ont permis dans de nombreux cas de détecter des espèces organiques adsorbées à leur surface, en particulier la famille de PAC (dont des HAP). Depuis ces quinze dernières années, des évolutions instrumentales ont permis la mise en place de la désorption/ionisation laser à deux étapes et de la mesure en ligne, particule par particule, de leur composition. Cependant, les analyseurs en masse actuellement utilisés ne peuvent identifier de façon non ambiguë certains composés par manque de résolution en masse.

C'est pourquoi, nous avons utilisé couplage de la désorption/ionisation laser à la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à Transformée de Fourier (FTICRMS) qui permet d'atteindre une haute résolution et la mesure précise en masse. Ce couplage a permis l'analyse en mode positif ou négatif de fractions neutres et acides de particules NIST d'air urbain de référence, SRM 1649 [Xu, 1998]. Cependant, ces analyses n'ont portées que sur les extraits de fractions organiques des particules déposées sur un film d'or. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressé à la caractérisation par LDI/FTICRMS d'espèces organiques et minérales, et plus spécifiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents sur et dans les particules issues de véhicules diesel. Dans le chapitre suivant, nous allons exposer les techniques instrumentales principalement utilisées dans cette étude.

Bibliographie

[Apicella, 2003] ; “Comparative Analysis of the Structure of Carbon Materials Relevant in Combustion”, Apicella, B. ; Barbelle, R. ; Ciajolo, A. ; Tregrossi, A., *Chemosphere*, **2003**, 51, 1063-1069)

[Baird, 1998] ; Baird C., *Environmental Chemistry*, W.H Freeman Company, New W.H Freeman Company, New York, 85-155

[Bastin, 1984] ; “Analyse par spectrométrie de masse de la structure d’une flamme de diffusion $C_2H_2/O_2/Ar$ ”, Bastin E. ; Delfau J. L. ; Reuillon M. ; Vovelle, C , *J. Chimie physique*, **1984**, 415-420

[Baumgard, 1996] ; “The Effect of Fuel and Engine Design on Diesel Exhaust Particle Size Distributions”, Baumgard, K. J. ; Johnson, J. H., *SAE Paper n°960131*, **1996**

[Bittner, 1981] ; “Composition profiles and reaction mechanisms in a nearsooting premixed benzene/oxygen/argon flame”, Bittner, J. D. ; Howard, J. B., *The combustion institute*, **1981**, Pittsburgh, 1105-1116

[Bjørseth, 1983] ; « *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* », Bjørseth, A. ; **1983**, Dekker, Inc., NY.

[Bliefert, 2001] ; « *Chimie de l’environnement : air, eau, sol, déchets* », Bliefert, C. ; Perraud, R. ; De Boeck Université, **2001**, 477

[Bockhorn, 1987] ; “Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames”, Bockhorn, H. ; Fetting, F. ; Wenz, H. W., *Physical chemistry*, **1987**, 1067-1073

[Boesl, 2000] ; “Laser mass spectrometry for environmental and industrial chemical trace analysis”, Boesl U., *J. Mass Spectrom.*, **35**, **2000**, 289-304

[Bonne, 1964] ; “Carbon formation in premixed flames”, Bonne, U. ; Homann, K. H. ; Wagner H. G., *The combustion institute*, **1964**, Pittsburgh, 503-512.

[Clague, 1999] ; “A Comparison of Diesel Engine Soot with Carbon Black”, Clague, A. D. H. ; Donnet, J. B. ; Wang, T. K. ; Peng, J. C. M., *Carbon*, **1999**, 37, 1553-1565

[Chow, 1993] ; “The DRI Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis System : Description, Evaluation and Applications in U.S. Air Quality Studies”, Chow, J.C. ; Watson, J. G. ; Pritchett, L. C. ; Pierson, W. R. ; Frazier, C. A., *Atmos. Environ.*, **1993**, 27A, 1185-1201

[Chow, 1993] ; “Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles”, Chow, J. C., *J. Air Waste Manage*, **1995**, 45, 320-382

[Chow, 2001] ; “Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements”, Chow, J.C. ; Watson, J. G. ; Crow, D. ; Lowenthal, D. H. ; Merrifield, T., *Aerosol Sci. Technol.*, **2001**, 34, 23-34

[Cotter, 1984] ; “Lasers and Mass Spectrometry”, Cotter R. J., *Anal. Chem.*, 56, **1984**, 485A-504A

[Dale, 1994] ; Dale, M. J. ; Jones, A. C. ; Pollard S. J. T. ; Langridge-Smith, P. R. R. ; *Analyst*, 1994, 119, 517

[Delmas, 1992] ; “Use of FTMS Laser Microprobe for the In-Situ Characterization of Nitro-PAHs on Particles”, Delmas S., Muller, J. F. ; *Analisis*, **1992**, vol. 20, 165)

[Dolan, 1975] ; “Measurement of Diesel Exhaust Particulate Size Distributions”, Dolan, D. F. ; Kittelson D. B. ; Whitby, K. T., Paper n°75-WA/APC-5, American Society of Mechanical Engineers, 1975

[Douce, 2001] ; “Etude de la Formation des Particules de Suie à Partir de Constituants Représentatifs du Gazole”, Douce, F., *Thèse en Chimie à l'Université d'Orléans*, **2001**

[DTG, 1999] ; « Diesel Particulate Matter », DieselNet Technology Guide, www.DieselNet.com, 1999

[Emmenegger, 2003] ; “Quantitative Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water in the Low-Nanogram per Liter Range with Two-Step Laser Mass Spectroscopy”, Emmenegger, C. ; Kalberer, M. ; Morrical, B. ; Zenobi, R., *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 4508-4513

[EPEFE, 2000] – EPEFE Report, Executive Summary, (1996) and Worldwide Fuel Charter (January 2000)

[Farrar-Khan, 1992] ; “The influence of nozzle sac volume on the composition of diesel particulate fuel derived SOF”, Farrar-Khan, J. R. ; Andrews, G. E. ; Williams P. T. ; Bartle K. D., *SAE paper*, 921649, **1992**

[Gratz, 2000] ; “Interlaboratory Comparison of HPLC-Fluorescence Detection and GC/MS : Analysis of PAH Compounds Present in Diesel Exhaust” ; Gratz, L.D., Bagley, S. T., Leddy, D. G., ; Johnson, J. H. ; Chiu C. ; Stommel P. ; *J. Hazard Mater*, **2000**, 74, 37-46

[Guibet, 1997] ; “Carburants et Moteurs – Technologies, Energie, Environnement”, Guibet, J.-C., Publication de l'Institut Français du Pétrole, 2d. Technip., 1997.

[Haefliger, 2000-a] ; “Laser Mass Spectrometric Analysis of Organic Aerosols. 1. Characterization of Emission Sources”, O.P. Haefliger, T.D. Bucheli, R. Zenobi, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2178-2183

[Haefliger, 2000-b] ; “Laser Mass Spectrometric Analysis of Organic Aerosols. 2. Elucidation of Urban Air Pollution Processes”, O.P. Haefliger, T.D. Bucheli, R. Zenobi, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2184-2189

[Hankin, 1997] ; “Laser Time-of-Flight Mass Spectrometry of PAH-Picrates Complexes”, Hankin, S. M. ; John, P. ; Smith, G. P., *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 2927-2930

[Hankin, 1999] ; “Laser Time-of-Flight Analysis of PAHs on Single Diesel Particulates”, S. M. Hankin, P. John, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 1100-1104

[Hori, 1998] ; “Fuel Composition Effects on SOF and PAH Exhaust Emissions from DI Diesel Engines”, Hori, S. ; Narusawa, K. ; *SAE Paper n°980507*, **1998**, 65-72

[IARC, 1983] ; IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data*, volume 32 of *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1983

[IARC, 1984-a] ; IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 2: Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes*, volume 33 of *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1984. 267

[IARC, 1984-b] ; IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 3: Industrial Exposures in Aluminum Production, Coal Gasification, Coke Production and Iron and Steel Founding*, volume 34 of *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1984

[IARC, 1985] ; IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4: Bitumens, Coaltars and Derived Products, Shale-oils and Soots*, volume 35 of *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1985

[IARC, 1987] ; IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42*, volume Supplement 7 of *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1987

[IFP, 2000] ; “Interactions between sulphur in fuel and after-treatment systems”, IFP, *ENV-Sulfur Review*, **2000**

[Ishiguro, 1997] ; “Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy : First Observation of Inner Core and Outer Shell” ,Ishiguro, T. ; Takatori, Y. ; Akihama, K. ; *Combustion and Flame*, **1997**, 108, 231-234

[Jakab, 1992] ; “Use of Physical Chemistry and in-Vivo Exposure to Investigate the Toxicity of Formaldehyde to Carbonaceous Particles in the Murine Lung”, Jakab, G. J. ; Risby, T. H. ; Hemenway, D. R., Health effect Institute, Research Report N°3, **1992**

- [Kalberer, 2002] ; “Picogram Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Aerosol Particles by Two-Step Laser Mass Spectrometry” M. Kalberer, B.D. Morrical, M. Sax, R. Zenobi, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 3492-3497
- [Karonis, 1998] ; “Correlations of Exhaust Emissions from a Diesel Engine with Diesel Fuel Properties”, Karonis, D. ; Lois, E. ; Stournas, S. ; Zannikos, F. ; *Energy & Fuels*, **1998**, 12, 230-238
- [Kaufmann, 1980] ; “Application of the Laser Microprobe Mass Analyser LAMMA in Aerosol Research”, Kaufmann, R. ; Wieser, P. ; Wurster, R., *Scan. Electron Microsc.*, **1980**, AMF, O’Hare, Chicago, USA, P. 607
- [Kawai, 1997] ; Kawai D., Mkilaha I.S.N., Osawa T., Naruse I, Ohtake K., *JSAE Review 18*, 241-245, **1997**
- [Kennedy, 2000] ; “Models of Soot Formation and Oxidation”, I. M. Kennedy, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1997**, 23, 95-132
- [Kidoguchi, 2000] “Effect of Fuel Cetane Number and Aromatics on Combustion Process and Emissions of a Direct-Injection Diesel Engine”, Kidoguchi, Y. ; Yang, C. ; Kato, R. ; Miwa, K. ; *JSAE Review 21*, **2000**, 469-475
- [Kittelson, 1988] ; “Characterization of Diesel Particles in the Atmosphere”, Kittelson D. B. et al., Coordinating Research Council, AP-2 Project Group, Final Report, **1988**
- [Kittelson, 1991] ; “Variability in Particle Emission Measurements in the Heavy Duty Transient Test”, Kittelson, D. B. ; Johnson, J. H. ; SAE Paper, n°910738, **1991**
- [Kittelson, 1998] ; “Engine and Nanoparticles : a Review”, Kittelson D.B., *J. Aerosol Sci.*, **1998**, 29, 575-588
- [Kittelson, 1999] ; “Review of Diesel Particulate Matter Sampling Methods” ; Kittelson, D. B. ; Arnold, M. ; Watts, W. F., *Final Report*, at the University of Minnesota Department of Mechanical Engineering Center for Diesel Research, for Environmental Protection Agency, **1999**
- [Krestinin, 2000] ; “Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis”, Krestinin, A. V., *Combust Flame*, **2000**, 121, 513-524)
- [Ladommatos, 1996] ; “Some Effects of Molecular Structure of Single Hydrocarbons on sooting tendency”, *Fuel*, **1996**, 75, 114-124
- [Ladommatos, 1997] ; “The Effect of Aromatic Hydrocarbons on Soot Formation in Laminar Diffusion Flames and in a Diesel Engine”, Ladommatos, N. et al., *J. Institute of Energy*, **1997**, 70, 84-9
- [Lykke, 1993] ; “Molecular Analysis by Ionization of Laser-Desorbed Neutral Species”, Lykke, K. R. ; Wurz, P. ; Parker, D. H. ; Pellin, M. J. ; *Applied Optics*, **1993**, 32, 857-866
- [Mahajan, 2001] ; “Comparison of microprobe two-step laser desorption/laser ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry studies of polycyclic aromatic

hydrocarbons in ancient terrestrial rocks”, Mahajan T.B., Plows F.I., Gillette J.S., R.N. Zare, G.A. Logan, *J. Am Soc. Mass Spectrom.*, vol. 12, 989-1001, 2001

[Mastral, 2000] ; “A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation”; Mastral, A. M. ; Callén, M. S., *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 3051-3057

[Mauney, 1984] ; “Laser Microprobe Mass Spectrometry of Environmental Soot Particles”; Mauney, T. ; Adams F. ; Sine M. R., *The Science of The Total Environment*, 1984, 36, 215-224

[McMurry, 2000] ; “A Review of Atmospheric Aerosol Measurements”, McMurry, P. H., *Atmospheric Environment*, 2000, 34, 1959-1999

[MECA, 1999] ; “The impact of Sulfur in Diesel Fuel on Catalyst Emission Control Technology”, Manufacturers of Emission Controls Association (MECA), 1999 – www.dieselnet.com

[Mogi, 1996] ; “The Reduction of Diesel Engine Particulate Emissions Using an Oxidation Catalyst – The Effect of High Oxidation Catalyst and Ultra-Low-Sulfur Fuel on Reduction of Diesel Engine Emission”, Mogi, H. ; Hosoya, M. ; Shimoda M., *JSAE Review 17*, 1996, 83-99

[Muller, 1985] ; “Ionization of Organic Crystals with a Tunable Dye Laser Connected to a LAMMA Instrument”, Muller, J.F. ; Krier, G. ; Verdun, F ; Lamboule, M. ; Muller, D. ; *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes*, 1985, 64, 127-138

[Niessen, 1989] ; “Ultrafine Particles as Trace Catchers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : The Photoelectric Aerosol Sensor as a Tool for in Situ Sorption and Desorption Studies”, Niessner, R. ; Wilbring, P. ; *Anal. Chem.*, 1989, 61, 708-714

[Noble, 2000] ; “Real-Time Single Particle Mass Spectrometry : a Historical Review of a Quarter Century of the Chemical Analysis of Aerosols”, Noble, C. A. ; Prather, K. A., *Mass Spectrometry Reviews*, 2000, 19, 248-274

[Palotàs, 1996] ; Palotàs, A. B. ; Rainey, L. C. ; Feldermann, C. J. ; Sarofim, A. F. ; Vander Sande, J. B., *Microsc. Res. Techn.*, 1996, 33, 266-278

[Plows, 2003] ; “Evidence that Polycyclic aromatic hydrocarbons in Two Carbonaceous Chondrites Predate Parent-Body Formation” ; Plows, F. L. ; Elsilá J. E., Zare R. N., Buseck P. R., *Geochim et Cosmochim Acta*, 2003, 67, 1429-1436

[Poitevin, 1992] ; “Significance of the Characterization of Individual Airborne particles”, Poitevin, E. ; Krier, G. ; Muller, J. F. ; Kaufmann, R. ; *Analisis*, 1992, 20, m36-m39

[Przybilla L., 2000] ; “MALDI-TOF Mass Spectrometry of Insoluble Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a New Method of Sample Preparation”, Przybilla L., Brand J-D., Yoshimura K., Rader H. J., Müllen K., *Anal. Chem.*, 2000, 72, 4591-4597

[PSA, 1999] ; Communiqué de Presse de PSA Peugeot Citroën du 15 avril 1999.

[Reilly, 1998] ; “Real-time characterization of the organic composition and size of individual diesel engine smoke particles”, P. T. A. Reilly, R. A. Gieray, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2672-2679

[Rhead, 1996] ; “Sources of Naphtalene in Diesel Exhaust Emissions”, Rhead, M. M. ; Pemberton, R. D., *Energy & Fuel*, **1996**, 10, 837-843

[Rhead, 2003] ; “The Source of Polycyclic Aromatic Compounds in Diesel Engine Emissions”, Rhead, M. M. ; Hardy, S. A. ; *Fuel*, **2003**, 82, 385-393

[Rockne, 2000] ; “Pore Structure of Soot Deposits from Several Combustion Sources”, Rockne, K. J. ; Taghon, G. L. ; Kosson, D. S. ; *Chemosphere*, **2000**, 41, 1125-1135

[Schmitt 1999] ; « Etude de l’Ablation/Ionisation Laser de Complexes Donneur-Accepteur d’Electrons Couplée à la Spectrométrie de Masse – Application à l’Analyse des HAP et de leurs Isologues Soufrés », Schmitt, C., Thèse de l’Université de Metz, **1999**

[Scherrer, 1981] ; “Light Absorption Cross Sections of Diesel Particles”, Scherrer, H. C. ; Kittelson D. B. ; *SAE Paper n°800181*, **1981**

[Shirnamé-Moré, 1995] ; “Genotoxicity of diesel emissions. Part I: Mutagenicity and other genetic effects. In Diesel Exhaust: A Critical Analysis of Emissions, Exposure, and Health Effects”, Lata Shirnamé-Moré, Health Effects Institute, Cambridge, MA, **1995**

[Schneider, 2002] ; “Cancer Risk Assessment for Oral Exposure to PAH Mixtures”, Schneider, K. ; Roller, M. ; Kalberlah, F. ; Schuhmacher-Wolz, U., *J. of Appl. Toxicol.*, **2002**, 22, 73-83

[Stanmore, 2001], “The Oxidation of Soot : a Review of Experiments, Mechanisms and Models”, Stanmore, B. R. ; Brilhac, J. F. ; Gilot, P., *Carbon*, **2001**, 39, 2247-2268

[Suess, 1999] ; “Mass Spectrometry of Aerosols”, Suess, D. T. ; Prather, K. A., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3007-3035

[Ueki, 1999] ; “Effect of difference of high pressure fuel injection systems on exhaust emissions from HDDI diesel engine”, Ueki, S. ; Miura A., *JSAE Review 20*, **1999**, 555-561

[Van Vaeck, 1985] ; “Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry” ; L. Van Vaeck, J. Claereboudt, J. de Waele, E. Esmans, R. Gijbels, *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 3944-2951

[Van Vaeck, 1994-a] ; “Organic and Inorganic Analysis with Laser Microprobe Mass Spectrometry. Part 1 : Instrumentation and Methodology”, Van Vaeck, L. ; Struyf, H. ; Van Roy, W. ; Adams, F., *Mass Spectrom. Rev.*, **1994**, 13, 189-208

[Van Vaeck, 1994-b] ; “Organic and Inorganic Analysis with Laser Microprobe Mass Spectrometry. Part 2 : Applications”, Van Vaeck, L. ; Struyf, H. ; Van Roy, W. ; Adams, F., *Mass Spectrom. Rev.*, **1994**, 13, 209-232

[Valh, 1998] ; “Diesel Engine Emissions Control”, Valh, D., School of Environmental Sciences, Student’s seminar, <http://www.p-g.si/public/dvseminar.html>

[Verdun, 1984] ; Verdun F., Muller J.F., *Colloque C2, supplément au n°2*, vol. 45, 1984

[Verdun, 1986] ; « *Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques in Situ et Etude de l'ionisation en Phase Solide avec Effets de Résonance par Effets de Résonance par Microsonde Laser LAMMA* », Verdun F., Thèse à l'Université de Metz, 1986

[Walters, 1988] ; "A Generator for the Production of Sulfuric Acid Coated Diesel Soot Aerosols", Walters, R. B. et al., *Atmos. Environ.*, 1988, 22, 17-23.

[Westerholm, 2001] ; "Comparison of Exhaust Emissions from Swedish Environmental Classified Diesel Fuel (MK1) and European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPFE) Reference Fuel : A Chemical and Biological Characterization, with Viewpoints on Cancer Risk", Westerholm, R. ; Christensen, A. ; Törnqvist, M. ; Ehrenberg, L. ; Rannug, U ; Sjögren, M. ; Rafter, J. ; Soontjens, C. ; Almén, J. ; Grägg K. ; *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 1748-1754

[WHO, 1998] ; "Selected heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons", World Health Organization (WHO), *Environmental Health Criteria 202*, 1998, Genève, Suisse

[WHO, 2000] ; "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)", World Health Organization Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines – Second Ed.* - Copenhagen, Danemark, 2000, Chap. 5.9

[Woods, 2001] ; "Quantitative detection of aromatic compounds in single aerosol particle mass spectrometry", E. Woods, G. D. Smith, Y. Dessiaterik, T. Baer, R. E. Miller, *Anal. Chem.*, 2001, 73, 2317-2322

[Wolff, 1986] ; "Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust", Wolff, R. ; Henderson, R. ; Snipes, M. ; Sun, J., Bond, J. ; Mitchell, C. ; Manderly, J. ; McClellan, R., Elsevier, Amsterdam, 1986, 199-211

[Xu, 1998] ; "FT-ICR Analysis of Urban Air Particulates : Problemes with SRM 1649" ; Xu, M. ; Kim, H. S. ; Guan, S. ; Marshall, A. G. ; Dougherty, *Chemosphere*, 1998, 36, 167-180

[Zenobi, 1989] ; Zenobi, R. ; Philipoz, J.-M. ; Buseck, P. R. ; Zare, R. N. ; *Science*, 1989, 246, 1026

[Zenobi, 1995] ; "In-Situ Analysis of Surfaces and Mixtures by Laser Desorption Mass Spectrometry", Zenobi, R., *Int. J. Mass Spectrom.*, 1995, 14, 51-77

[Zerda, 1999] ; "Surface Area, Pore Size Distribution and Microstructure of Combustion Engine Deposits", Zerda, T. W. ; Yuan, X. ; Moore, S. M. ; Leon y Leon, C. A., *Carbon*, 1999, 37, 1999-2009

[Zhan, 1995] ; "Application of Two-Step Laser Mass Spectrometry to the Chemical Analysis of Aerosol Particle Surfaces", Zhan, Q. ; Voumard, P. ; Zenobi, R., *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, 1995, 9, 119-127

[Zhan, 1997] ; “Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Kerogens using Two-Step Laser Mass Spectrometry”, Zhan, Q. ; Zenobi, R. ; Buseck, P. R. ; Teerman, S., *Energy & Fuels*, 1997, 11, 144-149

Chapitre II

Instrumentation

Chapitre II : Instrumentation

Deux analyseurs de masse ont plus particulièrement été utilisés au cours de cette étude sur les particules diesel : un spectromètre à temps de vol (ToF) et un spectromètre par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICR). Leurs principes vont être exposés successivement dans ce chapitre. Nous développerons quelques caractéristiques des couplages réalisés au sein du laboratoire entre ces analyseurs et l'ionisation laser en fin de chapitre. Nous décrivons également la technique de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse qui a permis de contrôler la pureté des solutions utilisées et développer un axe d'analyse des particules de suies (Chap. VI).

I. L'ANALYSEUR A TEMPS DE VOL (ToF)

Une description détaillée de l'historique et des caractéristiques du spectromètre de masse à temps de vol est donnée dans la récente revue de Mamyrin [Mamyrin, 2001].

Dans notre étude, le spectromètre de masse à temps de vol est couplé aux techniques de désorption/ionisation laser (LDI) et MALDI. Nous décrivons ici le principe de l'analyseur à temps de vol linéaire correspondant à la configuration la plus simple ainsi que quelques développements instrumentaux (réflectron, retard à l'extraction) [Schlag, 1994]. Puis nous donnerons brièvement quelques caractéristiques de l'instrument MALDI-ToF que nous avons utilisé.

I.1 Principe du ToF : le ToF linéaire simple

[Hoffmann, 1994]

Les ions générés suite à l'irradiation laser sont accélérés sous une tension d'extraction V sur la distance l puis traversent une zone libre de champ de longueur L dans laquelle ils conservent leur vitesse (Fig. 1).

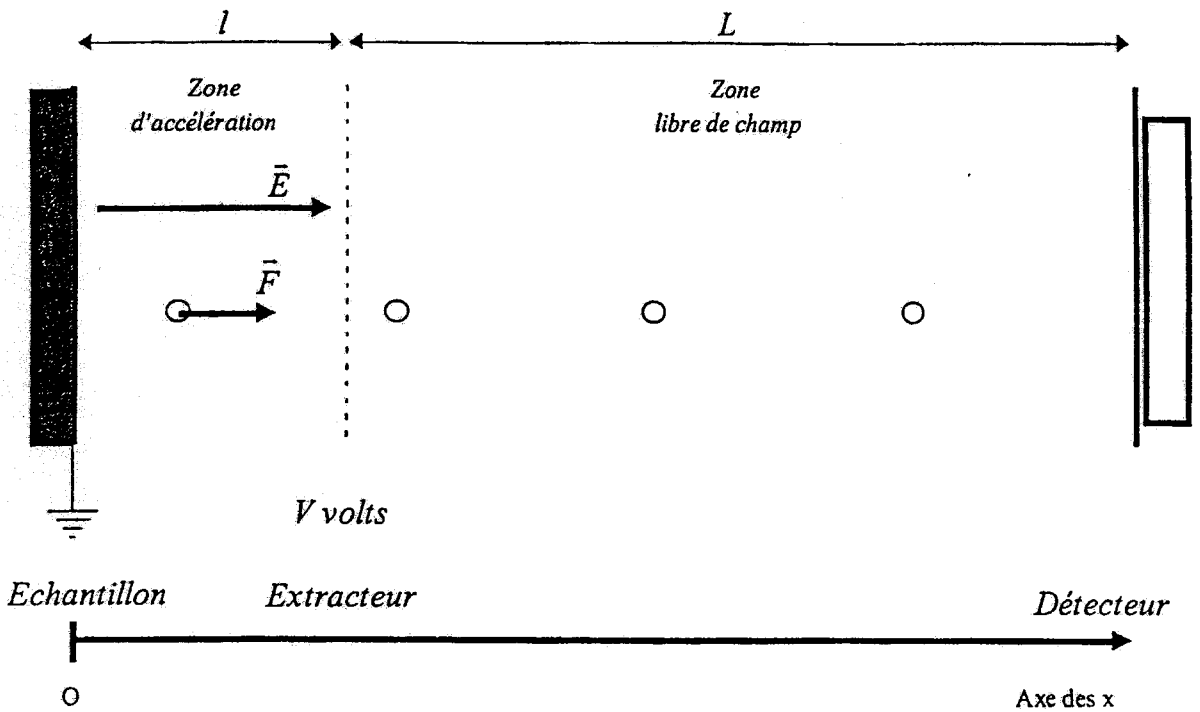


Figure 1 : Principe de l'analyseur à temps de vol linéaire

Dans l'espace d'accélération de longueur l , l'ion de charge z et de masse m est soumis au champ électrostatique uniforme \vec{E} . Une force électrostatique parallèle au champ d'extraction soumet l'ion à une accélération $\vec{\gamma}$ selon la loi fondamentale de la dynamique.

$$\vec{F} = m \cdot \vec{\gamma}$$

Soit :

$$\vec{\gamma} = \frac{z}{m} \cdot E$$

Par projection sur l'axe (O, \vec{i}) , axe principal du dispositif correspondant à l'axe de la trajectoire de l'ion :

$$\vec{\gamma} = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{z}{m} \cdot E$$

D'où l'expression de la vitesse de l'ion, vitesse uniformément accélérée :

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{z \cdot E}{m} t + v_0$$

Où v_0 est la vitesse initiale de l'ion à l'origine des temps.

On exprime alors la trajectoire de l'ion par l'équation de sa position sur l'axe (O, \vec{i}) :

$$x(t) = \frac{z.E}{2m} t^2 + v_0.t + x_0$$

En prenant pour origine des temps $t_0 = 0$ le moment où l'ion est formé sur la surface et en supposant que sa vitesse initiale est nulle ($v_0 = 0$).

$$x(t) = \frac{z.E}{2m} t^2 \quad \text{d'où avec } x(t) = l \quad t^2 = \frac{2.m.l}{z.E} \quad \text{soit : } t = \sqrt{\frac{2.m.l}{z.E}}$$

Pour parcourir la distance, c'est à dire pour atteindre l'extracteur, les ions mettent le temps t_{ext} donné par

$$t_{ext} = \sqrt{\frac{2.m.l}{z.E}}$$

Le champ électrostatique E est proportionnel à la différence de potentiel appliqué entre l'échantillon (mis à la masse) et la grille de l'extracteur portée à un potentiel V (en volts) :

$$E = \frac{V}{l}$$

$$\text{d'où : } t_{ext} = \sqrt{\frac{2.m.l^2}{z.V}} = l \cdot \sqrt{\frac{2.m}{z.V}}$$

La vitesse atteinte par les ions au niveau de la grille d'extraction est donnée par :

$$v_{ext} = \dot{x}(t_{ext}) = \frac{z.E}{m} \cdot t_{ext} = \frac{z.V}{m.l} \cdot l \cdot \sqrt{\frac{2.m}{z.V}}$$

après simplification :

$$v_{ext} = \sqrt{\frac{2.z.V}{m}}$$

A la sortie de la grille d'extraction, les ions entrent dans une zone libre de champ ($\vec{\gamma} = 0$). Ils conservent donc leur vitesse de vol $v_{vol} = v_{ext} = cste$. Il est donc possible de déterminer leur

temps de vol t_{vol} par la relation $v = \frac{L}{t_{vol}}$ où L est la longueur du tube de vol.

Soit :

$$t_{vol} = \frac{L}{v_{vol}} = \frac{L}{v_{ext}}$$

$$t_{vol} = L \sqrt{\frac{m}{2.z.V}}$$

Le potentiel d'extraction fournit donc une énergie cinétique E_c :

$$E_c = \frac{1}{2} . m . v^2 = z . V$$

Dans cette relation, v est la vitesse atteinte au niveau de la grille d'extraction. La relation entre le temps de vol total des ions est alors :

$$t = t_{ex} + t_{vol} = (2.l + L) . \sqrt{\frac{m}{z.V}}$$

Le temps de vol varie donc avec la racine carrée de la masse :

$$t = \alpha . \sqrt{\frac{m}{z}}$$

Le coefficient α de proportionnalité ne dépend que des paramètres géométriques et instrumentaux (l , L et V) et ne dépend pas de la nature de l'ion.

Correction de la distribution en énergie initiale des ions.

L'énergie initiale E_0 des ions peut être un obstacle à la séparation des ions de masses très proches. Le pouvoir de séparation des ions est mesuré par la résolution R définie par le rapport de la masse m par l'écart en masse élémentaire Δm

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Soit deux ions m_1 et m_2 de masses très proches et de temps de vol respectifs t_1 et t_2 . La résolution nécessaire à leur séparation est $R = m/\Delta m$ avec $m \approx m_1 \approx m_2$ et $\Delta m = m_2 - m_1$. La relation qui lie les temps de vol aux masses utilise les mêmes paramètres a et b :

$$m^1 = \left(t^1 - b \right)^2 \quad m^2 = \left(t^2 - b \right)^2$$

$$\text{D'où : } \frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2.\Delta T}$$

A l'aide de cette relation, il est possible d'apprécier l'importance des principaux facteurs temps :

- la durée de l'impulsion laser,
- la distribution énergétique initiale des ions,
- les bruits et fluctuations électroniques de l'analyseur.

I.2 Perfectionnement du TOF

I.2.1 Le réflectron

Les performances de l'analyseur à temps de vol (ToF) sont tributaires de la dispersion initiale des ions et des temps morts du détecteur et de l'électronique. Alors que ces derniers ne dépendent que de l'électronique et de la qualité du matériel, la dispersion énergétique des ions générés par l'ablation/ionisation laser peut être en partie compensée par l'utilisation d'un miroir électrostatique appelé aussi réflectron.

Il existe différentes géométries d'instruments équipés d'un réflectron. En effet, Alikanov et Mamyryin ont proposé un dispositif de réflexion des ions dans la direction d'un détecteur décalé par rapport à l'axe [Alikanov, 1957] [Mamyryin, 1973] (Fig. 2) alors que Le Beyec et al. ont proposé l'utilisation de réflectron dans l'axe, la détection nécessitant alors une galette annulaire de microcanaux [Della-Negra, 1984].

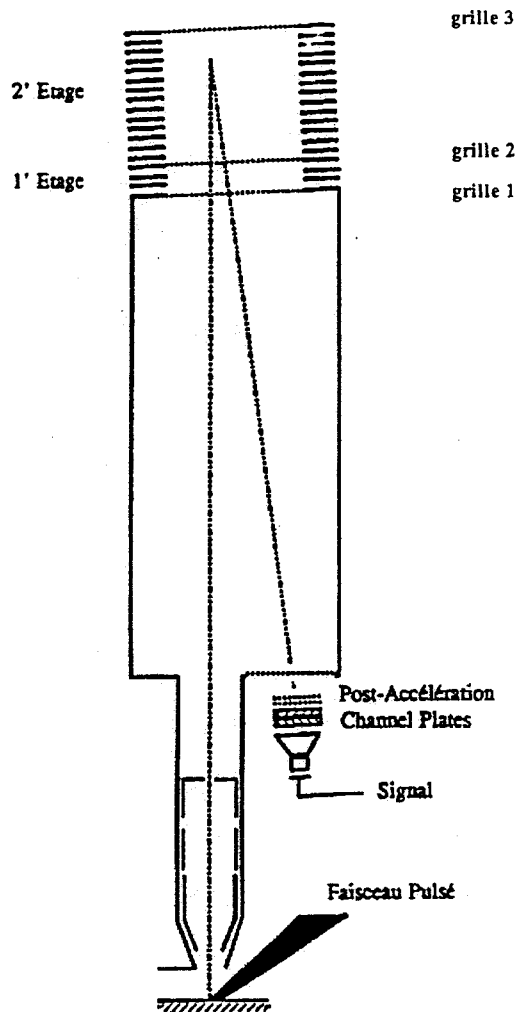


Figure 2 : Schéma d'un réflectron à deux étages

Le miroir électrostatique se compose d'une série de lentilles électrostatiques annulaires équidistantes permettant la création de champs électrostatiques progressifs entre trois grilles de grande transparence (Fig. 2). Ce type de réflecteur est appelé réflecteur à deux étages. Le réflecteur produit un premier champ électrostatique retardateur intense qui sert à décélérer sérieusement tous les ions (entre la grille 1 et la grille 2). Les ions possédant un excès d'énergie cinétique pénétreront plus profondément entre la grille 2 et 3 alors que les ions possédant un déficit d'énergie s'enfonceront moins loin dans le réflectron créant ainsi une différence de marche avant de les renvoyer vers le détecteur. Le potentiel de la grille intermédiaire (grille 2) est réglé de telle façon que la différence de marche fasse aboutir les ions au même instant sur le détecteur. De plus, le réflectron à deux étages permet d'augmenter la distance de décélération dans la zone d'inversion (entre grille 2 et grille 3) permettant ainsi

de limiter les effets de diffusion des ions à travers les grilles chargées ainsi que les inhomogénéités de champ dans le réflectron [Bergmann, 1989].

I.2.2 Le retard à l'extraction

Une évolution qui a permis également de limiter la dispersion énergétique des ions est d'effectuer un retard entre la production des ions et leur extraction comme l'ont observé Tabet et Cotter [Tabet, 1984]. Ce temps permet aux ions de migrer vers de nouvelles positions dans l'espace suivant leur vitesse initiale. La distribution des temps de vol jusqu'au détecteur est alors plus étroite que si les ions étaient extraits de leur point de formation [Ioanoviciu, 1994].

En pratique, le retard à l'extraction se réalise directement dans la source en plaçant une grille dans la zone d'extraction des ions. Cette grille est portée à un potentiel équivalent à celui appliqué au porte-échantillon (IS₁) pendant un temps T (Fig. 3). Ce dernier permet le refroidissement des ions formé par l'interaction laser/matière. Dans un deuxième temps, cette plaque est portée à un potentiel IS₂ proche de IS₁ mais intermédiaire à la tension d'accélération. Les ions subissent alors une première différence de potentiel dépendant de leur position et de leur vitesse entre le porte échantillon et la grille d'extraction. Ils traverseront alors la grille de retard à l'extraction pratiquement en même temps pour être accélérés suivant la tension IS₂ (la lentille d'extraction étant reliée à la masse). Le retard à l'extraction des ions entraîne alors une amélioration de la résolution.

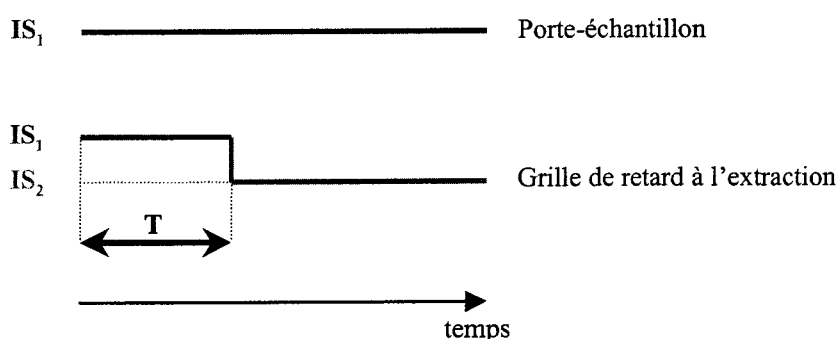


Figure 3 : Evolution des potentiels du porte-échantillon et de la grille de retard à l'extraction dans le temps

I.3 Le dispositif MALDI-ToF

L'instrument disponible au laboratoire est un spectromètre de masse à temps de vol (ReflexIV, Brucker, Wissembourg). Il est équipé d'un laser à azote, d'une région d'accélération à deux champs et d'un réflecteur électrostatique (Fig. 4 et 5).

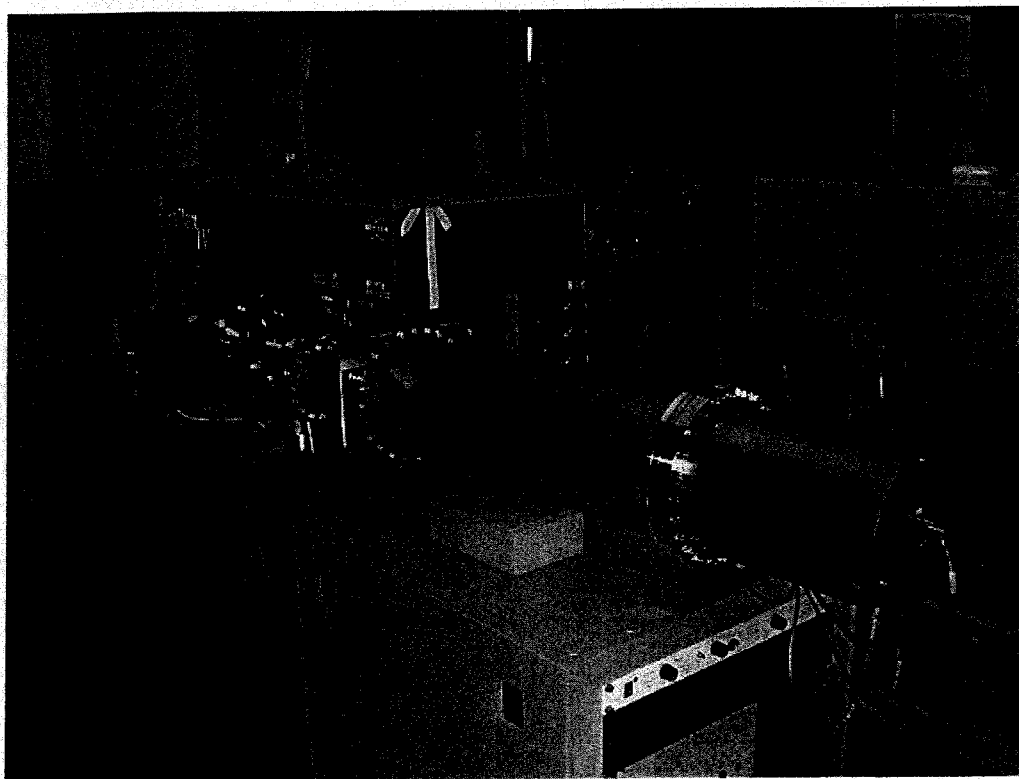


Figure 4 : Photo du MALDI-TOF Reflex IV (Bruker) au LSMCL

La source laser est un laser à azote N_2 délivrant une longueur d'onde $\lambda = 337$ nm (impulsions 3ns). La puissance laser est modulée grâce à un filtre neutre à densité variable. Le faisceau laser est filtré spatialement par deux iris, puis focalisé par deux lentilles de quartz (divergente et convergente respectivement) et un jeu de miroir sur le porte échantillon suivant un angle d'incidence de 45° .

Les ions générés sont accélérés par une différence de potentiel typiquement de 20 kV appliquée entre le support métallique (porte échantillon) et l'électrode portée à la masse. Le temps de retard à l'extraction, dont les valeurs varient entre 0 et 600 ns (par incrément de 200 ns), est choisi en fonction de la gamme de rapports m/z analysée. Deux modes de détection sont possibles. Le mode linéaire sur une distance de 1,80 m permet aux ions d'être détectés par conversion ion-électrons sur une galette de microcanaux. En mode réflecteur, le parcours des ions est de 3,00 m environ et ils sont également détectés sur une galette de microcanaux où chaque microcanal agit comme un multiplicateur d'électrons. Le signal en sortie du détecteur est digitalisé par un oscilloscope Lecroy (2 GHz, LSA 1014).

Entre le moment où les ions sont accélérés à la même énergie, et le moment où ils sont détectés, il est possible d'activer différentes options disponibles sur ce type d'appareil. Un dispositif permet de dévier les ions de rapport m/z inférieur à une valeur choisie par application de potentiel sur des plaques déflectrices. Cette option permet de réduire les effets

de saturation du détecteur induits par l'abondance d'espèces de basses masses telles que les ions caractéristiques des matrices utilisées en mode d'ionisation MALDI. Pour limiter cet effet, il est également possible de diminuer la tension appliquée au détecteur sur la plage des basses masses jusqu'à une valeur choisie. La précaution nécessaire à l'utilisation du mode déflecteur liée au temps de réponse de l'arrêt de la tension appliquée aux plaques déflectrices est de considérer un intervalle de masse (donc de temps) suffisant entre la masse choisie de fin d'application du déflecteur et les premières masses d'intérêt à l'analyse pour éviter les décalages observés sur cette plage de masses qui ne pourraient pas être pris en compte dans la calibration.

Une autre option permet d'effectuer des expériences FAST (Fragmentation Analysis and Structural ToF), plus communément appelé PSD (Post Source Decay). Ce mode d'analyse permet d'étudier les décompositions métastables d'un ensemble d'ions de rapport m/z donné dans la zone libre de champ avant le réflecteur électrostatique. D'un point de vue instrumental, une porte passante est appliquée à un déflecteur qui permet de ne laisser passer des ions que sur une petite plage de temps et donc de masse. Cette première étape permet de sélectionner les ions en fonction de leur rapport m/z . La deuxième étape consiste à créer un gradient de potentiel de plus en plus faible au réflecteur électrostatique de manière à dévier les ions métastables issus des ions sélectionnés sur la trajectoire du détecteur. En effet, les ions fils issus de la dissociation des ions parents par excès d'énergie interne ont la même vitesse que les ions parents, bien que modulée par le phénomène de dispersion lors de la dissociation, mais des masses forcément différentes et donc des énergies cinétiques différentes. L'interaction entre ces ions et le miroir électrostatique modifie la trajectoire des ions. Cette trajectoire correspond à la direction du détecteur pour les ions qui possèdent une gamme d'énergie cinétique proche correspondant à la gamme d'énergie potentielle du réflecteur. En modifiant le champ électrique du réflecteur, la gamme d'énergie cinétique des ions déviés sur la bonne trajectoire est également modifiée ce qui permet de détecter des ions sur une gamme importante d'énergie cinétique.

A chaque potentiel appliqué au réflecteur correspond un spectre en temps. Un programme permet de traiter ces différents spectres en les ajustant de manière à reconstituer un spectre de masse des ions fragments issus des ions parents sélectionnés.

Cette expérience de type MS/MS reste cependant limitée puisque la sélection des ions parents est assez peu précise notamment à cause de la dispersion. Cet inconvénient pousse à préférer l'utilisation d'un ToF/ToF pour des expériences MS/MS sur ce type de spectromètre de masse.

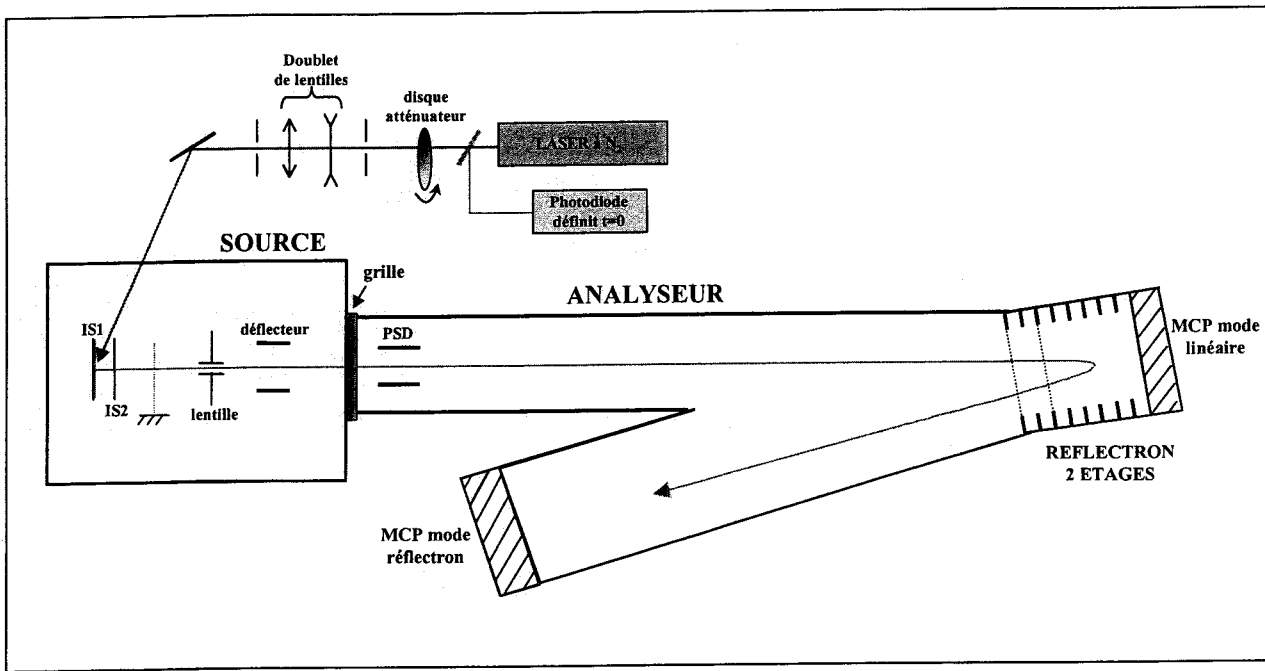


Figure 5 : Description schématique du MALDI-ToF Reflex IV

I.4 Performances et limitations du MALDI-ToF

Les performances de cet instrument sont les suivantes :

- Sa gamme d'analyse de rapport m/z est en théorie illimitée. En réalité, des problèmes liés aux systèmes de détection des ions lourds constitue un des principal facteur limitant. Il existe cependant des détecteurs assez sensibles pour induire un signal mesurable à partir d'un impact de faible énergie.
- Son haut facteur de transmission
- Une extraction rapide des ions formés (limite les réactions ions-molécules comme nous allons le voir au chapitre VI)
- Un spectre complet peut être obtenu à chaque cycle de mesure en à peu près 100 μs .
- La possibilité d'analyser des échantillons massifs solides
- Cet appareil avant tout dédié à l'étude de molécules de hautes masses moléculaires permet l'analyse de nombreux composés de hautes masses d'intérêt biologique. Ceci peut également être une limitation pour l'analyse de petites molécules comme les HAP.

Certaines limitations sont également inhérentes à cette technique :

- La résolution en masse est affectée par des limitations technologiques comme la résolution temporelle du détecteur et/ou de l'électronique de mesure du temps de vol qui effectue au mieux une mesure toutes les 0.5 ns
- La précision en masse donnée dans les spécifications de l'appareil est limitée à quelques dizaines de ppm par calibration interne.

II. L'ANALYSEUR FTICRMS

Le principe de la résonance cyclotronique des ions (ICR¹) a été décrit pour la première fois en 1930 par Ernest O. Lawrence, l'inventeur de l'accélérateur de particules (le cyclotron). Il exploite le fait que les particules chargées soumises à un champ magnétique puissent être accélérées par un champ électrique oscillant à leur fréquence cyclotronique.

En 1949, les travaux de Hipple, Sommer et Thomas ont permis l'utilisation de ce principe pour la spectrométrie de masse afin d'améliorer la sensibilité et la résolution de la mesure en masse.

En 1970, Mc Iver propose le modèle actuel d'une cellule d'analyse ICR, mais un grand pas a été franchi par l'introduction de la transformée de Fourier (FTMS) grâce aux travaux pionniers en 1974 de Comisarow et Marshall, désormais considérés comme co-inventeur de la FTICRMS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry). Cette avancée a permis l'analyse simultanée d'un grand nombre de fréquences [Comisarow, 1974].

Cette technique a connu depuis sa mise au point en 1974, un développement rapide et constant, plus de 300 instruments équipent désormais les laboratoires de recherche à travers le monde. La FTMS est un instrument analytique de grande précision en masse et de haute résolution qui en fait une technique de référence pour les mesures de masses exactes. A titre d'exemple, A. G. Marshall, actuellement directeur du programme ICR au National High Magnetic Field Laboratory dans l'Etat de la Floride, a montré des expériences en FTICRMS de résolution au moins 10000 fois plus élevée que celles obtenues pour des mesures réalisées par ToFMS, quadrupole ou piège à ions, qu'il s'agisse d'expériences de spectrométrie de masse simple ou en tandem (MS/MS). Dans le cadre de l'analyse de mélanges, ces caractéristiques permettent d'atteindre des résultats équivalents à ceux obtenus par une séparation chromatographique de plus de 1 milliard de plateau théoriques. Toute étape préalable est donc superflue et le temps d'analyse est par conséquent fortement réduit. Ces

avantages font que les domaines d'utilisation de cette technique sont nombreux et variés puisqu'ils s'étendent de l'analyse du protéome à celle des matériaux [Marshall, 1990] [Marshall, 1991] [Van Vaeck, 1994] [Guan, 1995] [Dienes, 1996] [Comisarow, 1996] en passant par l'étude de pétroles bruts, un champ d'étude encore actuellement en pleine expansion [Guan, 1996] [Rodgers, 1998] [Barrow, 2003] [Hughey, 2002] [Schaub, 2003].



Figure 6 : Photo de la microsonde laser FTMS 2000 au LSMCL

La microsonde laser FTICRMS dont nous disposons au laboratoire (Fig. 6) est un prototype unique, puisque l'instrument initial, le FTMS 2000 qui permettait de travailler en impact électronique a été modifié en microsonde à impact laser [Muller, 1986, 1988, 1989]. En particulier, ce couplage permet de combiner la sélectivité offerte par la technique d'ionisation laser et la sélectivité de la FTICRMS. Nous allons brièvement exposer les caractéristiques techniques de la FTICRMS [Marshall, 1990] ainsi que des caractéristiques de la microsonde laser FTICRMS [Masselon, 1997] [Aubriet, 1999].

¹ Ion Cyclotronic Resonance

II.1 Le principe de la FTMS

Le schéma d'une des deux cellules d'analyse de la microsonde laser FTMS 2000 est représenté sur la figure 7.

Le mouvement des ions dans la cellule est complexe, du fait de la présence du champ magnétique et du champ électrique. L'échantillon est placé dans une cellule centrée dans un champ magnétique très homogène de 3,04 T dans laquelle règne un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} pascals. Cette cellule peut se présenter sous différentes formes géométriques (cubique, cylindrique ou hyperbolique). La cellule cubique montée sur la microsonde laser FTMS de l'université de Metz, est constituée de six plaques en vis à vis :

- deux plaques de piégeage,
- deux plaques émettrices de radiofréquences,
- deux plaques réceptrices de signaux.

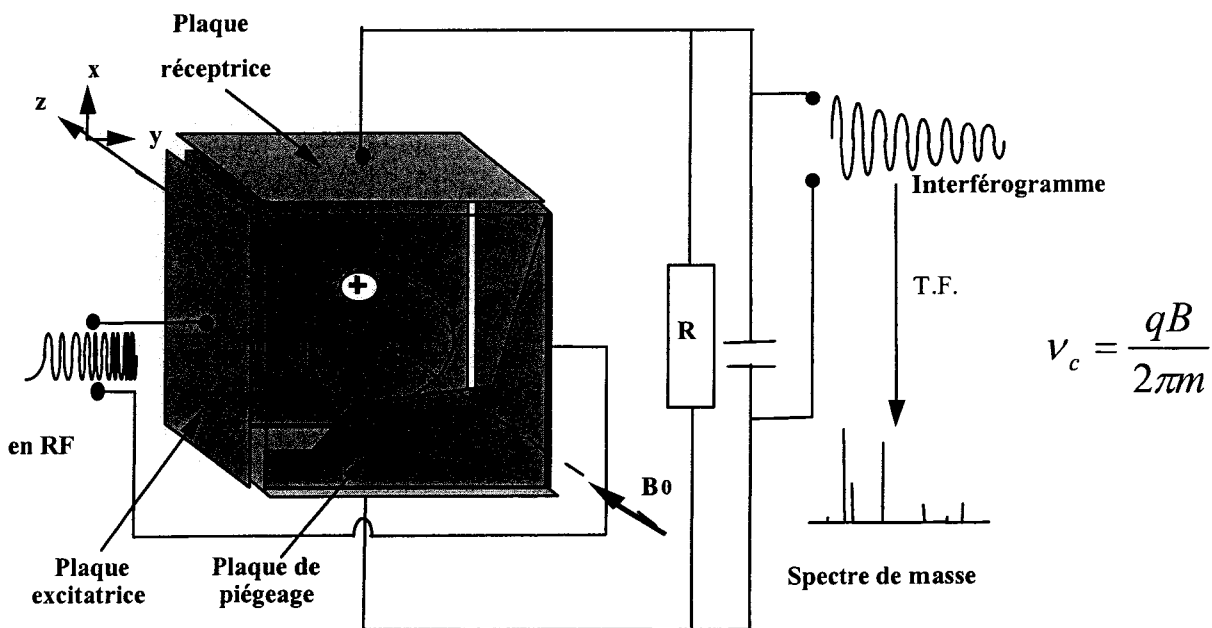


Figure 7 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse à résonance cyclotronique à transformée de Fourier

Les ions sont générés par impact laser sur la surface de l'échantillon. Ils sont focalisés au centre de la cellule et contraints d'adopter une orbite circulaire perpendiculaire au champ magnétique (mouvement cyclotronique) de faible rayon dans le plan xy . Afin de piéger les ions selon l'axe z , un puits de potentiel est établi à l'aide de deux électrodes de polarité appropriée (selon que l'on veuille détecter les ions positifs ou négatifs) placées

perpendiculairement à cet axe. La mesure des fréquences cyclotroniques s'effectue en deux étapes :

- excitation du mouvement cyclotronique,
- détection du mouvement cyclotronique.

II.2 Le mouvement cyclotronique des ions :

Une particule de charge q dans un champ magnétique (B_0) adopte un mouvement circulaire de période fixe dont le rayon dépend de sa vitesse initiale (v) sous l'action de la force de Lorentz (F) :

$$\vec{F} = q(\vec{v} \wedge \vec{B}_0) \text{ (Équation 1)}$$

L'accélération angulaire est définie par :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{(v_{xy})^2}{r} = r\omega^2 \text{ (Équation 2) avec } v_{xy} = r\omega = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$$

Le champ magnétique étant dirigé suivant l'axe z , la force de Lorentz est dans le plan xy , on peut définir d'après le principe fondamental de la dynamique la condition d'équilibre suivante:

$$m \frac{v_{xy}^2}{r} = q \cdot v_{xy} \cdot B_0 \text{ (Équation 3) avec } r \text{ le rayon de l'orbite}$$

La vitesse angulaire et la fréquence cyclotronique sont donc données par les relations suivantes :

$$\omega_c = \frac{q \cdot B_0}{m} \text{ (rad.s}^{-1}\text{) (Équation 4)}$$

$$\nu_c = \frac{q \cdot B_0}{2\pi \cdot m} \text{ (Hz) (Équation 5) avec } \omega_c = 2\pi\nu_c$$

Le rayon de giration r de l'ion est constant et a pour relation :

$$r = \frac{m}{q} \cdot \frac{v_{xy}}{B_0} \text{ (Équation 6) ou } r = \frac{\sqrt{2m \cdot E_c}}{q \cdot B_0} \text{ (Équation 7) avec } E_c = \frac{1}{2} m v_{xy}^2 \text{ l'énergie}$$

cinétique de l'ion.

D'après l'équation 5, chaque ion décrit un mouvement circulaire à une fréquence unique caractéristique de son rapport masse sur charge (m/z).

II.2.1 Le piégeage des ions par un champ électrique

Dans une cellule cubique, en appliquant un potentiel V_T sur les plaques de piégeage perpendiculaires au champ magnétique, les ions sont confinés le long de l'axe magnétique dans un puits de potentiel. En effet, dans la direction du champ magnétique, le potentiel V_T est parabolique avec un minimum au centre de la cellule [Marshall, 1994] (Fig. 8).

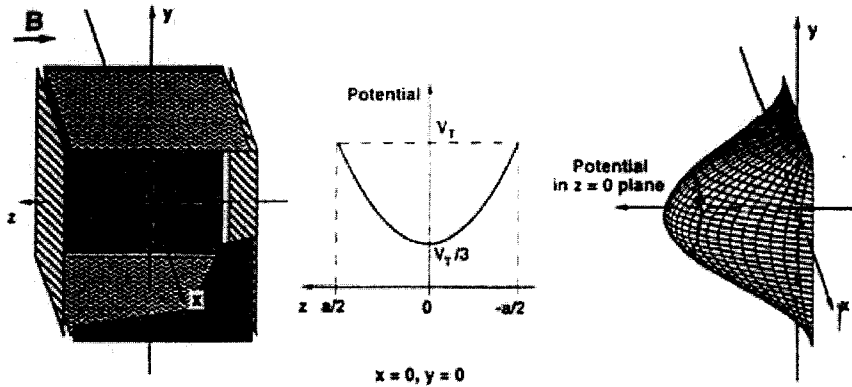


Figure 8: Potentiel de piégeage axial et radial dans une cellule cubique ICR. Le long de l'axe z du champ magnétique, le potentiel de piégeage est parabolique avec un minimum au centre de la cellule

D'après la loi de Gauss, le champ électrostatique induit par ces deux plaques présente non seulement une composante axiale (dans la direction de B_0) dirigée vers l'intérieur de la cellule mais également une composante radiale (perpendiculaire à l'axe vers l'extérieur de la cellule) (Fig. 9). Ce champ de piégeage peut alors être considéré comme un champ quadripolaire (proche du centre de la cellule dans le cas d'une cellule cubique).

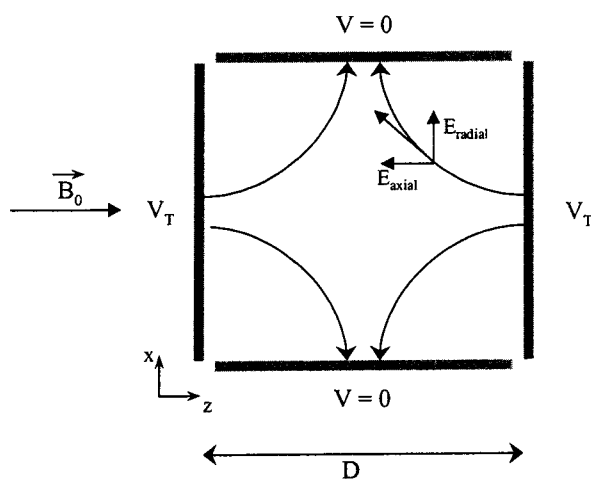


Figure 9 : Allure du champ électrique dû au potentiel de piégeage dans une cellule cubique (longueur d'arête D).

α) Pour une cellule cubique, la composante axiale du champ électrique $E(z)$ qui crée une force empêchant les ions de s'échapper le long du champ magnétique est donnée par la relation suivante :

$$E(z) = -\frac{dV(z)}{dz} = -\frac{4V_T}{D^2} \cdot z \text{ (Équation 8)}$$

- D la longueur de la cellule en mètre,
- z la distance entre le centre de la cellule ($z=0$) et l'ion suivant la direction de l'axe z ,
- V_T le potentiel de piégeage sur les plaques $\left(z = \pm \frac{D}{2} \right)$,
- $V(z)$ potentiel suivant l'axe z .

L'équation du mouvement sur l'axe z est alors :

$$q \cdot E(z) = -\frac{4V_T}{D^2} \cdot z \cdot q = m \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} \text{ (Équation 9)}$$

La présence des deux plaques au potentiel V_T induit un mouvement d'oscillation le long de l'axe de la cellule dont la pulsation et la fréquence sont :

$$\omega_z = \frac{2}{D} \sqrt{\frac{q \cdot V_T}{m}} \text{ (Équation 10)}$$

$$\nu_z = \frac{1}{\pi D} \sqrt{\frac{q \cdot V_T}{m}} \text{ (Équation 11)}$$

L'ion qui se trouve piégé entre les deux plaques va osciller suivant l'axe z à une fréquence ν_z .

β) La composante radiale du champ de piégeage crée une force qui s'oppose à la force de Lorentz réduisant ainsi la force effective du champ magnétique ce qui a pour conséquence de modifier le mouvement des ions dans la cellule.

En effet, d'une part on observe une fréquence cyclotronique différente de ν_c , appelée encore fréquence cyclotronique réduite ou efficace ν_+ , d'autre part, il apparaît un mouvement appelé magnétron qui est une lente précession à la fréquence ν_- de l'ion autour de l'axe z .

On peut calculer ces fréquences à partir de l'équation 3 en tenant compte du champ électrique radial (E_r), on obtient ainsi l'équation d'équilibre des forces :

$$\sum \vec{F} = q(\vec{E}_r + \vec{v} \wedge \vec{B}_0) = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \text{ (Équation 12)}$$

Ainsi, dans le plan radial (xy) :

$$m.\omega^2.r = q.B_0.\omega.r - \frac{q.E_r.r}{D} \quad (\text{Équation 13})$$

La résolution de cette équation mène à deux solutions correspondant aux pulsations du cyclotron réduit ω_+ et du magnétron ω_- respectivement :

$$\omega_+ = \frac{q.B_0 + \sqrt{q^2.B_0^2 - \frac{4m.q.E_r}{D}}}{2m} \quad (\text{Équation 14})$$

$$\omega_- = \frac{q.B_0 - \sqrt{q^2.B_0^2 - \frac{4m.q.E_r}{D}}}{2m} \quad (\text{Équation 15})$$

On obtient les fréquences correspondantes :

$$\nu_+ = \frac{q.B_0 + \sqrt{q^2.B_0^2 - \frac{4m.q.E_r}{D}}}{4\pi m} \quad (\text{Équation 16})$$

$$\nu_- = \frac{q.B_0 - \sqrt{q^2.B_0^2 - \frac{4m.q.E_r}{D}}}{4\pi m} \quad (\text{Équation 17})$$

La trajectoire des ions dans la cellule est en fait la combinaison des trois mouvements que nous venons de décrire (Fig. 10).

- oscillations de piégeage ν_z
- mouvement cyclotron réduit ν_+
- mouvement magnétron ν_-

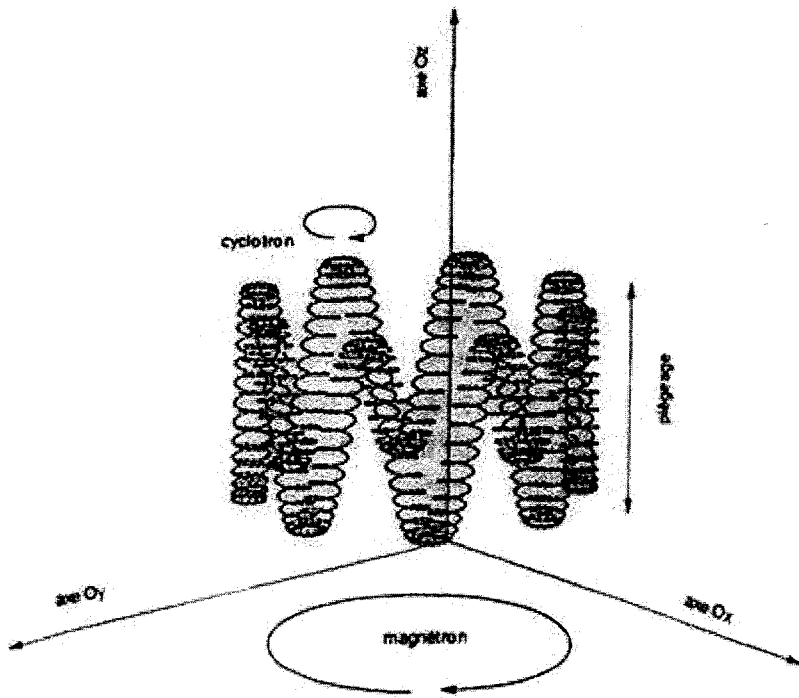


Figure 10 : Mouvements d'un ion dans une cellule FTMS

Les positions de l'ion dans le repère xyz (Fig. 10) sont données par les relations suivantes :

$$x = x_+ + x_- \text{ (Équation 18)}$$

$$\text{où } x_+ = \rho_+ \sin(\omega_+ t) \text{ (Équation 19) et } x_- = \rho_- \sin(\omega_- t) \text{ (Équation 20)}$$

$$y = y_+ + y_- \text{ (Équation 21)}$$

$$\text{où } y_+ = \rho_+ \cos(\omega_+ t) \text{ (Équation 22) et } y_- = \rho_- \cos(\omega_- t) \text{ (Équation 23)}$$

avec ρ_+ et ρ_- respectivement les rayons des mouvements cyclotron réduit et magnétron (Fig. 11).

$$z = z_{\max} \sin(\omega_z t) \text{ (Équation 24)}$$

et les composantes des vitesses sont données par :

$$\dot{x} = \dot{x}_+ + \dot{x}_- \text{ (Équation 25)}$$

$$\text{avec } \dot{x}_+ = \rho_+ \omega_+ \cos(\omega_+ t) \text{ (Équation 26) et } \dot{x}_- = \rho_- \omega_- \cos(\omega_- t) \text{ (Équation 27)}$$

$$\dot{y} = \dot{y}_+ + \dot{y}_- \text{ (Équation 28)}$$

avec $\dot{y}_+ = -\rho_+ \omega_+ \sin(\omega_+ t)$ (Équation 29) et $\dot{y}_- = -\rho_- \omega_- \sin(\omega_- t)$ (Équation 30)
 $\dot{z} = z_{\max} \omega_z \cos(\omega_z t)$ (Équation 31)

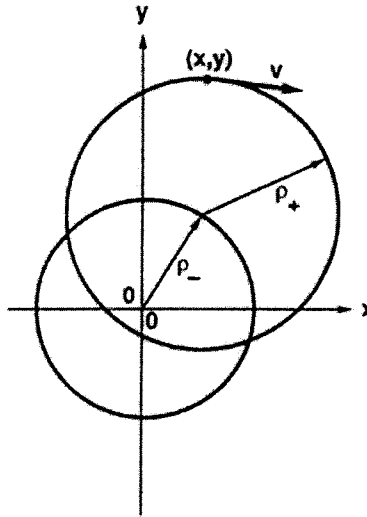


Figure 11 : Orbites du magnétron (petit rayon ρ_-) et du cyclotron (grand rayon ρ_+) dans le plan xy

II.2.2 L'excitation du mouvement cyclotronique

Lors d'une expérience par ablation/ionisation laser sur notre spectromètre de masse FTICR, le faisceau laser interagit avec l'échantillon et crée des espèces ioniques au sein même de la cellule. Ces ions sont alors soumis au champ magnétique et piégés dans le puits de potentiel électrique généré par application d'un potentiel aux plaques de piégeage (direction z).

Nous avons vu précédemment que les ions de même rapport m/z piégés ont un mouvement de précession à la même fréquence. Cependant, leur mouvement dans la cellule ne s'est pas amorcé au même instant. Ils possèdent donc des phases aléatoires, ce qui globalement ne permet pas d'induire un signal sur les plaques de détection perpendiculaires au plan xy . Pour pouvoir détecter la fréquence caractéristique de ces ions il est nécessaire de les rassembler en un paquet en cohérence de phase sur une même trajectoire. Pour cela, une excitation résonante est produite.

En pratique, il est possible d'effectuer un balayage très rapide de radiofréquences sur les plaques émettrices perpendiculaires aux plaques de piégeage (excitation CHIRP) [Marshall, 1990], [Wang, 1990]. Ce balayage en fréquence couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques kHz à quelques MHz pour un champ magnétique

de 3,04 teslas (correspondant à une gamme de masse allant de 17 à 5000 uma, bien qu'en réalité, nous n'avons pas étudié d'ions à des masses supérieures à 3500 uma). Lorsque la fréquence de l'impulsion est proche de la fréquence de précession de l'ion (excitation résonante), celui-ci absorbe l'énergie du champ appliqué, ce qui a pour effet d'augmenter son énergie cinétique (équation 32)

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = m.\omega_c^2.R^2 \text{ (Équation 32)}$$

Ceci se traduit, non pas par un accroissement de sa fréquence de précession mais par une augmentation de son rayon R de giration. Celui-ci est d'autant plus important que le temps d'excitation est long. Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR). Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, les ions vont alors se déplacer de l'axe central de la cellule vers une orbite haute proche des plaques de détection en un paquet d'ions en cohérence de phase, tout en conservant leur vitesse angulaire.

II.2.3 La détection du mouvement cyclotronique cohérent

Les ions, animés d'un mouvement circulaire cohérent après excitation possèdent une trajectoire qui les amènent au voisinage des plaques de détection, ce qui va permettre d'induire un courant image.

Les ions positifs, par exemple, approchant de façon alternative l'une de ces deux plaques, attirent les électrons, ce qui induit un courant alternatif appelé courant image transitoire dont la fréquence correspond à la fréquence cyclotronique (figure 12).

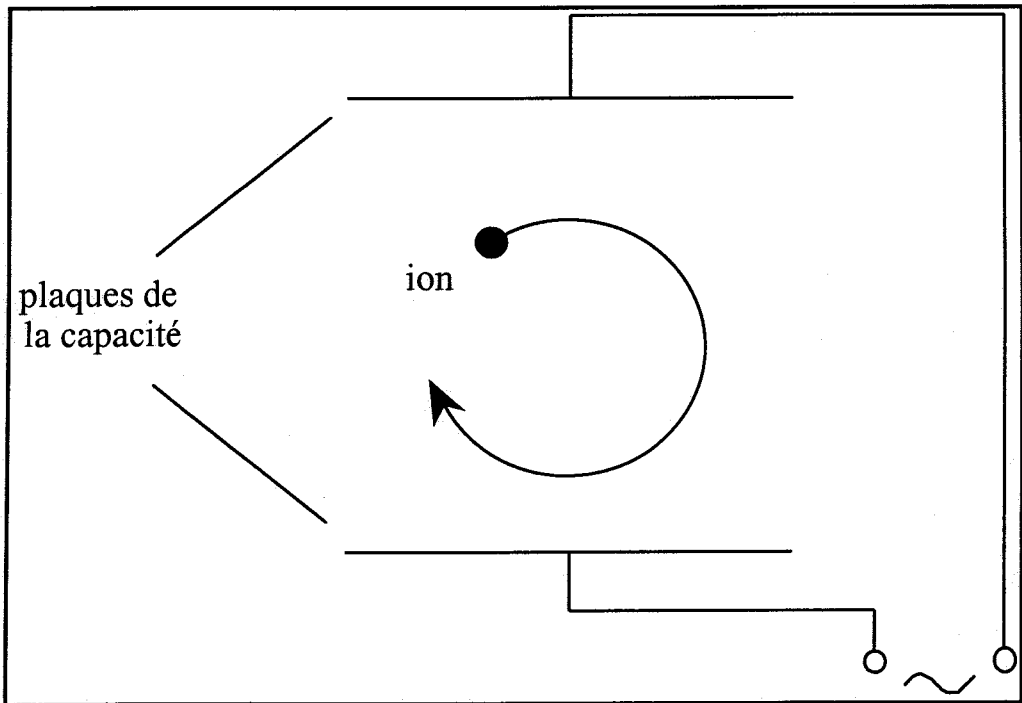


Figure 12: Principe de la détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous une forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif détecté au travers d'un circuit RLC est converti en tension alternative $V(t)$ selon l'équation 33.

$$V(t) = \frac{N \cdot q \cdot R}{d \cdot C} \cos(\omega_c t) \quad (\text{Équation 33})$$

N = nombre d'ions de masse m détectés

q = charge des ions (C)

R = rayon de l'orbite circulaire des ions (m)

d = distance séparant les deux plaques de la capacité (m)

C = valeur de la capacité

ω_c = vitesse angulaire des ions ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

t = temps de mesure (s)

Pour chaque groupe d'ions de masse m donné, une tension alternative $V_m(t)$ est induite. Un signal composite, résultant de la superposition de toutes les tensions images $V_m(t)$ est ainsi obtenu, et correspond à un interférogramme aussi appelé transient. Cette tension en fonction du temps a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m(t)$$

Le signal obtenu subit un certain nombre de traitements mathématiques :

- apodization, typiquement par la fonction Blackman-Harris trois termes (qui a pour rôle de lisser le signal pour éviter les fréquences parasites qui interviennent lors d'une cassure de l'interférogramme et qui ont pour effet de générer dans le domaine des fréquences des ondulations de la ligne de base autour des pics de masse),
- remplissage de la mémoire par des zéros (zero filling). Cet artifice permet d'obtenir plus d'informations à partir d'un interférogramme donné. En effet, la transformée de Fourier génère des fréquences positives et négatives. Le nombre de points du spectre réel dans le domaine des fréquences est donc la moitié du nombre de points détectés. En ajoutant en mémoire à la suite du signal détecté un certain nombre de fois autant de zéros qu'il y a de points de mesure, il y a une augmentation artificielle du nombre de points du spectre dans le domaine des fréquences. Ce traitement mathématique a pour effet d'augmenter la précision en masse car plus un pic est constitué de points, meilleure sera la détermination de son maximum [Comisarow, 1979],
- application de l'algorithme FFT (Fast Fourier Transform) (cf. ci-dessous),
- correction de phase (pour corriger la symétrie des pics de masse).

L'opération de transformée de Fourier permet de convertir le signal $V(t)$ appartenant au domaine du temps en un signal appartenant au domaine des fréquences. Chaque fréquence est ensuite associée à une masse par calibration. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée l'intensité du signal et en abscisse le rapport masse sur charge des ions détectés.

Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. Il permet une résolution en masse de 1000 à 10000 environ dans notre cas (3,04 T, porte-échantillon dans la cellule source), selon la plage de masse considérée.

Pour augmenter considérablement cette résolution, il faut utiliser le mode hétérodyne : l'analyse s'effectue alors sur une plage réduite de masse. Grâce à l'addition et à la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée, et après un filtrage adéquat et une transformée de Fourier, on obtient des résolutions en masse allant de 10^4 à 10^6 [Marshall, 1990].

II.3 Le dispositif expérimental

La microsonde laser FTMS dont nous disposons au laboratoire est un prototype conçu et réalisé à l'Université de Metz en liaison avec la société NICOLET (désormais Thermoelectron) à partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule. Outre l'aimant cryogénique, l'électronique et l'ordinateur de traitement du signal d'origine, ce prototype comporte les éléments originaux suivants (figure 13) :

- une platine optique ;
- une optique de focalisation et de visualisation ;
- une double cellule modifiée ;
- des micromanipulateurs motorisés en x, y et z insensibles au champ magnétique.

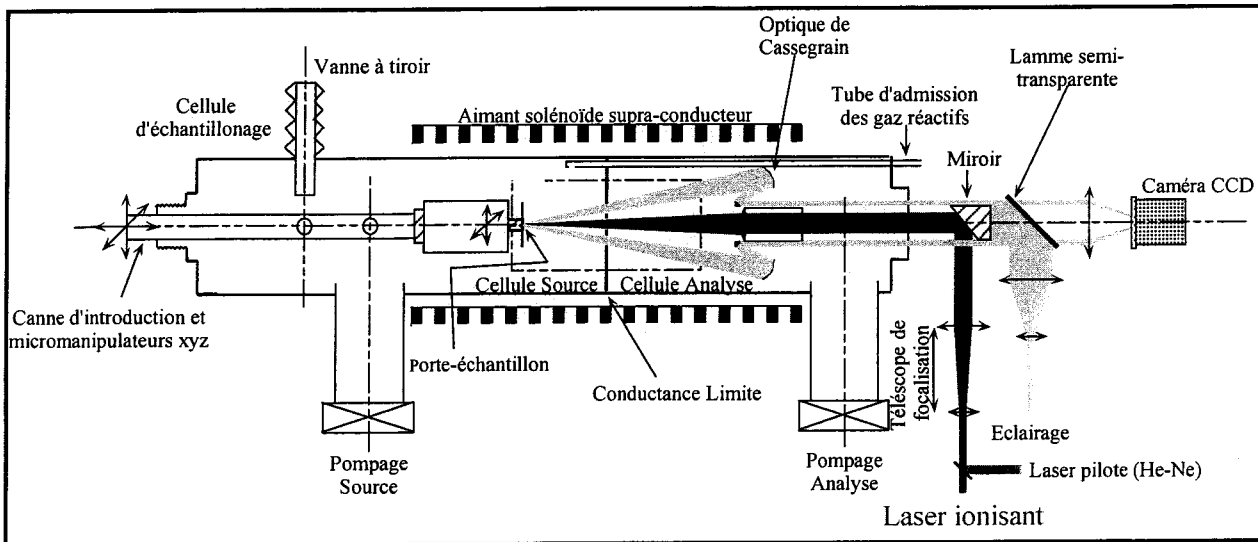


Figure 13 : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL adaptée de [Muller, 1988] [Muller, 1986]

Nous allons détailler brièvement ces différents éléments.

II.3.1 Le champ magnétique

La double cellule « source-analyse » est placée dans une enceinte sous vide (10^{-6} - 10^{-7} Pa). L'ensemble est situé dans le champ magnétique d'un aimant supraconducteur. Le bobinage en alliage Niobium Titane de l'aimant est maintenu à 4 K par deux enceintes cryogéniques, la première contenant de l'hélium liquide, et l'autre de l'azote liquide. Ceci permet d'obtenir un champ magnétique uniforme puisqu'il ne dépend pas des variations du secteur et ne possède pas de résistance, donc pas de pertes, et homogène sur une région

proche du centre de la bobine, où sont placées les cellules. Dans notre cas, la valeur du champ est de 3,04 Teslas.

II.3.2 La cellule

Notre cellule est constituée de deux parties : une cellule source et une cellule analyse (figure 14) de géométrie cubique. Elles sont séparées par une plaque appelée « conductance limite » qui permet de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques (laser et visualisation de l'échantillon). Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage.

La pression côté source est obligatoirement plus élevée puisqu'elle communique directement avec la chambre d'échantillonnage, le volume à pomper est donc plus important.

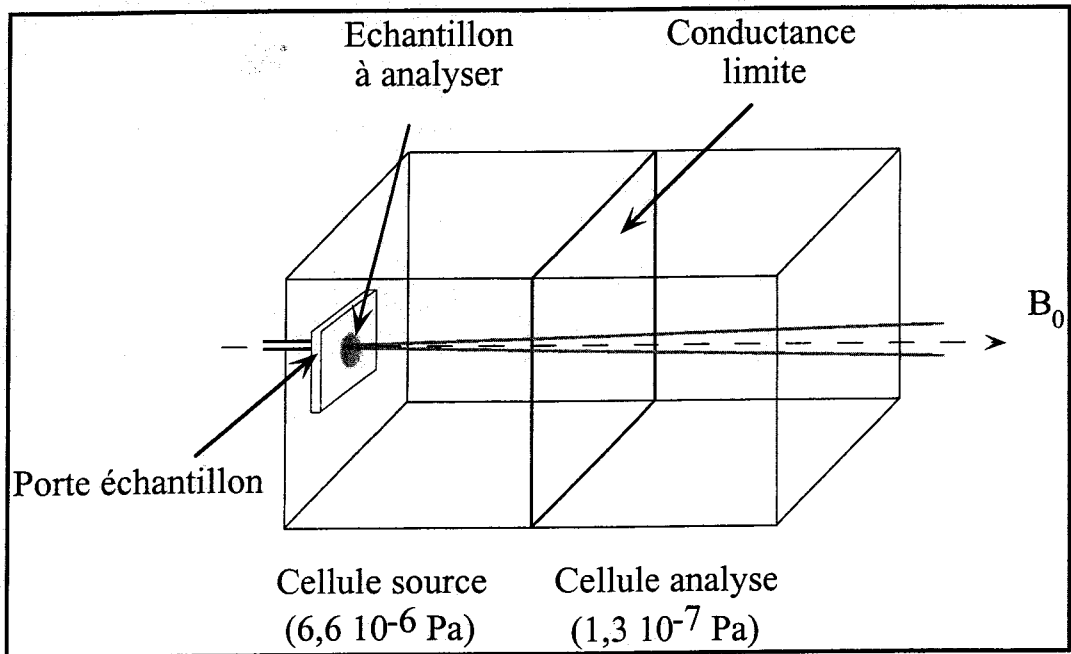


Figure 14 : Schéma de principe de la double cellule FTMS

La cellule est en réalité un parallélépipède rectangle délimité par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres. Chaque paire a une fonction particulière :

- piégeage des ions, par application d'un potentiel,
- excitation des ions par transmission d'une radiofréquence,
- réception des courants images.

Lors de nos expériences, nous avons travaillé uniquement dans la cellule source pour d'une part limiter la perte de sensibilité lors du passage des ions de la cellule source à la cellule

d'analyse et d'autre part, parce que les lignes de champ magnétique sont moins homogènes dans la cellule d'analyse.

II.4 La séquence expérimentale

L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon qui présente différentes configurations suivant le type d'échantillon à analyser. Le porte-échantillon est ensuite placé à la verticale sur la canne d'introduction dans la cellule d'échantillonnage. Avant l'ouverture de la vanne de communication entre l'enceinte d'analyse (de 10^{-4} à 10^{-6} Pa suivant les échantillons) et la chambre d'échantillonnage (mise à la pression atmosphérique), un vide secondaire est atteint grâce à une pompe turbomoléculaire. L'échantillon est ensuite introduit dans la cellule source par déplacement manuel de la canne d'introduction. A partir de ce moment, une analyse FTICRMS peut débuter.

Une séquence d'analyse FTICRMS est constituée d'une succession d'événements qui gouvernent l'ensemble des processus qui se succèdent entre la formation des ions et leur détection (Fig. 15). Les données qui suivent résultent de l'optimisation des paramètres de séquences permettant d'obtenir un signal exploitable sur les espèces ionisées d'intérêt par désorption/ionisation laser de particules diesel.

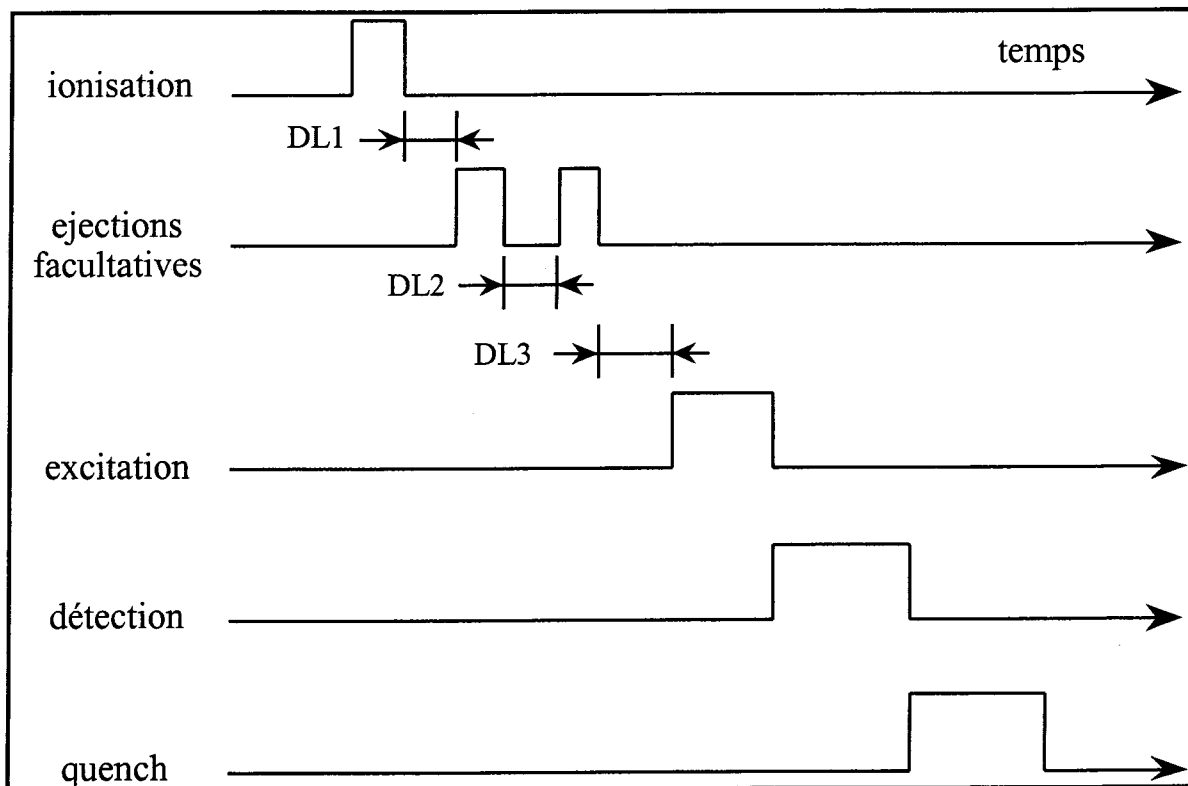


Figure 15 : Séquence d'analyse par microsonde laser FTICRMS

Dans un premier temps, la cellule source est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel de 10 V, de signe opposé aux ions analysés, sur les plaques de piégeage (Quenching). Dans un second temps, les ions sont formés par l'irradiation laser de l'échantillon au sein même de la cellule source. Ils sont confinés dans celle-ci par application d'un potentiel de piégeage typiquement de + 0,25 à + 2,5V pour une détection des ions positifs et de - 0,5 à - 4V pour une détection des ions négatifs. De toute évidence, on tend à diminuer cette valeur du champ électrique de piégeage des ions pour limiter le mouvement magnétron et mesurer la fréquence cyclotronique réduite la plus proche possible de la fréquence cyclotronique pure. Dans les meilleures conditions de l'appareil, ce potentiel de piégeage a pu être diminué à 0,25 V. En règle général, un potentiel de 0.75 V suffit pour associer à une bonne sensibilité, une bonne résolution.

Le temps d'ionisation dans notre cas est de 2 millisecondes et le délai 1 (DL1 sur la figure 15) est égal à zéro. Le temps d'ionisation peut-être diminué jusqu'à une valeur limite qui correspond au temps nécessaire à l'envoi du signal de déclenchement du laser et à la production du tir laser (génération de l'effet laser et ouverture de la cellule de Pockels soit 0,2 ms environ). Durant ce premier délai, des réactions ions-molécules sont susceptibles d'intervenir et d'entraîner plusieurs effets : thermalisation des ions, formation d'adduits, fragmentations. Nous verrons dans le chapitre VI que ce temps de 2 ms est nécessaire à l'obtention d'une empreinte reproductible. Certains auteurs choisissent un délai de 10 ms pour retrouver les conditions de pressions avant le tir laser [Greenwood, 1990].

Des éjections d'ions sont possibles mais nous n'en avons pas eu l'utilité pour l'analyse de particules en mode de désorption/ionisation laser, étant donnée la non-saturation de l'interférogramme.

Au niveau de l'excitation CHIRP utilisée, en mode positif, après avoir vérifié que nous ne détectons pas d'ions en dessous de m/z 100 dans les conditions d'analyse de la surface des particules, nous avons pris une gamme de masse sur charge allant de 93 à 1500. La vitesse de balayage des fréquences est de 1500Hz/ μ s avec une atténuation en excitation égale à zéro. Enfin pour la détection, la fréquence d'échantillonnage (rapport au temps de détection) est de 1000 kHz avec une atténuation de 2 dB et un filtre de fréquence de 600 kHz.

Initialement, les expériences FTMS étaient réalisées avec une impulsion de radiofréquence rectangulaire. L'amplitude de l'excitation n'était alors pas constante sur l'ensemble de la gamme de fréquence, notamment dans le domaine des hautes fréquences (relatives aux basses masses).

De plus, la couverture d'une large gamme de masse nécessite une impulsion très courte d'une amplitude très forte, et l'excitation n'est pas sélective. Il peut être utile de changer la forme de la fonction d'excitation, mais la plupart des utilisateurs ont, jusqu'à récemment, préféré l'excitation par balayage de fréquence (Sweep) pour son effet plus uniforme et sélectif.

En 1985, Marshall *et al.* ont introduit une nouvelle forme d'onde d'excitation plus générale basée sur la transformée de Fourier inverse d'une forme d'onde prédéfinie appelée SWIFT [Marshall, 1990].

L'excitation SWIFT permet une excitation optimale, avec une très haute sélectivité en masse sur une large gamme, la forme d'onde étant générée avec précision par conversion analogique-digitale de 12 bits par mot.

L'excitation SWIFT peut être utilisée pour élargir la gamme dynamique du FTMS par éjection sélective d'ions abondants de rapport masse sur charge différent ou encore par éjection hautement sélective pour les expériences de spectrométrie de masse en tandem. L'amélioration majeure de l'excitation SWIFT est l'utilisation de la modulation de phase quadratique qui permet de réduire l'amplitude de la forme d'onde d'excitation temporelle.

II.5 L'interface laser

Différents types de lasers sont couplés au laboratoire sur la microsonde FTMS 2000 :

- des lasers ionisants : ils seront décrits dans la partie 3 de ce chapitre
- un laser pilote He-Ne pour aligner les lasers de puissance sur la zone d'échantillon à analyser.

Dans la configuration de notre appareil, le laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (le diamètre minimum au plan focal n'est que de quelques micromètres). Il fonctionne en mode impulsionnel (la durée de l'impulsion laser est de 23 ns pour le laser excimère ArF, 34 ns pour le laser excimère KrF et de 4,3 ns pour les lasers Nd-YAG et à colorant). L'irradiance peut être adaptée entre 10^5 W.cm⁻² et 10^{10} W.cm⁻² par l'intermédiaire de l'ajustement d'un télescope. Cette valeur d'irradiance est contrôlée avant chaque expérience par mesure de l'énergie à l'entrée du spectromètre de masse et calculée au niveau de l'échantillon par l'utilisation d'abaques (prenant en compte l'absorption des composants optique varie en fonction des longueurs d'onde utilisées).

II.6 La visualisation et le déplacement de l'échantillon

La visualisation de l'échantillon est réalisée par l'intermédiaire d'une optique de Cassegrain, d'un télescope, d'une caméra CCD, d'un moniteur noir et blanc et d'un dispositif d'éclairage. Un grossissement de 300 fois est atteint.

La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale égale à 120 mm. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par des micromanipulateurs motorisés dans les trois directions de l'espace et pilotés par un ordinateur de type PC. Les déplacements en x et y ont un débattement de plus ou moins 6 mm avec un pas de 5 μm .

II.7 Les performances et limitations de la microsonde laser FTMS

II.7.1 Les performances de la microsonde FTMS 2000

Les performances des spectromètres de masse FTICR sont nombreuses, il s'agit en particulier de :

- la très haute résolution : en mode hétérodyne une résolution supérieure à 1.000.000 peut être atteinte, ce qui permet la séparation d'ions isobariques. Grâce à cette caractéristique, l'équipe de Marshall a pu détecter un grand nombre de composés directement dans des bruts de pétroles [Guan, 1996], [Rodgers, 1998], [Hughey, 2002], [Schaub, 2003]
- la possibilité d'obtenir un spectre de masse à partir d'une seule mesure,
- la FTMS est une technique parfaitement adaptée pour étudier des réactions ion-molécule mais également pour isoler un type d'ions et étudier sa fragmentation par CID, procédure utile à la détermination structurale des ions au travers notamment d'expériences de $(\text{MS})^n$.

Le couplage laser assure également l'analyse d'échantillons massifs solides et d'espèces présentes à l'état de trace.

II.7.2 Limitations de la microsonde FTMS 2000

Certaines limitations ou contraintes sont cependant inhérentes à l'emploi de la spectrométrie de masse FTICR :

- l'analyse FTMS demande la maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions
- la maintenance de l'aimant supraconducteur à 4K nécessite l'utilisation de fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) onéreux (surtout l'hélium liquide)
- les produits présentant une tension de vapeur trop faible se vaporisent dans l'enceinte du spectromètre sous ultravide (10^{-4} Pa). C'est un problème qui sera développé plus loin dans ce mémoire car il concerne directement tout au moins en partie des HAP étudiés.
- la très forte abondance de certains ions, entraînent dans de nombreux cas la présence d'harmoniques en fréquence, ce qui conduit à l'apparition de signaux à des masses correspondant à des fractions entières du pic de base. On ne peut alors distinguer facilement ces signaux de ceux relatifs aux espèces polychargées. L'apparition d'effets de charge d'espace est également observée lorsque trop d'ions sont piégés.

Plus particulièrement, suivant la configuration de notre instrument,

- l'échantillon est présent dans la cellule source. Ceci présente l'avantage d'apporter un gain important en sensibilité puisqu'il n'y a pas de transfert des ions d'une source externe vers le spectromètre de masse. Cependant, cette source interne d'ion, du fait de la présence du porte-échantillon au sein de la cellule, perturbe les lignes du champ quadripolaire de piégeage, ce qui a pour effet de déstabiliser les trajectoire des ions dans la cellule entraînant une perte de résolution. Cet effet est d'autant plus marqué qu'une des plaque de piégeage est solidaire du porte-échantillon et en constant mouvement pendant une expérience par LDI/MS qui nécessite l'accumulation de spectres réalisés à différents endroits de l'échantillon.
- la désorption/ionisation laser génère une population d'ions présentant une large distribution en énergie cinétique. Les ions entament donc leurs mouvement à des endroits différents de la cellule et ne sont donc pas bien centrés. Malgré l'excitation dipolaire, le paquet d'ions ne présente pas une cohérence parfaite dans leur mouvement ce qui induit une baisse de résolution. Pour contrer cet effet, Marshall et al. ont proposé d'axialiser les

ions avant de les exciter pour leur détection. Cette axialisation se fait par application simultanée d'une excitation quadripolaire et l'introduction d'un gaz tampon de manière à « refroidir » les ions pour les rassembler au centre de la cellule. Cette méthode appliquée sur une double cellule a permis d'effectuer l'axialisation des ions dans la première cellule et de les détecter dans une seconde. Cette méthode a également été appliquée à un appareil à simple cellule. Dans ce cas, le passage de l'axialisation à la détection des ions nécessite l'utilisation de commutateurs qui induisent des perturbations des signaux.

III. LES LASERS

III.1 Généralités

Prenant pour base, les travaux fondamentaux de Einstein, Brossel et Kastler ont mis au point en 1950, un dispositif de pompage optique, élément nécessaire à l'obtention de l'inversion de population entre deux niveaux d'un milieu actif, condition *sine qua non* à l'émission d'un rayonnement laser. Les progrès réalisés sur les lasers de puissance ainsi que la multiplication des longueurs d'onde accessibles ont favorisé l'emploi de ces nouveaux équipements dans de nombreuses techniques.

Qu'il s'agisse des domaines de la médecine ou de la chimie physique, l'utilisation du rayonnement laser conduit à une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité. L'importance qu'a désormais le rayonnement laser en recherche, en médecine ou dans l'industrie dépend de ses propriétés, liées en grande partie aux caractéristiques de l'émission stimulée et en particulier à :

Sa cohérence : les propriétés de l'émission stimulée et la présence d'une cavité résonante ont pour conséquence l'identité de phase et de longueur d'onde des photons émis. On parle ainsi de cohérence spatiale et temporelle.

Sa directivité : une propriété fondamentale du rayonnement laser et sa faible divergence permettant en particulier l'utilisation de fibres optiques. Sa directivité n'est limitée que par la diffraction due à la taille du faisceau.

Sa monochromaticité : les lasers sont capables de donner des couleurs très pures, ce qui leur confèrent une importante sélectivité.

Sa puissance : les lasers peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils fonctionnent en régime continu ou impulsionnel. Si les premiers ne délivrent que des puissances de l'ordre du milliwatt (laser He-Ne, diodes semi-conductrices) voire de la dizaine de kilowatts pour les lasers industriels à CO₂, les seconds peuvent délivrer des puissances supérieures au gigawatt.

Son accordabilité en fréquence : l'introduction de lasers à colorant et plus récemment de lasers solides accordables en fréquence (OPO) permet désormais de balayer l'ensemble du domaine spectral compris entre l'ultraviolet et le rayonnement infrarouge, ce qui permet d'accroître la sélectivité de ces sources, notamment dans le cadre de l'ionisation résonante.

III.2 Les lasers utilisés

Au laboratoire, différentes sources laser, donc différentes longueurs d'onde, peuvent être couplées aux spectromètres de masse.

➤ Laser excimère :

Ce laser peut être rempli de différents mélanges de gaz suivant la longueur d'onde à atteindre. Une intense décharge dans un mélange Argon-Fluor permet de générer une impulsion laser de 23 ns à 193 nm à partir des espèces excimères ArF formées ou, dans un mélange Krypton-Fluor de générer une impulsion laser de 34 ns à 248 nm à partir des espèces excimères KrF.

➤ Laser Nd:YAG

C'est un laser solide très répandu aujourd'hui dont le milieu actif est constitué d'ions néodymes Nd³⁺ dans un grenat d'oxyde d'Yttrium et d'Aluminium. Le pompage est assuré par des lampes flash qui entourent le milieu actif. Il émet suivant sa fréquence fondamentale à 1064 nm. Il est également possible de la doubler, tripler et quadrupler à 532, 355 et 266 nm respectivement grâce à un jeu de cristaux possédants des propriétés non-linéaires (cristaux KDP ou BBO). La durée d'impulsion est différente suivant les lasers. Elle est de 10 ns ou de 4,3 ns pour les 4 lasers Nd:YAG qui équipent le laboratoire.

➤ Laser à colorant

Ce laser a pour milieu actif un colorant organique dissous dans un solvant et mis en circulation dans des cuves. La première cuve est placée dans une cavité résonante et les deux suivantes sont placées sur le trajet optique du faisceau laser pour l'amplifier. Le pompage du colorant est réalisé par un laser Nd:YAG doublé en fréquence à 532 nm avec une durée de pulse de 4,3 ns. Une partie du faisceau a un trajet optimisé pour effectuer l'amplification du faisceau laser à colorant. La longueur d'onde émise dépend d'une part du colorant utilisé et d'autre part de la position du réseau dans la cavité qui permet de sélectionner une longueur d'onde à $\pm 0,1$ nm près dans la bande de fluorescence du colorant. A la sortie du laser, il est possible de positionner un premier cristal doubleur de fréquence (KDP) et/ou un deuxième cristal (KDP) qui permet de réaliser une somme de fréquence entre le faisceau laser et le résiduel infrarouge du laser de pompage.

Pour l'étude de HAP, l'utilisation de courtes longueurs d'onde permet d'augmenter la sensibilité de la détection des HAP (cf. chapitre 1) [Muller, 1987]. Dans ce cadre, nous avons choisi comme colorant la Rhodamine-590 solubilisée dans l'éthanol. Dans ces conditions, après excitation à 532 nm, la bande de fluorescence de ce colorant s'étale de 550 à 580 nm, avec un maximum situé vers 560 nm. Cette longueur d'onde a été sélectionnée à l'aide du réseau placé dans la cavité résonante. Après amplification, nous avons utilisé le dispositif de doublage de fréquence pour obtenir une impulsion laser à 280 nm. Un dispositif de somme de fréquences (ou de mixage) avec le résiduel infrarouge du laser Nd:YAG de pompage permet d'atteindre une longueur d'onde plus basse encore. Sa valeur peut être calculée par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$v_{\text{mixée}} = v_{\text{colorant}_{\text{doublé}}} + v_{\text{Nd:YAG}_{\text{fondamental}}}$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{mixée}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{colorant}_{\text{doublé}}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{Nd:YAG}_{\text{fondamental}}}}$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{mixée}}} = \frac{1}{280} + \frac{1}{1064} = \frac{1}{221,67}$$

donc $\lambda_{\text{mixée}} = 221,67 \text{ nm} \approx 222 \text{ nm}$

Il en résulte une impulsion laser de 4,3 ns et de longueur d'onde d'environ 222 nm (5,59 eV).

Le couplage de ce laser à la FTICRMS a été décrit par Aubriet et al. qui a mis à profit la sélectivité en longueur du laser à colorant pour se placer en résonance sur des raies du nickel ou du chrome [Aubriet, 2002]. Cette application a permis notamment de diminuer le seuil de détection à moins de 10 ppm de Chrome dans des ciments. Le schéma du couplage sur la microsonde FTICRMS développée dans notre laboratoire est reporté figure 16.

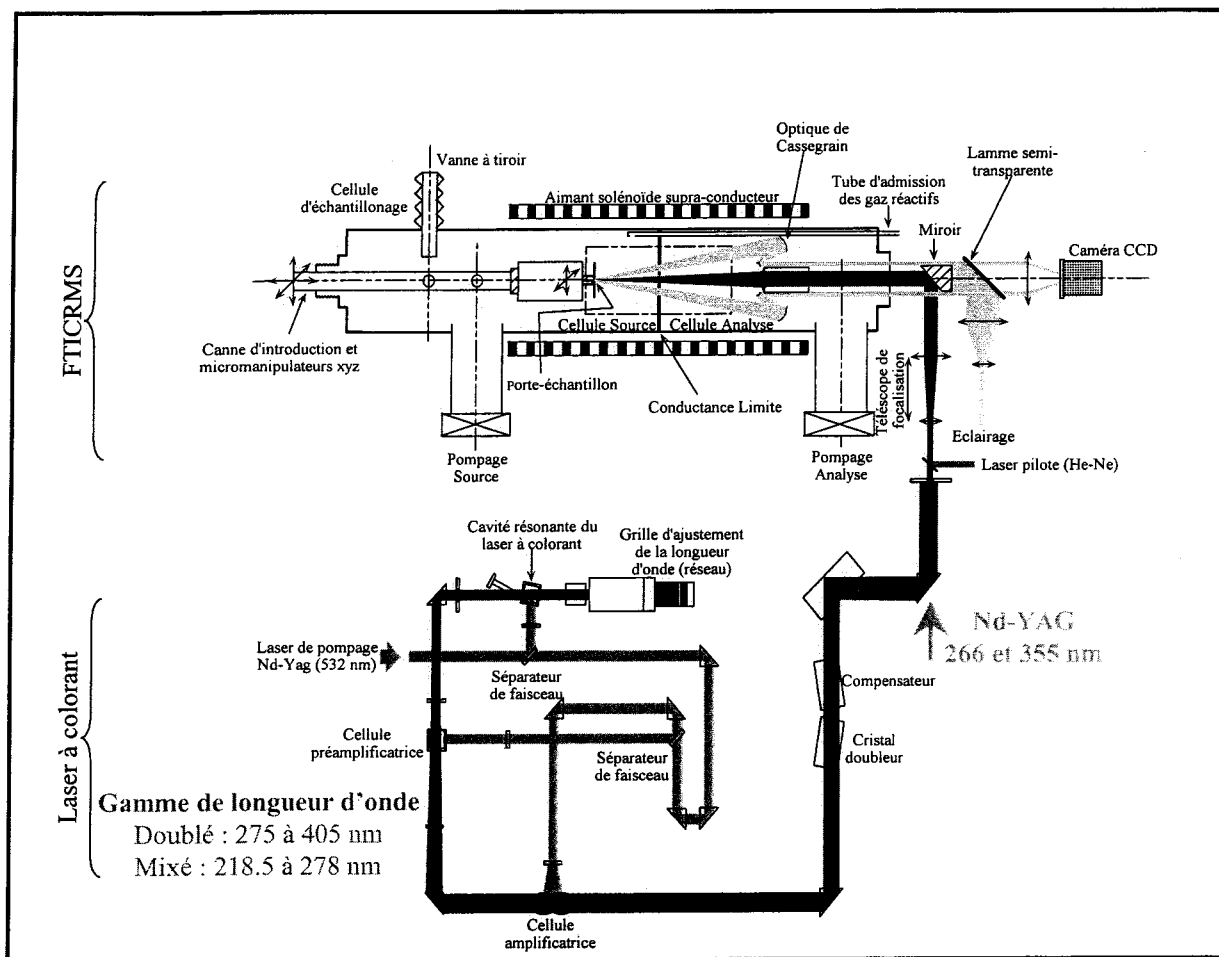


Figure 16 : Couplage du laser à colorant à la FTICRMS [Aubriet, 2002]

➤ Laser à azote

Ce laser équipe actuellement le MALDI-ToF Reflex-IV. Le milieu actif est le gaz d'azote contenu dans une ampoule. Le pompage est effectué par des lampes flash. Il émet une impulsion laser de 3 ns et de longueur d'onde 337 nm.

Ces différents lasers impulsionnels sont utilisés comme source d'ionisation pour les spectromètres de masse. Lors des séquences d'analyses, ceux-ci sont déclenchés par les programmes de pilotage des différents instruments.

IV. LA CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Cette partie ne donne qu'une description succincte de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse qui a été essentiellement exploitée dans le chapitre 6. Le dispositif expérimental dont nous disposons au laboratoire (Varian, Les Ulis, France), illustré figure 17, est composé d'un chromatographe (GC 3800) équipé d'un injecteur programmable en mode split/splitless (1079 universal capillary) et d'un spectromètre de masse à piégeage d'ions comme détecteur (SaturnTM 2000). Cet appareil possède deux dispositifs d'ionisation, une par impact électronique (EI) et une par ionisation chimique (CI).

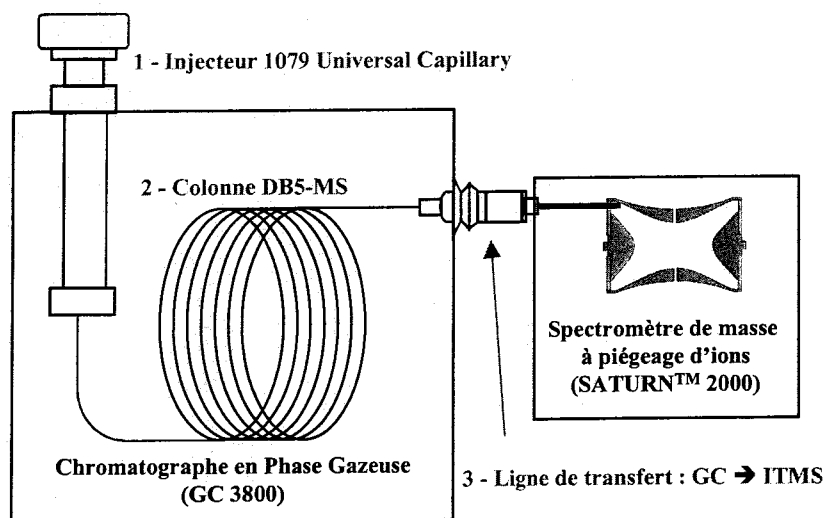


Figure 17 – Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à piégeage des ions.

IV.1 La chromatographie en phase gazeuse

En chromatographie en phase gazeuse, un faible volume (de l'ordre du microlitre) d'un échantillon sous forme liquide est injecté par une seringue et vaporisé dans l'injecteur. Après condensation en tête de colonne, ces espèces sont soumises à un flux de gaz vecteur (en général l'hélium dont la viscosité varie peu avec la température) jouant le rôle de phase mobile. La colonne est garnie d'une phase stationnaire solide qui va permettre de retenir les composés présentant une certaine affinité à cette phase. Si celle-ci est constituée de 5% phényl, 95% méthyl-siloxane, les composés non-polaires seront préférentiellement retenus. La colonne est placée dans un four sur lequel est appliqué un programme de température. Ainsi la

chromatographie en phase gazeuse permet la séparation de mélange de composés en fonction de leur température de vaporisation et de leur affinité à la phase stationnaire. La figure 17 nous montre les trois zones qui conditionnent le transfert des espèces vers le détecteur, dont nous allons décrire les paramètres spécifiques qui leur sont associés.

L'injecteur (Varian 1079) peut être utilisé dans cinq modes différents : avec ou sans division du flux (Mode « split/splitless »), sans division avec un programme de température (« température ramped splitless »), en injection directe (« on-column ») ou en injection d'un grand volume (« large volume »). Le passage d'un mode à l'autre nécessite d'adapter les programmes de température, le débit de gaz vecteur et parfois le changement d'insert (cœur de l'injecteur).

Dans la plupart des cas, nous avons opté pour le mode split, qui est utilisé pour l'analyse d'échantillons relativement concentrés et purs. En effet, par une division au niveau de l'injecteur, la saturation du détecteur est évitée. Une partie des produits vaporisés est introduite directement dans la colonne alors que le reste est évacué vers une ligne de purge (figure 18). La configuration dont nous disposons au laboratoire, permet un contrôle des débits par une électrovanne. Nous disposons ainsi d'un flux d'hélium constant durant toute la durée de l'analyse. Ce flux d'hélium est typiquement fixé à 1 mL/min.

Ce mode d'injection donne lieu à des temps de rétention très courts et des pics chromatographiques très fins. La largeur des pics est généralement inférieure à une seconde et il faut donc injecter les mélanges rapidement. L'introduction des espèces s'effectue manuellement, les variations de volume injecté entraînent de grande différences au niveau des intensités des pics chromatographiques (de l'ordre de 20 %).

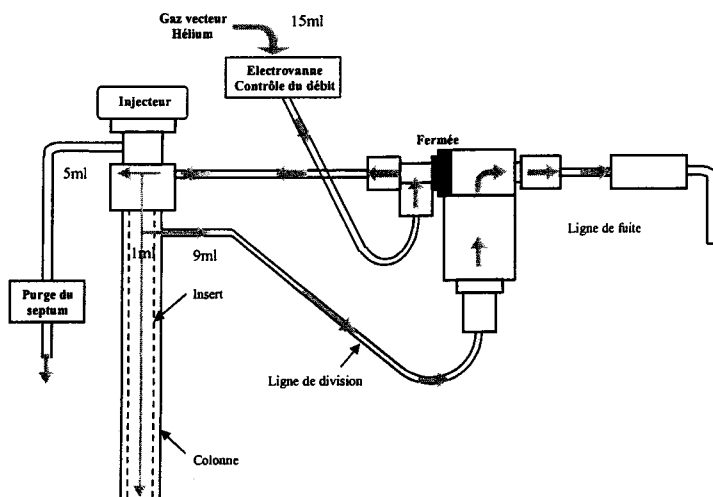


Figure 18 : Parcours du gaz vecteur en mode split.

La jonction colonne/spectromètre est assurée par une ligne de transfert dont la température est égale à 200 °C pour éviter la condensation des produits et permettre un bon transfert des espèces vers le spectromètre de masse.

IV.2 Le piège à ions quadripolaire

Un piège d'ions (Ion-Trap) est un filtre quadripolaire de masse (Fig. 19). La caractéristique principale de ce spectromètre de masse, est que la formation des ions, leur analyse et leur détection se font au sein d'une même région de l'espace. Il est constitué de trois électrodes à section hyperbolique : deux électrodes chapeaux qui sont séparées par une électrode annulaire (centrale). La disposition de ces électrodes et les potentiels qui leur sont appliqués font qu'il règne un champ quadripolaire tridimensionnel dans la région centrale du piège.

L'ionisation des molécules neutres provenant de la colonne chromatographique s'effectue soit par impact électronique, soit par ionisation chimique (cf. VI.3).

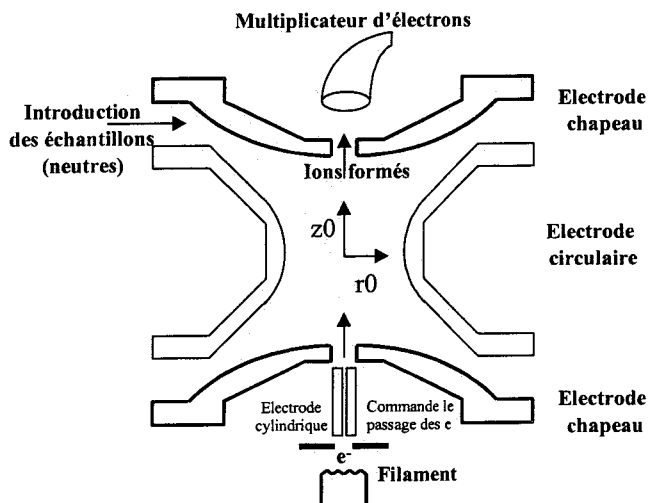


Figure 19 : Représentation schématique du piège à ion.

IV.3 Les modes de fonctionnement

IV.3.1 Mode de fonctionnement en impact électronique

L'acquisition d'un spectre de masse par le piège ionique quadripolaire consiste en une fonction de balayage MS/EI qui repose sur deux étapes principales : (Fig. 20)

L'étape d'ionisation : Un courant électrique de l'ordre de 10 à 20 μA traverse un filament (rhénium) et les électrons, émis par effet Joule, sont accélérés et focalisés par un système de lentilles à l'entrée du dispositif. L'électrode cylindrique située en dessous de l'électrode chapeau inférieure permet, par l'application d'un potentiel de - 150V à +150V, le passage des électrons pendant un temps d'ionisation fixé entre 10 μs et 25 msec. L'énergie cinétique (70 eV) acquis par les électrons au cours de l'accélération est alors suffisante pour permettre l'ionisation des espèces. Suite aux multiples collisions entre les électrons et les molécules de l'échantillon, les ions formés et les fragments caractéristiques de la molécule sont piégés dans la cellule. Le piégeage des ions s'effectue par l'application d'une tension alternative de fréquence fixe (1,1 MHz) sur l'électrode circulaire, le potentiel des deux autres électrodes chapeaux étant nul. On parle de tension RF car les fréquences de cette tension alternative se situent dans le domaine des radiofréquences. Le confinement des ions est assuré par la présence d'un gaz tampon (hélium provenant de la colonne). A faible amplitude, les ions oscillent suivant une trajectoire stable dans la cavité du piège à ions

L'étape de détection : L'augmentation de l'amplitude de la tension appliquée à l'électrode circulaire provoque une modification du point de fonctionnement des ions se déplaçant successivement sur l'axe jusqu'à leur limite de stabilité. L'éjection successive des ions est alors effectuée. Une forte tension négative est appliquée sur le multiplicateur d'électrons pour attirer les ions vers lui. Mais celui-ci n'en détecte qu'une partie. En effet, l'éjection des ions s'effectue en direction des deux électrodes chapeaux (supérieure et inférieure). Une partie des ions est donc neutralisée par l'électrode chapeau supérieure.

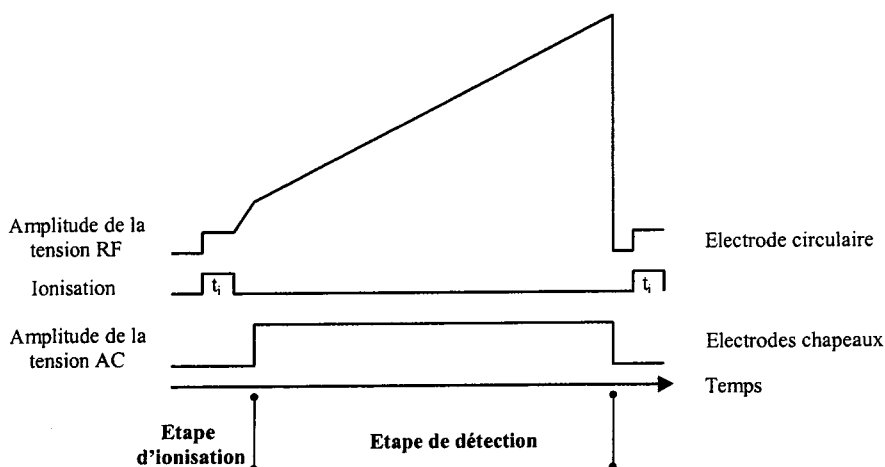


Figure 20 : Séquence MS/EI.

Durant une séquence d'analyse, un potentiel peut également être appliqué sur les deux autres électrodes chapeaux dans les phases d'éjection ou de séquences MS/MS. Des tensions alternatives supplémentaires peuvent également être appliquées à ces électrodes de manière à améliorer le signal (modulation axiale).

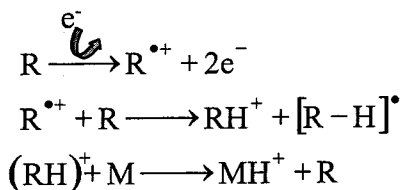
IV.3.2 Le mode de fonctionnement en ionisation chimique

L'ionisation chimique (CI) est une technique dite « douce » qui produit des ions avec un minimum d'excès d'énergie limitant ainsi les phénomènes de fragmentation. Elle est complémentaire à l'ionisation par impact électronique (EI) et permet d'obtenir des informations sur la masse moléculaire des composés analysés.

Le produit réactif, contenu dans une fiole sous forme liquide, doit avoir une pression de vapeur supérieure à la pression interne du spectromètre pour être introduit. Cependant, afin de ne pas saturer le dispositif, le débit de gaz introduit est réglé avec précision. Les étapes qui conduisent à l'ionisation chimiques des espèces neutres acheminées de la colonne au spectromètre de masse sont les suivantes.

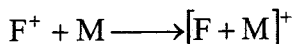
Le gaz réactant soumis au flux d'électrons produit un nuage d'ions qui va permettre d'assurer l'ionisation des espèces neutres acheminées par la colonne chromatographique. Quatre processus peuvent avoir lieu :

- **Transfert de protons** : cette réaction est possible si l'affinité protonique (AP) de la molécule cible (M) est supérieure à celle du gaz réactif (R).



$$\text{Si } AP(M) > AP(R)$$

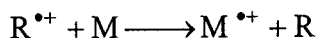
- **Addition d'un fragment** : lorsque l'affinité au fragment F du gaz réactif de la molécule cible est supérieure à son affinité protonique $A[F^+](M) > AP(M)$.



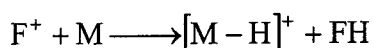
Avec F = Fragment du gaz réactif, $R^{\bullet+} \longrightarrow F^+ + N^{\bullet}$.

- **Transfert de charge** : en considérant que l'ionisation par impact électronique du gaz réactif induit la formation d'ion radicalaire $R^{\bullet+}$, si l'énergie de recombinaison (E_R) de

l'ion réactif $R^{\bullet+}$ (définie par $-\Delta H_{\text{réaction}}$ de : $R^{\bullet+} + e^- \longrightarrow R$) est supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule M, la réaction suivante peut avoir lieu :



- **Abstraction d'hydrure** : c'est une réaction ayant lieu lors de la réaction des molécules ayant de faibles affinités protoniques tel que les alcanes.



F^+ est l'ion fragment décrit précédemment.

La nature du gaz réactif utilisé est un paramètre très important. La littérature ne permet pas de dénommer un gaz réactif spécifique à l'ionisation des HAP. Nous avons expérimenté comme gaz réactif l'acétonitrile qui possède une affinité protonique moins importante que la plupart des HAP. C'est un produit couramment utilisé et qui ne forme pas d'ions primaires de masses supérieure à m/z 54. En effet, les ions primaires formés, dans les conditions standard, sont observés à m/z 40, 41, 42. Lors de l'utilisation de ce mode d'ionisation, il y a formation d'ions protonés (m/z 40, 41, 42, $[CH_2CN]^+$, $[CH_3CN]^+$ et $[CH_3CN+H]^+$ respectivement) et d'ions par addition de fragment (m/z 54 $[CH_2CN_2]^+$) (Fig. 21).

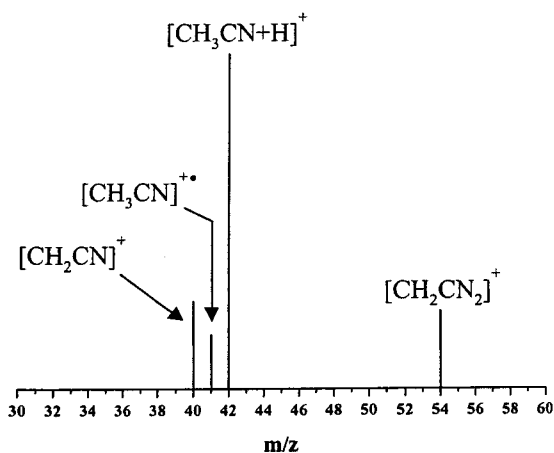


Figure 21 : Spectre de masse de l'acétonitrile en Mode CI (gaz ionisant acétonitrile).

L'affinité protonique de l'acétonitrile est de 779,2 kJ/mol, ainsi l'utilisation de ce réactif comme gaz CI permet l'ionisation des molécules par échange de protons $[M+H]^+$.

Bien que les paramètres définissant la séquence d'ionisation de l'acétonitrile ne soit pas contenus dans la bibliothèque du logiciel (Saturn 5.2), la consultation de documents du constructeur d'un logiciel plus récent nous ont permis de trouver ces données

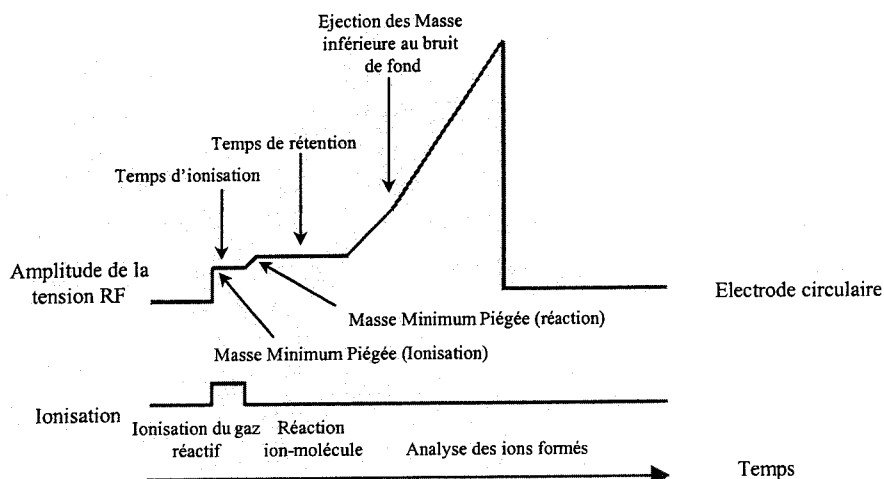


Figure 22 : Paramètres de l'ionisation chimique

Une séquence typique en ionisation chimique est représentée figure 22. La masse minimale des ions piégés lors de la détection a été fixée à m/z 60 pour augmenter la gamme de masse détectable et éliminer le signal de l'ion m/z 54 relatif à l'ion CH_2CN_2^+ . Nous évitons ainsi, en diminuant le nombre d'ions présents de faible masse, la constitution d'un bruit de fond trop intense et la perte de sensibilité de détection.

V. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de déterminer les paramètres expérimentaux propres aux techniques utilisées. Les séquences d'analyses ainsi optimisées seront appliquées à l'analyse de particules diesel ou de suies. Il est cependant important de noter deux points.

D'une part, les spectromètres utilisés peuvent engendrer des différences notoires au niveau des réponses spectrales. La haute résolution atteinte par un spectromètre de masse à transformée de Fourier permet de différencier des composés isobariques indissociables par un spectromètre de masse à temps de vol. L'analyseur ToF permet une extraction plus rapide des ions de la zone source que l'analyseur FTICR susceptible d'être le siège de réactions ion-molécule. Le vide étant 10 fois moins élevé dans le ToF que dans la FTICR, des composés volatils sont susceptibles d'être plus facilement détectés. Le mode de variation d'énergie laser se fait en FTICR en augmentant le diamètre d'impact à énergie laser constante alors qu'en ToF, le diamètre d'impact reste constant et c'est l'énergie du laser qui varie. Dans ce dernier

cas, le signal ne sera relatif qu'à une toute petite portion d'échantillon et donc peu représentatif. Cependant, la quantité d'espèces irradiées sera toujours la même, quelque soit l'irradiance utilisée ce qui facilite les comparaisons de signaux. De plus, la détection des ions à m/z donné est plus sensible à la population des autres ions en FTICRMS qu'en ToFMS.

D'autre part, les processus mis en jeu en bombardement photonique sont complexes. Il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle universel permettant de rendre compte des différents phénomènes intervenants. Nous allons tenter dans le chapitre suivant de décrire d'une manière générale les processus induits par l'ablation/ionisation laser d'une cible.

Bibliographie

[Alikanov, 1957]; S.G. Alikanov, *Sov. Phys.*, **1957**, 4, 452

[Aubriet, 1999]; « Etude par spectrométrie de masse de la formation des agrégats ionisés induits par ablation/ionisation laser de composés minéraux. Application à la différenciation des degrés d'oxydation du Chrome », Aubriet, F., thèse de chimie, LSMCL, Université de Metz, **1999**

[Aubriet, 2002]; "The Resonance laser ablation Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (RLA-FTICRMS) a New Coupling for Material Science", Aubriet, F.; Vernex-Loiset, L.; Maunit, B.; Krier, G.; Muller, J.-F., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 219, 717, 727

[Barrow, 2003]; "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", M. P. Barrow, L. A. McDonnell, X. Feng, J. Walker, and P. J. Derrick, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 860-866

[Bergmann, 1989]; Bergmann, T.; Martin, T. P.; Schaber, H., *Rev. Sci. Instrum.*, **1989**, 60, 347

[Comisarow, 1974]; M. G. Comisarow, A.G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.*, **25**, **1974**, 282

[Comisarow, 1979]; Comisarow MB, Melka JD, *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 2198

[Comisarow, 1996]; M.B. Comisarow, A.G. Marshall, *J. Mass Spectrom.*, **1996**, 31, 581

[Della-Negra, 1984]; Della-Negra, S.; Le Beyec, Y, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1984**, 61, 21

[Dienes, 1996]; T. Dienes, S. J. Pastor, S. Schürch, J.R. Scott, J. Yao, S. Cui, C.L. Wilkins, *Mass Spectrom. Rev.*, **1996**, 15, 163

[Greenwood, 1990]; « Laser-Induced Molecular Ion Formation and Gas-phase Ion Formation from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Coals and Coal Products Detected by Fourier Transform Mass Spectrometry »; Greenwood, P. F.; Strachan, M. G.; Willett, G. D.; Wilson, M. A., *Org. Mass Spectrom.*, **1990**, 25, 353-362

[Guan, 1995]; S. Guan, A.G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, 146/147, 261

[Guan, 1996]; "Resolution and Chemical formula Identification of Aromatic Hydrocarbons and Aromatic Compounds Containing Sulfur, Nitrogen, or Oxygen in Petroleum Distillates and Refinery Streams", Guan, S.; Marshall, A. G.; Scheppele, S. E., *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 46-71

[Hoffmann, 1994] ; “Spectrométrie de masse”, E. De Hoffmann, J. Charrette, V. Stroobant, Ed. Masson, Paris, **1994**, 58

[Hughey, 2002] ; “Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry”, Hughey, C. A. ; Rodgers, R. P. ; Marshall, A. G. ; Qian, K. ; Robbins, W. K., *Org. Geochem.*, **2002**, 33, 743-749

[Ioanoviciu, 1994] ; “The application of Ion Optics in Time-of-Flight Mass Spectrometry”, Ioanoviciu, D., *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes*, **1994**, 131, 43-65

[Mamyrin, 1973] ; Mamyrin B. A., *Science*, **1973**, 37, 45

[Mamyrin, 2001] ; “Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects)” ; Mamyrin, B. A., *International Journal of Mass Spectrometry*, **2001**, 206, 251–266

[Marshall, 1990] ; “Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry”, Marshall, A. G. ; Verdun, F. R. , Elsevier Scientific. Amsterdam, **1990**

[Marshall, 1991] ; Marshall, A.G. ; Grosshans, P.B., *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 215A

[Marshall, 1994] ; “Shrink-Wrapping an Ion Cloud for High-Performance Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry”, Marshall, A.G. ; Guen, S. ; Hyun S. K., *Chem. Rev.*, **1994**, 94.

[Masselon, 1997] ; « Etude des Mécanismes d’Ablation/Ionisation Laser de Pesticides Adsorbés sur Membranes par Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier », Masselon C., thèse de chimie, LSMCL, Université de Metz

[Muller, 1986] ; J.F. Muller, F. Tollite, G. Krier, M. Pelletier, A. Eberhardt, S. Dominiak, Brevet n°86-18244

[Muller, 1988] ; J.F. Muller, F. Tollite, G. Krier, M. Pelletier, Brevet n°88-09438

[Muller, 1989] ; “A new generation of microprobe: laser ionization and FT/ICR mass spectrometry - laser microprobe and its application”, J.F. Muller, M. Pelletier, G. Krier, D. Weil, J. Campana, Proceeding of the 24th conference of the Microbeam Analysis Society, Asheville, P.E. Russel (Ed.), San Francisco Press, **1989**, 311-316

[Rodgers, 1998] ; “Resolution, elemental composition, and simultaneous monitoring by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of organosulfur species before and after diesel fuel processing”, Rodgers, R. P. ; White, F. M. ; Hendrickson, C. L. ; Marshall, A. G. ; Andersen, K. V., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 4743-4750

[Schaub, 2003] ; “High-Resolution Field Desorption/Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Analysis of Nonpolar Molecules”, Schaub, T. M. ; Hendrickson, C. L. ; Qian, K. ; Quinn, J. P. ; Marshall, A. G. ; *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 2172-2176

[Schlag, 1994] ; “Time of Flight Mass Spectrometry and its Applications”, Schlag, E.W., 1994, Elsevier

[Tabet, 1984] ; “Laser Desorption Time-of-Flight Mass Spectrometry of High Mass Molecules” ; Tabet, J.C. ; Cotter, R. J. ; *Anal. Chem.* ; 1984, 56, 1662-1667

[Van Vaeck, 1994] ; L. Van Vaeck H. Struyf, W. Van Roy, , F. Adams, *Mass Spectrom. Rev.*, 1994, 13, 189

[Wang, 1990] ; “Laboratory-frame rotating-frame ion trajectory in ion cyclotron resonance mass spectrometry”, Wang, M. ; Marshall, A.G., *Int J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1990, 100, 323-346.

Chapitre III

Les mécanismes de l'ablation/ionisation laser

Chapitre III : Les mécanismes de l'ablation/ionisation laser

Depuis 1950 et la naissance des sources laser (Light Amplified of Stimulated Emission and Radiation), de nombreuses applications ont vu le jour. Notamment, l'ablation/ionisation laser a, depuis son introduction au milieu des années 60, suscité un intérêt croissant dans la communauté des spectrométristes de masse. Les premières études ont porté sur des domaines divers tels que la vaporisation de graphite [Berkovitz, 1964] [Lincoln, 1965] ou celle du charbon (en corrélation avec le lieu d'extraction) [Knox, 1967], l'analyse élémentaire [Fenner, 1968], la mesure de rapports isotopiques [Eloy, 1968], et l'étude de la pyrolyse laser [Wiley, 1968]. Ces champs d'application se sont étendus aux composés d'intérêt biologiques notamment grâce, en 1970, à la mise en évidence de la formation d'ions moléculaires à partir de molécules organiques non-volatiles [Vastola, 1970] et grâce aux travaux d'Hillenkamp et de Kaufmann [Hillenkamp, 1975] sur le développement de la microsonde laser couplée à un spectromètre de masse à des fins analytiques (LAMMA-500).

Actuellement, l'ablation/ionisation laser est un mode d'ionisation largement diffusé et utilisé en spectrométrie de masse. Pour exemple, tout récemment, le développement de la technique MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation) a donné lieu à l'attribution du Prix Nobel de Chimie 2002 à Koichi Tanaka (Shimadzu Corporation), pour ses travaux sur « le développement de méthodes de désorption/ionisation douces pour l'analyse par spectrométrie de masse de macromolécules biologiques ». Ses travaux sont d'ailleurs à mettre en relation avec ceux, parus à la même époque, de Karas et Hillenkamp sur la technique MALDI, méthode largement utilisée actuellement.

Les domaines d'application de l'ablation/ionisation laser regroupent l'analyse de composés inorganiques, organiques ou biologiques. Ceci s'explique par les potentialités extraordinaires de cette technique. Elle offre en effet, à la différence des méthodes classiques d'ionisation (impact électronique, ionisation chimique, thermoionisation,...), la possibilité d'analyser des échantillons non volatils, thermolabiles, voire isolants. D'autre part, la possibilité de focaliser le rayonnement laser offre l'accès à la microanalyse (diamètre d'impact inférieur à 10 μ m). A l'heure actuelle, la diversité des sources laser (du laser CO₂ à 10600 nm au laser excimère ArF à 193 nm) permet un large choix dans les paramètres expérimentaux,

tant par leur énergie aisément modulable que par leur précision en longueur d'onde. Enfin, les lasers utilisés en spectrométrie de masse possèdent un temps d'émission très court (de quelques μs pour le laser Rubis, à quelques fs pour le laser Ti:Sa) qui permet d'une part, de les intégrer facilement comme source d'ionisation dans des séquences d'analyse, et d'autre part, d'induire et d'observer des comportements ultra-rapides.

En fonction des caractéristiques du faisceau laser (Tableau 1) et des caractéristiques du matériau, principalement de son absorbance, de sa conductivité thermique et pour les composés cristallisés de son énergie de réseau, les processus de photoablation sont complexes. Ces paramètres sont pourtant d'une importance capitale pour caractériser les processus ayant lieu au cours de l'interaction laser-matière. Cependant, encore à l'heure actuelle, aucune description unifiée de la nature et des caractéristiques de ces processus n'a pu être clairement énoncée et l'influence de ces paramètres reste basée sur une approche empirique.

Paramètre du laser	Paramètres de la cible
Irradiance (densité de puissance)	Substrat
Longueur d'onde	Matrice
Durée d'impulsion	Epaisseur
Angle d'incidence	Coefficient d'absorption

Tableau 1 : Paramètres du laser et de la cible mis en jeu lors de l'interaction laser-matière

I L'INTERACTION LASER-MATIÈRE

Deux types de processus sont avancés pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau : les processus thermiques d'une part et les processus photochimiques [Catherinot, 1996] d'autre part. Dépendant de la longueur d'onde du faisceau laser, les mécanismes d'ablation peuvent se révéler différents. Il est couramment admis que les processus thermiques sont favorisés dans le domaine infrarouge alors que les processus photochimiques rendraient mieux compte des effets de l'ablation laser dans le domaine ultraviolet des courtes longueurs d'onde.

I.1 Les processus thermiques

L'énergie apportée par le rayonnement laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique. La chaleur générée par l'absorption des photons provoque la fusion puis la vaporisation du matériau. Ce phénomène est prépondérant lors de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un métal. Les électrons libres du métal absorbent l'énergie du rayonnement qu'ils retransmettent au réseau par couplage électron – phonon sous forme de chaleur redistribuée dans le réseau.

D'autre part, l'absorption du rayonnement par le matériau peut se déduire classiquement à l'aide de la loi de Lambert-Beer, équation 1 :

$$I_z = I_0 e^{-\alpha(\lambda)Z} \quad \text{Équation 1}$$

Avec : I_z l'intensité du rayonnement à la profondeur Z , I_0 l'intensité du rayonnement incident et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde λ . Celui-ci est lié par la relation III-2 à la longueur efficace d'absorption δ .

$$\alpha(\lambda) = 1/\delta \quad \text{Équation 2}$$

La profondeur L_{th} du matériau affectée par ces processus est quant à elle donnée par la relation III-3 suivante :

$$L_{th} = 2\sqrt{k\tau} \quad \text{Équation 3}$$

où, τ est la durée de l'impulsion laser et k la diffusivité thermique du matériau. Celle-ci peut être reliée à la conductivité thermique K , à la masse volumique ρ et à la capacité calorifique c du matériau par la relation 4.

$$k = K/\rho c \quad \text{Équation 4}$$

A titre d'exemple, avec une longueur d'onde de 1064 nm et un temps d'interaction de 10 ns, L_{th} vaut 0,5 μm pour le titane et 2 μm pour l'aluminium alors que δ ne vaut que quelques dizaines de nanomètres [Andre, 1992], les profondeurs affectées thermiquement d'une part et par l'interaction laser matière d'autre part sont donc du même ordre de grandeur.

A l'inverse, pour des matériaux diélectriques (polymères, céramiques,...) pour lesquels la diffusivité thermique est très faible et qui sont par contre relativement transparent, le front thermique n'aura pratiquement pas le temps de se propager pendant la durée de l'impulsion laser. A ce titre, les processus thermiques ne peuvent rendre compte de l'ablation de ce type de composés. Les processus intervenant alors sont mieux décrits par les processus photochimiques, à condition que l'irradiance ne soit pas trop élevée.

I.2 Les processus photochimiques

Ce mécanisme se distingue de celui précédemment décrit par le fait que le mode initial d'interaction ne consiste plus en un transfert direct de l'énergie du laser aux électrons de conduction suivi d'une redistribution quasi immédiate au réseau [Srinivasan, 1994], mais procède, lorsque l'énergie des photons du faisceau laser est du même ordre que les énergies de liaison dans le matériau, en trois étapes (Fig. 1) :

- Absorption des photons UV par le matériau ;
- Rupture des liaisons les plus faibles ;
- Ablation du matériau.

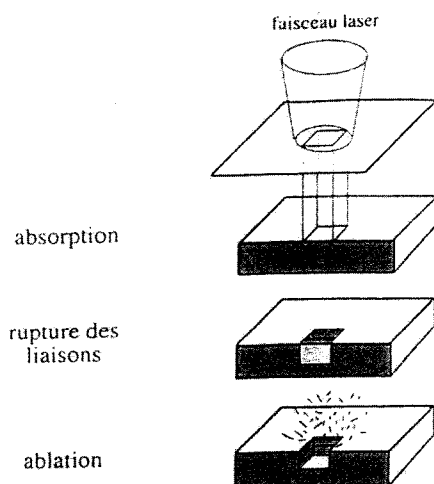


Figure 1: Identification des différentes zones d'ablation laser d'après [Srinivan, 1994]

L'absorption de photons UV par le matériau conduit à des transitions entre les états électroniques de la molécule. On considère que la décomposition du matériau est ablative. Trois mécanismes peuvent conduire à cette décomposition :

Tout d'abord, l'absorption de photons UV conduit les molécules cibles à des niveaux d'énergie supérieurs jusqu'à leur limite de dissociation. Cette étape purement photochimique est extrêmement courte (inférieure à la femtoseconde) ; elle conduit directement à l'ablation du substrat.

Les molécules excitées mais non ablatées se relaxent par redistribution de l'excès d'énergie sous forme de mouvements rotationnels et vibrationnels aux molécules voisines. Ces phénomènes se caractérisent par un échauffement brutal et localisé de l'échantillon. L'absorption de plusieurs photons successifs dans une même zone permet d'obtenir des températures suffisantes pour permettre la décomposition thermique des molécules au niveau de leurs liaisons les plus faibles (liaisons hydrogènes, interactions ioniques...).

Après absorption des premiers photons, un échauffement de la surface au point d'impact conduit au peuplement des états vibrationnels excités de la molécule. Si la durée de vie de cet état vibrationnel est suffisamment longue pour qu'il y ait réabsorption d'un second (voire d'un troisième) photon provenant de la même impulsion laser, on peut alors constater une dissociation photochimique des molécules.

Si le nombre de liaisons brisées par l'ensemble de ces processus est suffisant, on assiste à une augmentation brutale de la pression locale conduisant à une éjection de matière, qui peut être explosive lorsque l'irradiance déposée sur l'échantillon est suffisante. L'excès d'énergie apporté par le faisceau laser se dissipe en énergie de translation.

I.3 Influence de l'irradiance

L'irradiance est un paramètre fondamental lors de l'interaction entre un faisceau laser et un matériau. Afin de faire varier l'irradiance, nous modifions l'énergie apportée par focalisation/défocalisation du faisceau laser ou par variation de l'énergie E de sortie du laser. Théoriquement, suivant ces deux modes de variation de l'irradiance, l'effet observé est le

même. Cependant, la quantité d'espèces éjectées varie d'un cas à l'autre ainsi que les effets de bord.

A surface d'irradiation fixe, plus l'énergie E est élevée, plus l'irradiance I est importante. A l'inverse, à énergie laser fixe, plus la surface irradiée est élevée, plus l'irradiance est petite (équation 5) :

$$I = \frac{a.E}{\tau.S} \quad \text{Équation 5}$$

- a : coefficient d'atténuation optique (absorption des optiques du système) ;
- E : énergie exprimée en joule délivrée lors de l'impulsion laser ;
- τ : durée de l'impulsion laser en seconde ;
- S : surface irradiée en cm^2 .

La plupart des ions (négatifs ou positifs) donnant des informations sur la nature du matériau analysé sont formés lors de la phase d'expansion du nuage gazeux induit par l'impact laser. La nature de ce nuage gazeux est différente selon l'irradiance laser. De plus, il apparaît que le rapport ions/neutres formés lors de l'interaction laser matière dépend directement de l'irradiance laser. En effet, pour des irradiances très supérieures à 10^9 W/cm^2 , il peut atteindre des valeurs proches de 10^{-3} alors qu'il serait inférieur à 10^{-5} pour des irradiances inférieures à 10^8 W/cm^2 , bien que ces valeurs de rapports ions/neutres dépendent aussi d'autres facteurs que l'irradiance [Hercules, 1984].

On peut donc distinguer trois processus d'ablation/ionisation en fonction de l'irradiance déposée sur l'échantillon :

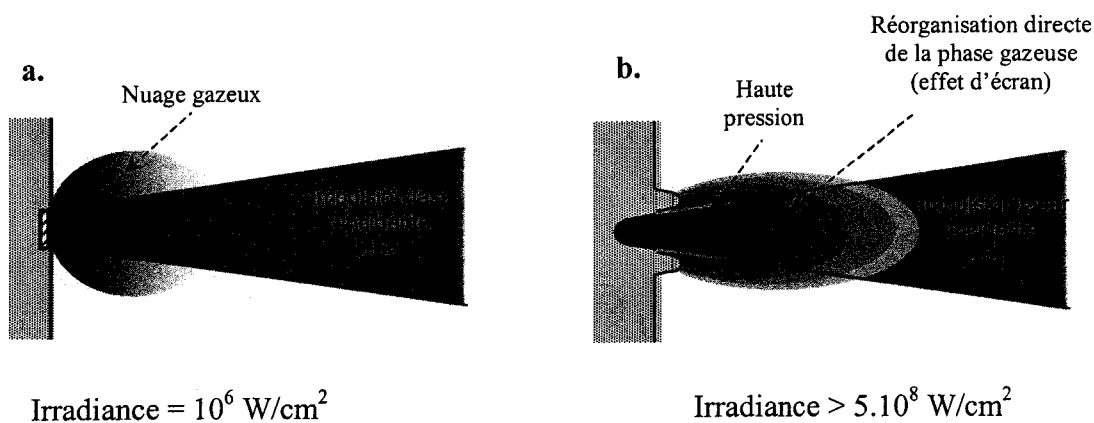


Figure 2: schéma descriptif de l'ablation/ionisation laser
a. régime de désorption
b. régime d'ablation (Hercules, 1982)

à irradiance supérieure à 10^{10} W/cm^2 : le plasma formé possède une température très élevée et les ions élémentaires sont majoritaires .

à irradiance moyenne comprise entre 10^8 et 10^{9-10} W/cm^2 (Fig.2.b) : l'interaction laser-matière s'accompagne d'une succession de phénomènes complexes dont il n'est pas aisé de séparer les effets respectifs durant le temps d'impulsion. En premier lieu, il y a absorption du rayonnement laser à la surface du solide durant un intervalle de temps très court (10^{-12} à 10^{-13} s). Au cours de cette étape, une variation très brutale de la température électronique et de la réflectivité de l'interface a lieu [Gaumet, 1996]. Les paramètres optiques de la surface solide comme les coefficients de réflexion et de transmission sont également modifiés. Le changement de la réflectivité provoque une diminution de l'énergie laser transmise à la surface de l'échantillon (effet d'écran).

Cette première phase de l'interaction aboutit à la création d'un plasmon constitué de paires "électron-trou". Celui-ci peut être soit un plasmon de surface localisé à l'extrême surface ou encore sur une épaisseur de une à deux couches atomiques, soit un plasmon de volume localisé dans des couches plus profondes de l'échantillon. Cette création de plasmon de volume correspond à une interaction photon-électron et se traduit par le saut d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On assiste alors à la création de paires "électron-trou" de grande énergie. Suivant les propriétés du matériau utilisé, le type de plasmon généré diffère : pour les isolants, seule l'induction d'un plasmon de surface est à envisager, tandis que pour les échantillons métalliques, les deux types de plasmon doivent être considérés [Eloy, 1985].

Après leur création, les paires "électron-trou" constituant les différents plasmons échangent de l'énergie avec le réseau en induisant l'émission de particules et de photons par expansion du plasma. A partir de ce moment, plusieurs espèces peuvent être émises à partir de la surface :

- des électrons ;
- des photons U.V. et visibles (en général, les photons sont émis par le plasma si celui-ci est suffisamment chaud) : phénomène d'ignition ;
- des atomes neutres, excités ou ionisés ;
- des agrégats ionisés.

à faible irradiance (10^{5-7} W.cm⁻²) (Fig. 2.a) : les processus dits de "désorption laser" prédominent. Ils permettent en général, la caractérisation des molécules organiques adsorbées en surface et ce, par détection de pics caractéristiques. Ce régime sera décrit plus en détail dans la section II.

Finalement, les processus d'ablation/ionisation laser des matériaux, quelque soit leur type, sont fort complexes et très difficiles à modéliser car, entre le moment où les premiers photons de l'impulsion laser sont absorbés par la surface et l'instant où les derniers ions détectables se sont formés, un très grand nombre de phénomènes ultra-rapides se sont succédés :

- a) $t < 0,01$ ns Absorption non linéaire des photons
 Emission de photons et de photoélectrons
- b) $t < 0,1$ ns Formation d'excitons
 Emission thermo-ionique Apparition de charges en surface
- c) $t < 1$ ns Ionisation de la surface
 Emission d'ions secondaires
- d) $t = 2$ ns Formation du plasma Emission d'ions,
 de radicaux, d'atomes et de molécules, neutres,
 émission de photons
- e) $t = 5$ ns > 100 μ s Expansion du nuage gazeux ou du plasma s'il y a ignition
 Réactions ion-molécule

Malgré cette complexité apparente, la plupart des ions positifs ou négatifs donnant le maximum d'informations sur la nature du matériau analysé sont, en général, formés dans la phase qui correspond à l'expansion du nuage gazeux dans le vide.

En ce qui concerne la caractérisation d'espèces organiques de surface, telles que la famille d'hydrocarbures aromatiques polycycliques sur un support particulière, l'interaction laser-matière doit être la moins destructive possible, et donc se produire en régime de désorption (Tableau 2). Nous nous attacherons dans la partie suivante à décrire les phénomènes de désorption/ionisation laser de composés organiques.

Tableau 2 : Caractéristique de la désorption et de l'ablation laser [Haglund, 1996]

Characteristic	Desorption	Ablation
Total particle yield per shot	< 0.5 monolayer	> 0.5 monolayer
Fluence or intensity threshold	possibly	invariably
Gas dynamic effects?	no	yes
Plasma	none	dilute
Role of defects		
• Intrinsic (laser-created)	minor	major
• Extrinsic (e.g., impurities)	major	minor
Gas-surface interactions	no	yes
Plasma-surface interactions	no	yes
Thermal effects	moderate	maximal
Elastic deformation	small	large
Products	atoms, molecules	"everything"
Surface composition	non-stoichiometric	can be stoichiometric
Collective effects	minimal	essential
Characteristic length scale	microscopic	mesoscopic

II DESCRIPTION DE LA DESORPTION/IONISATION LASER DE COMPOSES ORGANIQUES

II.1 Description générale de la désorption/ionisation laser

II.1.1 Effet thermique et génération de neutres par désorption laser

D'après Van Vaeck et al. [Van Vaeck, 1993], l'effet thermique domine à faible irradiance lorsque la désorption est fonction de la température du substrat. Des expériences ont montré l'influence de la conductibilité thermique du substrat et du coefficient d'absorption de la cible à la longueur d'onde considérée (dans l'ultraviolet) sur le processus de désorption. Il faut en effet moins d'énergie pour former des ions à partir d'un produit non-absorbant déposé sur un substrat métallique que sur un substrat de faible conductibilité thermique [Van der Peyl, 1982].

D'autres groupes ont montré que l'émission de neutres et d'ions se poursuit parfois pendant plusieurs millisecondes après un impact laser de quelques nanosecondes, indiquant probablement la présence d'un processus thermique de redistribution de l'énergie absorbée [Struyf, 1996.].

Il est à noter que bon nombre d'expériences ne peuvent être uniquement expliquées par ce modèle thermique de description. En effet, d'autres phénomènes sont également susceptibles d'intervenir lors de la désorption/ionisation laser.

Depuis plusieurs années, des études de simulation en dynamique moléculaire ont été menées pour mieux comprendre les mécanismes d'ablation/ionisation laser [Zhigilei, 2003]. Cette approche a permis de détailler ces processus en corrélant les paramètres thermodynamiques du système mis en jeu avec la dynamique microscopique à l'échelle moléculaire. Récemment, cette méthode a été appliquée au modèle de « breathing sphere » (littéralement, la « sphère respiratoire ») pour obtenir des informations sur l'éjection de matière en fonction de la fluence laser (énergie laser déposée par unité de surface), le temps d'impulsion laser et la température initiale de la cible. La figure 3 illustre de manière visuelle les résultats obtenus par ce type de simulations en fonction des conditions d'irradiation [Zhigilei, 2003]. Il est clair que le processus d'ablation laser est fortement corrélé aux conditions de fluence laser déposée à la surface du matériau : la désorption molécule par molécule à faible fluence laser (Fig 3.a), la décomposition explosive de la région surchauffée de la surface (Fig 3.b), ou la formation de larges « gouttes » générées par la fusion transitoire et le mouvement hydrodynamique du liquide proche de la surface aux hautes fluences laser (Fig 3.c), ainsi que l'éjection de larges portions au travers de processus photomécaniques (Fig 3.d). En régime de désorption, c'est à dire à faible fluence laser (Fig. 3.a), le rendement de molécules N en fonction de la fluence F (Joules.m⁻²) est bien décrit par l'expression de type Arrhénius suivante :

$$N = A \exp \left[\frac{E_s^*}{k_B (T_0 + BF)} \right] \quad \text{pour } F < F_{th} \quad \text{Équation 6}$$

où :

- N est le nombre de molécules désorbées pendant le temps de simulation,
- E_s^* est l'énergie d'activation (en eV),
- A est le facteur préexponentiel ou facteur de fréquence,
- B est le facteur de conversion de l'énergie déposée (K.J⁻¹),
- T_0 est la température initiale du système (en K),

- k_B est la constante de Boltzmann (en $eV.K^{-1}$),
- F_{th} est le seuil limite de validité du modèle de désorption (en $J.m^{-2}$).

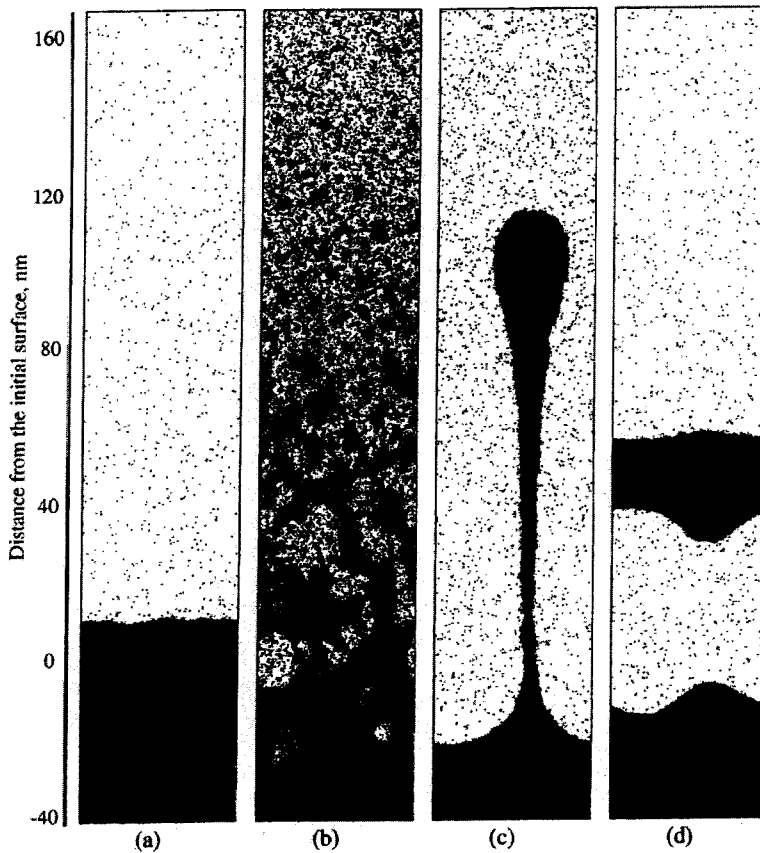


Figure 3:
simulation de l'éjection
par ablation/ionisation
laser [Zhigilei, 2003]

figures de simulations en dynamique moléculaire de l'ablation laser de molécules à l'état solide illustrant différents mécanismes d'éjection de matière suivant les paramètres :

Temps d'impulsion laser :

150 ps pour (a) et (b)

15 ps pour (c) et (d)

Fluences :

(a) $34 J/m^2$, (b) $60 J/m^2$

(c) $40 J/m^2$, (d) $31 J/m^2$

Profondeur de pénétration laser :

50 nm

Paramètres d'irradiation :

Régime de confinement thermique pour (a) et (b)

Régime de confinement acoustique pour (c) et (d)

Pour des simulations réalisées avec des temps d'impulsion laser différents (150 et 15 ps) et des températures initiales différentes (0 et 500 K), cette équation s'ajuste bien au rendement de désorption pour une même valeur d'énergie d'activation $E_s^* = 0.46 eV$ (Fig. 4). Le facteur préexponentiel A divisé par le temps de simulation après la fin de l'impulsion laser et par le nombre de molécules à la surface de la cellule de calcul donne une valeur du même ordre de grandeur que la fréquence des vibrations moléculaires (environ $10^{12} Hz$). Ce modèle de désorption thermique fournit donc une assez bonne description de l'éjection de molécules à faible fluence laser.

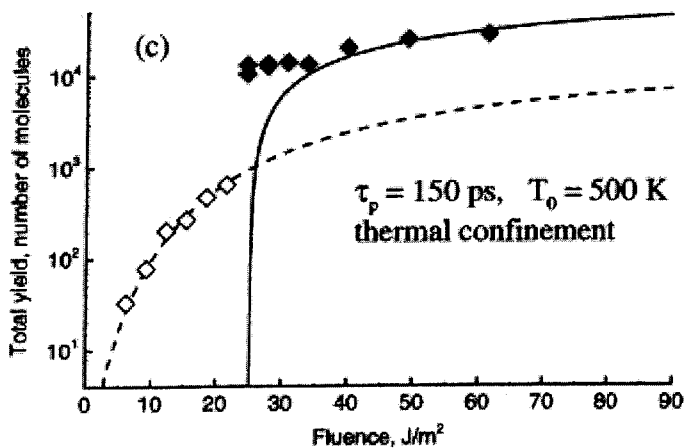
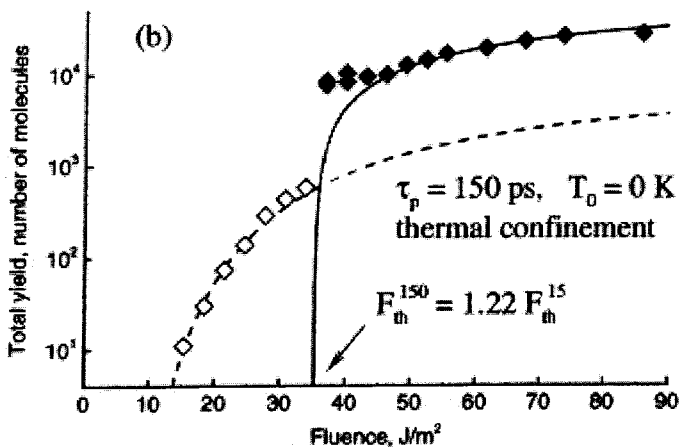
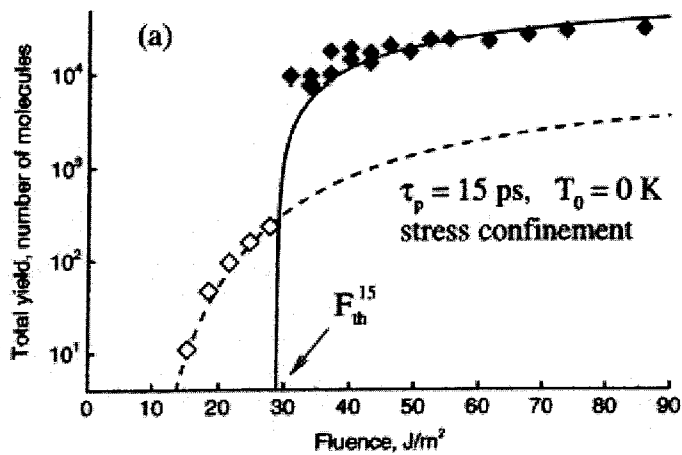


Figure 4: prédictions des modèles d'ablation et de désorption thermique du rendement d'éjection

Rendement total de molécules éjectées en fonction de la fluence laser à des températures initiales et des temps de pulse différents :

Températures initiales :

- (a,b) $T_0 = 0 \text{ K}$
- (c) $T_0 = 500 \text{ K}$

Temps de pulse laser :

- 15 ps pour (a)
- 150 ps pour (b) et (c)

Paramètres d'irradiation :

- Régime de confinement thermique pour (b) et (c)
- Régime de confinement acoustique pour (a)

- ◇ Données avant le seuil d'ablation
- ◆ Données après le seuil d'ablation
- Prédiction du modèle d'ablation
- - - Prédiction du modèle de désorption thermique (Eq. 7)

L'effet thermique, en régime de désorption, semble donc être le processus majeur responsable de la désorption d'espèces organiques. Cependant, d'autres processus comme nous l'avons déjà signalé peuvent être mis en jeu.

II.1.2 Désorption induite par transition électronique

Le fait que la longueur d'onde est un paramètre déterminant en désorption/ionisation laser ne fait aucun doute [Muller, 1987]. Cependant, l'influence de la longueur d'onde est principalement associée au processus d'ionisation.

Une approche de la désorption prenant en compte la longueur d'onde utilisée a été menée par Menzel et Gomer [Menzel, 1964]. Elle consiste à considérer la participation d'un état intermédiaire répulsif dans le mécanisme de désorption. L'absorption de photons UV par les complexes (adsorbant-molécule adsorbée) a pour effet de les porter dans un état électronique non-liant excité, super-excité, voir ionisé. A partir de ces états, une voie possible de désexcitation peut conduire à la dissociation de ce complexe. En effet, étant donné le principe de Franck-Condon, ces états excités ne sont pas dans leurs configurations d'équilibre. Dans ces configurations, les composés adsorbés sont souvent dans une gamme répulsive du potentiel d'interaction avec la surface. On observe alors la désorption de ce composé.

Ces considérations sur la désorption laser induites par des transitions électroniques du système (M+A) sont illustrées figure 5, M étant une surface métallique et A un composé adsorbé [Vertes, 1993-a]. Si l'état anti-liant est atteint, l'espèce A adsorbée subira un champ répulsif monotone et s'éloignera de la surface M avec une énergie cinétique ($E_{ex}-E_a$) où E_{ex} et E_a sont respectivement les énergies d'excitation et d'adsorption. Si la surface d'énergie potentielle de l'état excité anti-liant comporte une intersection avec la surface équipotentielle d'un état excité liant, un croisement inter-systèmes peut se produire, et le départ du composé peut-être retardé. Dans le cas où l'énergie d'excitation est assez importante pour peupler des niveaux électroniques supérieurs, la désorption d'ions peut être observée via un processus biphotonique (section II.2.1).

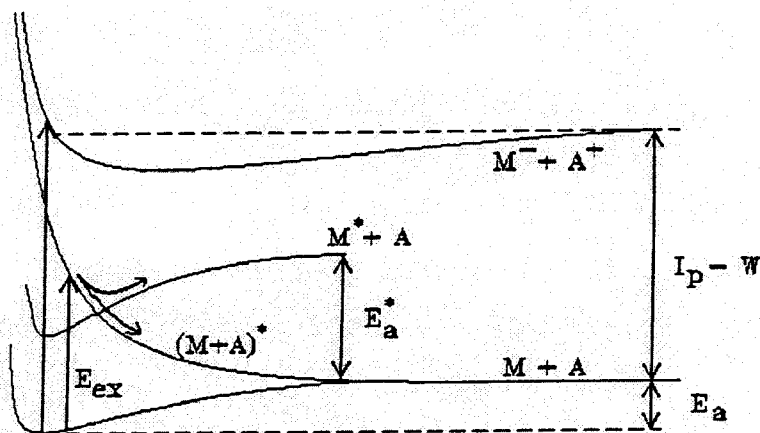


Figure 5 : Représentation schématique de la désorption induite par transition électronique lors de l'impact laser.

Le composé A adsorbé sur une surface métallique M peut-être excité vers un état réplusif.

La relaxation vers l'état désorbé M+A peut-être observée.

La particularité de ce modèle, outre qu'il ne fait pas intervenir l'effet thermique, est qu'il rend compte, dans le cas d'une excitation cohérente, de la conversion de l'énergie électronique en énergie cinétique et en énergie vibrationnelle pour permettre le départ des composés adsorbés suivant un mouvement cohérent de translation. Pour les polymères, aucune fusion de la surface de la cible n'est observée, les cratères sont très « purs » puisqu'aucune zone fondue indicatrice de processus thermiques n'est en effet observée. Les espèces désorbées présentent alors des distributions de vitesses très fortement orientées suivant la normale de la surface de l'échantillon [Garrison, 1984, 1985]. Des calculs en simulation de dynamique moléculaire confirment la faisabilité de ce mécanisme lors de l'interaction laser-matière. Cependant, l'expérience montre que ce modèle pourrait décrire un phénomène peu prépondérant dans la plupart des cas.

II.2 Les mécanismes d'ionisation par désorption/ionisation laser

Les processus conduisant à la formation des ions lors de l'interaction laser-matière sont intimement liés aux processus induits par l'ablation laser. Le rôle de la longueur d'onde du faisceau laser, s'il est prépondérant dans tous les processus de photo-ionisation en phase gazeuse, l'est beaucoup moins en phase solide. En effet, l'absorption multiphotonique par le matériau étant la première étape et l'expansion du plasma la dernière, l'influence de la longueur d'onde (absorption sélective du rayonnement laser) est très souvent masquée par les

caractéristiques du plasma ou du nuage gazeux (réactions ion-molécule) [Muller, 1987]. Dans ce cas, l'absorption va dépendre essentiellement de la densité électronique du plasma formé et par conséquent, de sa température.

A l'inverse, la longueur d'onde joue cependant un rôle important lorsque l'irradiance laser est de l'ordre de 10^6 W/cm², c'est à dire en régime de désorption. En effet, les calculs de température montrent l'impossibilité d'une ionisation purement thermique car les températures requises conduiraient systématiquement à la fragmentation des composés organiques [Vertes, 1993-a]. En ce sens, les mécanismes d'ionisation laser sont non seulement gouvernés par les potentiels d'ionisation et/ou les énergies de réseau, mais également par la nature, les niveaux d'énergie et la durée de vie des états électroniques mis en jeu, et donc, par les sections efficaces des transitions d'absorption ou d'émission, ainsi que par celles des autres processus de relaxation. Dans la plupart des cas, du fait de la forte concentration de photons laser sur des durées d'impulsion très courtes (de l'ordre de la nanoseconde), plusieurs photons peuvent être absorbés par les espèces irradiées pour conduire à un état ionisé.

II.2.1 L'ionisation multi-photonique

De nombreuses techniques impliquant l'absorption multiphotonique ont été exploitées [Cotter, 1985]. Ces techniques incluent l'ionisation multi-photonique (MPI), en mode résonant (REMPI, RIMS) ou non-résonant et la photo-dissociation. Comme les transitions électroniques sont impliquées, l'ionisation sélective d'une molécule ou d'un atome est possible. De plus, ces techniques offrent la possibilité d'étudier les transitions électroniques des molécules neutres qui peuvent être interdites suivant les règles de sélection.

En ce qui concerne l'étude de molécules organiques, l'ionisation multiphotonique peut-être utilisée pour augmenter la sensibilité des méthodes d'absorption ou de photo-ionisation. Les molécules organiques présentant des potentiels d'ionisation en général supérieurs à 7 eV, l'ionisation par absorption d'un photon requiert l'utilisation de longueurs d'onde de l'UV lointain qui sont difficiles à obtenir expérimentalement. L'ionisation multiphotonique permet de s'affranchir de cette barrière en utilisant des longueurs d'onde dans le domaine du visible et du proche UV (UV-A et UV-B, voir UV-C).

Cependant, en choisissant deux longueurs d'onde dans ce domaine, les caractéristiques des spectres de masse d'un composé sont différentes, indiquant un processus d'ionisation

impliquant les niveaux électroniques du composé étudié. Ainsi, Southon et al. [Southon, 1984] ont montré que la désorption/ionisation laser de composés organiques à 532 nm générait des produits de dégradation semblables à ceux obtenus par pyrolyse alors qu'à 266 nm, les spectres présentaient des informations structurales relatives aux molécules étudiées.

En effet, lorsque la longueur d'onde du laser coïncide avec celle d'une transition électronique de la molécule cible, on observe :

- une modification du rapport d'intensité entre les ions moléculaires et les fragments,
- une diminution de l'irradiance seuil nécessaire à l'ablation,
- une augmentation de l'influence du paramètre irradiance.

L'ionisation multiphotonique en mode résonant a particulièrement été étudiée par Schlag et al. [Schlag, 1980] qui ont, par exemple, étudié l'ionisation à deux photons (premier photon résonant) de la molécule du benzène en utilisant un laser UV pulsé à 259 nm, longueur d'onde correspondant à une forte bande d'absorption de la molécule de benzène (état $^1B_{2u}$ ← état fondamental). A faible irradiance, 10^6 W.cm^{-2} , le pic moléculaire est observé par spectrométrie de masse avec peu de fragments. La probabilité d'absorption d'un troisième photon est en effet faible, ce qui démontre bien l'efficacité de l'ionisation résonante en régime de désorption laser pour la conservation d'informations moléculaires et qu'il s'agit bien de processus en phase gazeuse.

Mettant à profit les travaux de Schlag, Heinen [Heinen, 1981] a proposé un mécanisme résonant qui passe par une excitation électronique. Hors résonance, au dessus du seuil d'ablation, le transfert d'énergie aux molécules a lieu de façon non-linéaire. Une non-proportionalité entre le flux d'énergie du faisceau incident et la réponse spectrale est observée. En mode résonant, le transfert direct de l'énergie incidente à la cible est observé grâce au retour de cette proportionalité.

La sélectivité de cette méthode d'ionisation est particulièrement intéressante pour séparer et caractériser des espèces présentes dans des milieux complexes par spectrométrie de masse. Cette problématique est souvent traitée par combinaison de la spectrométrie de masse à des techniques séparatives, telles que la chromatographie gazeuse (GC-MS) ou liquide (LC-MS), ou/et par spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). L'objectif de la technique REMPI est d'utiliser un laser délivrant une longueur d'onde permettant d'ioniser un composé dans un mélange complexe en utilisant un état résonant intermédiaire qui lui est caractéristique et spécifique.

Récemment, cette méthode combinée à la désorption laser et à un spectromètre de masse à temps de vol (L2ToFMS) a permis de dresser une « carte spectroscopique » des 16

HAP courants, définis par l'Environmental Protection Agency (EPA), sur une gamme de longueurs d'onde compris entre 260 et 320 nm, pour laquelle, l'énergie délivrée par le laser d'ionisation demeure constante (laser solide OPO pompé à 355 nm) [Rink, 2003]. Entre autre, cette méthode appliquée à l'analyse de HAP met en avant la possibilité de différencier des isomères qui présentent des toxicités différentes. Elle apporte également des informations sur les processus mis en jeu lors de l'ionisation REMPI à deux étapes. Il a en particulier été démontré que les propriétés de l'état excité singulet S_1 de ces molécules influencent considérablement l'efficacité de l'ionisation, notamment sur l'efficacité de l'absorption d'un second photon [Haefliger, 1998].

II.2.2 L'ionisation thermique

A plus forte irradiance, les mécanismes d'ionisation laser semblent moins dépendants de la longueur d'onde puisque dans ce cas, l'absorption va dépendre essentiellement de la densité électronique du plasma formé et par conséquent, de sa température. En effet, le temps d'interaction étant inférieur à la microseconde, la situation au point d'impact correspond, dans un plasma chaud, à celle d'un Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E. Local Thermodynamic Equilibrium) [Moenke-Blankenburg, 1989]. Théoriquement, dans une enceinte en équilibre thermodynamique, il existe une seule température qui fixe toutes les fonctions de distribution (Maxwell, Boltzmann, Planck, Saha). Il y a alors microréversibilité des processus ce qui se traduit par la réabsorption immédiate de tous les photons émis. Le rayonnement dans l'enceinte étant un rayonnement de corps noir, le flux d'énergie sortant doit être nul. Toutefois dans les plasmas créés en laboratoire, l'analyse du rayonnement sortant montre que la répartition de l'énergie est discontinue et présente des raies d'absorption ou d'émission. Ce rayonnement sortant ne suit donc pas la loi du corps noir (loi de Planck) et le flux d'énergie sortant n'est pas nul, compte tenu probablement de l'existence de gradient de température dans l'enceinte. La notion d'Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E.) a été ainsi introduite afin de permettre une étude plus précise du rayonnement du plasma. Dans un tel système, on définit la situation par une série de sous systèmes ayant chacun des températures différentes (Température d'atomisation, température d'ionisation, etc...).

De fortes densités électroniques sont nécessaires pour la production rapide d'un équilibre thermique. Pour les plasmas issus de l'interaction laser/matière, les densités électroniques sont importantes (10^{17} à 10^{22} $e^- \cdot cm^{-3}$) avec un temps de collision électron-ion pouvant être inférieur à 10^{-9} seconde. Ainsi, par l'utilisation de lasers pulsés, il est possible

que le plasma formé soit en équilibre thermodynamique local. Dans le cas d'une température de plasma suffisamment élevée, le densité ionique α_x peut être calculé à l'aide de la relation de SAHA EGGERT (équation 8):

$$\alpha_x = \frac{n_e \times n_i}{n_0} = \frac{2Z_+}{Z_0} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{kT}\right) \quad \text{Équation 7}$$

avec :

- n_e, n_i et n_0 : concentration des atomes, des ions et des électrons (en nombre d'entités par m^3) ;
- Z_+ et Z_0 : les fonctions de partition des atomes et des ions ;
- h et k : les constantes de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s et de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K ;
- m_e : masse de l'électron en kg ;
- T : température absolue en K ;
- I : énergie d'ionisation en J ;
- ΔI : dépression coulombienne (interaction répulsion) en J.

La connaissance de la densité ionique α_x permet d'évaluer la température du plasma qui, selon l'irradiance, le type de laser et les caractéristiques physiques du matériau, peut varier entre 6000 et 15000 K.

II.2.3 Création d'une zone frontière, réaction ion/molécule en phase gazeuse

Ce modèle d'ionisation postule l'existence d'une zone frontière de très haute densité et localisée à la proximité de la surface de l'échantillon, où les interactions ont lieu entre les neutres désorbés par effet thermique et les ions codésorbés. Il est probable que cette zone soit en non-équilibre thermodynamique, c'est à dire qu'on ne puisse en déterminer la température ou la pression à un instant donné [Muller, 1987].

En régime de désorption de molécules organiques, des ions pseudo-moléculaires de type $[M+X]^+$ où X est un alcalin sont souvent observés. Le modèle de la zone frontière permet d'expliquer leur formation. Ce modèle postule la formation d'adduit entre des ions

élémentaires de type K^+ , Na^+ générés au point le plus chaud de l'impact laser et les espèces organiques neutres désorbées sur le pourtour de l'impact laser. Cette chimie serait localisée à proximité de la surface de l'échantillon appelée zone frontière. Cette approche peut également mener à considérer une chimie plus active impliquant des réactions ions-molécules au niveau de cette zone qui permettrait d'expliquer la formation d'agrégats ionisés.

II.3 Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes limités à décrire les phénomènes prédominants lors de l'interaction laser-« matière particulaire » dans les conditions où nous allons l'exploiter. Cette description des différents processus de l'ablation/ionisation laser n'est en effet pas exhaustive. D'autres phénomènes tels les processus d'onde de choc, importants à très forte irradiance ($10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$) ou à très faible durée d'impulsion (ps ou fs) ne sont pas mentionnés ici.

Les différents processus décrits dans cette partie interviennent de manière plus ou moins prépondérante. En effet, comme nous l'avons vu en début de ce chapitre, ces processus sont dépendant des caractéristiques des lasers et des cibles. Dans l'optique de l'analyse d'espèces traces présentes en surface de particules, nous allons déterminer les conditions qui permettent au mieux le passage de la phase solide à la phase gazeuse de ces espèces et d'éviter leurs fragmentations par un apport trop important d'énergie au cours de l'impulsion laser.

III LA DESORPTION/IONISATION LASER ASSISTEE D'UNE MATRICE – MALDI (MATRIX ASSISTED LASER DESORPTION IONIZATION)

L'effet MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization traduit désorption/ionisation laser assistée par matrice) qui permet de porter de manière intacte les molécules de hautes masses en phase gazeuse sous formes ionisées, trouve son origine dans les travaux de Karas et Hillenkamp [Karas, 1987, 1988] et Tanaka [Tanaka, 1988]. Ces auteurs ont proposé d'inclure les molécules du composé à analyser dans une matrice absorbant fortement à la longueur d'onde du laser utilisé. Les méthodes de ces deux équipes ne diffèrent que par la nature chimique de la matrice. Dans les travaux de Tanaka, la matrice correspond à une suspension de particules de cobalt (diamètre de 300 \AA) dans le glycérol. Dans la méthode de Karas, la matrice est un composé organique à savoir l'acide nicotinique

présentant une forte absorption à 266 nm. Le couplage de ces méthodes avec la spectrométrie de masse à temps de vol a permis à ces auteurs de démontrer la faisabilité de l'analyse en masse de macromolécules. Cette technique d'abord dédiée à l'étude des biomolécules [Sthal, 1991] a été également appliquée aux HAP de hautes masses [Przybilla, 2000]. Compte tenu des différents travaux réalisés au laboratoire sur les complexes à transfert de charge d'HAP avec différents complexants, l'élaboration d'une stratégie MALDI-ToF mettant en jeu un complexant à transfert de charge comme matrice a été évaluée. Cette nouvelle approche peut-être considérée comme un cas particulier de l'ablation/ionisation laser des HAP complexés par un accepteur d'électrons π . En particulier, la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) est un accepteur qui absorbe à 337 nm, longueur d'onde généralement utilisée en MALDI-ToF, et qui forme des complexes donneurs-accepteurs d'électrons π avec les composés aromatiques polycycliques. Dans le cadre de notre étude, nous avons donc utilisé cette technique pour la caractérisation des HAP de basses masses, purs ou adsorbés sur des particules. Les notions exposées ci-après permettent une première approche de la technique MALDI sans en exposer toute la complexité.

III.1 Principe

Le principe de la méthode consiste dans un premier temps à former un dépôt de molécules à étudier (molécule cible) et de matrice en large excès (souvent, il s'agit d'un acide faible organique) de manière à obtenir une co-cristallisation entre la matrice et la molécule cible sur une surface métallique (Fig. 6). Ce dépôt est ensuite irradié pendant un temps très court (impulsion d'un laser à azote 3 ns) par un laser UV ou IR à une longueur d'onde correspondant à une bande d'absorption importante de la matrice et à une faible absorption de la molécule cible de manière à désorber et ioniser le mélange de matrice /échantillon co-cristallisé.

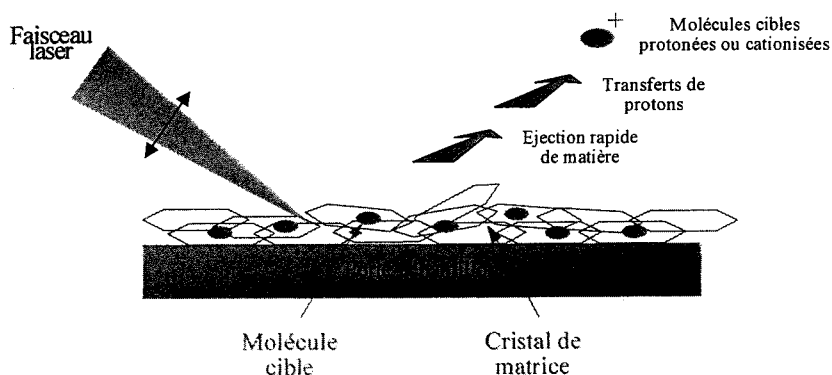


Figure 6 : Principe du MALDI [Angotti, 2001]

La matrice permet de limiter la dégradation de l'échantillon provoquée par l'absorption de l'énergie du faisceau laser incident.

En effet, l'énergie transmise par le laser est absorbée par la matrice, ce qui provoque son expansion en phase gazeuse, en entraînant les molécules d'échantillon, sous forme excitée et ionisée. La relaxation de la matrice sous forme d'énergie ro-vibrationnelle permet la dissociation de la matrice.

Les molécules cibles à analyser sont ionisées soit par attachement de proton ou de cations, soit par collision après désorption avec la matrice excitée ou d'autres molécules du plasma. Les ions monochargés, comme par exemple $[M+H]^+$, sont en général majoritaires sur les spectres MALDI. Les principales caractéristiques de cette technique sont :

- La désorption de molécules ionisées intactes, notamment pour les composés de très hautes masses moléculaires. A côté des ions pseudomoléculaires ($[M+H]^+$, $[M+Na]^+$, $[M-H]^-$...) on observe également des agrégats du type $[2M+H]^+$, $[3M+H]^+$, $[4M+H]^+$,
- Une sensibilité élevée,
- La rapidité et la simplicité d'analyse.

III.2 Les phénomènes de désorption/ionisation

Cependant, cette simplicité d'analyse ne doit pas faire oublier la complexité des processus MALDI, qui correspond à un cas particulier de la désorption/ionisation laser. Deux phénomènes essentiels se produisent. Le premier correspond à un processus de désorption où les molécules sont transférées de la phase condensée à la phase gazeuse. Le deuxième conduit à la formation de molécules ionisées. Actuellement les mécanismes sont mal connus et encore sujet à de nombreuses discussions et de nombreux travaux.

En ce qui concerne le processus de désorption MALDI, des études systématiques de nombreux paramètres ont permis à différents auteurs de proposer des modèles [Knochenmuss, 2003 ; Dreisewerd, 2003 ; Karas, 2003]. Notamment, comme l'ont montrés Fournier et al. [Fournier, 2002], la formation d'agrégats semble être considérée comme principalement responsable de la production des ions de molécule cible que M. Karas appellent les "lucky survivor ions".

Plusieurs équipes ont mis en évidence l'existence d'une valeur seuil limite de l'énergie de l'impulsion laser au-dessous de laquelle il n'est plus possible d'observer la désorption/ionisation du composé analysé [Ens, 1991]. Des études ont également montré la

nature collective du processus de désorption. Des mesures de distribution de vitesses initiales des ions issus de la matrice et du composé ont montré que ceux-ci peuvent être désorbés avec une énergie cinétique initiale élevée. Les vitesses initiales sont de l'ordre de plusieurs centaines de m.s^{-1} pour le composé analysé et de 1000 à 3000 m.s^{-1} pour la matrice. La distribution spatiale initiale des ions éjectés par MALDI est aussi une caractéristique du processus de désorption. Les mesures effectuées semblent indiquer un processus non thermique [Spengler, 1993].

Finalement, les principaux modèles proposés sont de trois types [Levis, 1994] : photothermique, photomécanique et photochimique.

Pour le mécanisme **photothermique**, l'énergie d'excitation vibrationnelle et électronique des molécules de matrice, provenant de l'absorption de photons, se convertit rapidement en énergie thermique. Cette énergie est utilisée pour rompre la cohésion du solide et produire la sublimation [Vertes, 1993-b]. Ce mécanisme a pour origine le modèle de désorption thermique proposé pour la désorption laser sans matrice (modèle déjà évoqué dans le paragraphe précédent).

Le modèle **photomécanique** fait intervenir la formation d'une onde de choc ou d'une impulsion de pression pour expliquer la désorption des molécules [Williams, 1991].

Le troisième modèle est de type **photochimique**. Le rayonnement laser permet de rompre les liaisons faibles inter et intramoléculaires, ce qui conduit à la formation d'un plasma très compressé, dont la densité est proche de la phase condensée, qui se relaxe rapidement. Ce modèle est habituellement utilisé pour expliquer l'ablation laser [Garrison, 1984].

En ce qui concerne l'ionisation, le rendement global est très faible. Le rapport entre les molécules neutres et les molécules ionisées éjectées a été estimé à 10^4 [Mowry, 1993]. L'hypothèse la plus communément admise pour expliquer l'ionisation du composé analysé par protonation (ou déprotonation) fait intervenir des interactions en phase gazeuse, dans le nuage gazeux constitué des espèces désorbées, avec les molécules de matrice [Dreisewerd, 1995]. Celle-ci participerait à l'ionisation du composé sous la forme de molécules neutres excitées [M E Gin-kQ:4,- L Preston, T. Solouki, M A White, D. H. Russell, *Org. Mass Spectrom.*, 1992, 27 827], de molécules protonées ou déprotonées [Ehring, 1992] ou encore d'ions radicalaires [Wang, 1993].

Les études relatives au processus d'ionisation par fixation de cations sont moins nombreuses. Toutefois, plusieurs indices laissent à penser que la cationisation se produirait en phase

gazeuse par collision entre un cation désorbé directement à partir du dépôt cristallin et le composé à analyser. Ainsi, en utilisant simultanément un laser pour irradier un dépôt d'iodure de sodium et produire des cations Na^+ en phase gazeuse, et un deuxième laser pour désorber un peptide mélangé à la matrice, Wang et al. [Wang, 1993] ont noté une augmentation d'un facteur 4 de l'intensité absolue du signal $[\text{peptide}+\text{Na}]^+$ par rapport au signal obtenu par irradiation directe du mélange peptide/matrice.

Comme pour la protonation (ou la déprotonation), différents auteurs ont proposé la participation de la matrice dans le processus de cationisation. L'espèce active serait alors la matrice excitée sous forme de sel [Liao, 1995] ou de manière plus indirecte les cations libérés suite à la photodécomposition en phase gazeuse du sel de matrice.

En conclusion, actuellement, aucun travail n'a permis d'établir de manière certaine et globale les mécanismes régissant les processus de désorption et d'ionisation MALDI.

III.3 Matrices et mode de dépôt

Les travaux publiés ont fait ressortir l'influence de la matrice (nature chimique, cristallisation...) et le mode de préparation de l'échantillon sur les résultats obtenus.

III.3.1 Matrices

La première matrice utilisée a été l'acide nicotinique étudiée à 266 nm. Par la suite d'autres matrices ont été employées et la recherche de nouvelles matrices est toujours d'actualité. Il n'y a pas à l'heure actuelle de règles pour le choix de la matrice et les applications s'appuient toujours sur des observations expérimentales. Toutefois, il est admis qu'une matrice doit assurer trois fonctions principales :

- Elle isole les molécules de la molécule cible et minimise les interactions intermoléculaires ; la formation d'une solution solide homogène représente le cas idéal,
- Elle constitue un intermédiaire de transfert d'énergie entre le rayonnement laser et le composé analysé ; elle protège ainsi les molécules du composé étudié d'une dégradation thermique lors de l'irradiation laser,

- Elle favoriserait l'ionisation par transfert de charge : protonation ou déprotonation, cationisation, échange d'électrons. Les mécanismes régissant les processus d'ionisation ne sont pas encore clairement établis.

Ces trois fonctions conditionnent le choix des matrices. La compatibilité physico-chimique entre la matrice et le composé à analyser est également nécessaire. L'absorption de la matrice joue également un rôle majeur. La matrice cristallisée doit présenter une forte abondance à la longueur d'onde du laser utilisé. Enfin, la sublimation du dépôt cristallin sous vide doit être faible. Ceci conditionne la durée pendant laquelle l'échantillon peut être analysé.

En ce qui concerne notre étude, les composés aromatiques polycycliques (analytes) échangent peu leurs protons et se protonent difficilement (affinité protonique comprise entre 820 et 890 kJ.mol⁻¹). Les interactions avec les matrices classiques de type acides de Brønstedt ne seraient pas assez efficaces pour conduire à l'ionisation des HAP par transfert de protons.

Par contre, les HAP sont de bons donneurs d'électrons (HOMO élevée). Ils sont alors susceptibles de réagir avec une matrice ayant des propriétés d'accepteur d'électron π (LUMO basse) absorbant à la longueur d'onde d'irradiation. Le transfert de charge s'effectuant durant le processus MALDI résulterait d'un transfert d'électron de l'HOMO des composés aromatiques polycycliques vers la LUMO de la matrice (accepteur). Nous étudierons ces différents cas en dernière partie du chapitre IV.

III.3.2 Mode de dépôt

Les méthodes de dépôt sont nombreuses. La préparation la plus couramment utilisée est la méthode simple appelée "dried droplet method" (séchage d'une gouttelette d'une solution concentrée en matrice et diluée en analyte sur une cible métallique à la pression atmosphérique et à température ambiante). Cette technique de préparation de l'échantillon présente les avantages d'être simple, rapide et efficace dans un grand nombre de cas. Elle nécessite cependant que le composé étudié et la matrice aient des solubilités voisines dans les solvants utilisés, afin d'éviter la précipitation de l'un des deux constituants au moment du mélange. Plusieurs équipes ont tenté d'améliorer cette technique en modifiant la vitesse de séchage ou le mode de dépôt du mélange matrice/composé. Des séchages sous courant d'azote ou sous vide ont ainsi été proposés [Weinberger, 1993].

D'autres préparations dites "méthode sandwich" (échantillon déposé sur un film de matrice avant d'être lui-même recouvert par une dernière couche de matrice) ont été développées. D'autres auteurs ont proposé un mode opératoire consistant à préparer des couches minces de matrices soit par préparation de pastilles soit par évaporation de la matrice seule sur le porte échantillon et de déposer un faible volume de la solution contenant le composé à analyser. Le principe de l'électrospray [Perera, 1995] a été également utilisé pour réaliser des dépôts minces et réguliers. Lors du dépôt de matrice sur la molécule cible par cette technique, il pose le problème de la co-cristallisation puisque la matrice est désolvatée lorsqu'elle atteint la molécule cible.

III.3.3 Conclusion

La découverte de l'effet de matrice pour désorber des molécules cibles de haute masse moléculaire de façon quasi intacte a révolutionné la spectrométrie de masse. De part sa capacité à ioniser sélectivement les molécules sans les détruire, la technique MALDI se révèle un outil indispensable à l'analyse des polymères. Cependant, les processus conduisant à la formation sont complexes et ne sont pas encore totalement compris et maîtrisés. En dépit de progrès substantiels dans ce domaine ces dernières années, aucune description unifiée de la nature et des caractéristiques MALDI n'a vu le jour. On en est réduit à une approche empirique du phénomène, qui est elle même rendue difficile par l'utilisation d'une grande variété de dispositifs expérimentaux.

IV CONCLUSION

Les processus d'interaction entre la matière et un faisceau laser sont, comme nous avons pu le constater, complexes. De nombreux paramètres, tant au niveau des propriétés du matériau irradié (absorption, conductivité thermique,...) que du laser lui-même (longueur d'onde, temps d'impulsion, irradiance,...) interviennent. Nous avons tenté, dans ce chapitre, de faire le point sur les différents mécanismes d'ablation/ionisation et de désorption/ionisation proposés dans la littérature afin de mieux appréhender et contrôler le transfert de matière de la phase condensée à la phase gazeuse sous bombardement de photons. La nature complexe des particules diesel et la présence de mélange complexe de HAP en leur sein nous ont poussé à

rechercher des conditions pour lesquelles les espèces sont directement émises de la surface de la particule sans recombinaison ou fragmentation. Deux démarches apparaissent envisageables au regard des processus décrits dans ce chapitre. La première correspond à une désorption à faible irradianance et à courte longueur d'onde, domaine de forte absorption des HAP. La seconde, toujours à faible irradianance, correspond à la désorption/ionisation assistée par matrice ou MALDI. Nous allons successivement décrire dans le chapitre suivant chacune de ces approches.

Bibliographie

[Andre, 1992] ; « *Techniques d'utilisation des photons – Principes et applications* », Andre, J.C. ; Vannes, A.B. ; Planche, R. ; Godin, P., DOPEE 85, Impression Melun, **1992**

[Angotti, 2001] ; « Etude par spectrométrie de masse des photoréactions laser de sensibilisants colorés utilisés en thérapie photodynamique (PDT) » ; Angotti, Marc, Thèse de Chimie à l'Université de Metz, 2001.

[Berkovitz, 1964] ; Berkovitz, J. ; Chupka, W. A., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 40, 2735

[Catherinot, 1996] ; Catherinot, A. , *Ecole sur l'ablation laser*, Garchy, **1996**

[Cotter, 1985] ; “Lasers and Mass Spectrometry”, Cotter R. J., *Anal. Chem.*, 56, **1984**, 485A-504A

[Dreisewerd, 1995] ; Dreisewerd, K. ; Schurenberg, M. ; Karas, M. ; Hillenkamp, F., *Int. J. Mass Spectrom. Ion.*, **1995**, 141, 127

[Dreisewerd, 2003] ; “The Desorption Process in MALDI”, K. Dreisewerd, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 395

[Ehring, 1992] ; Ehring, H. ; Karas, M. ; Hillenkamp, F., *Org. Mass Spectrom.*, **1992**, 27, 472

[Eloy, 1968] ; Eloy, J. F., *Methodes Phys. Anal.*, **1968**, 5, 161

[Eloy, 1985] ; Eloy, J.F. , « Les lasers de puissance – Applications », Ed. Masson, Paris, 1985

[Ens, 1991] ; Ens, W. ; Mayer, Y. M F. ; Standing, K G. , *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1991**, 5, 1172

[Fenner, 1968] ; Fenner, N. C. ; Daly, N. R., *J. Mater. Sci.*, **1968**, 3, 259

[Fournier, 2002] ; “Delayed extraction axperiments using a repulsive potential before ion extraction: evidence of clusters as ion precursors in UV-MALDI. Part I: dynamical effects with the matrix 2,5-dihydroxybenzoic acid” ; Fournier, I. ; Brunot, A. ; Tabet, J.-C. ; Bolbach, G., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 213, 203

[Garrison, 1984] ; Garrison, B. J. ; Srinivasan, R., *Appl. Phys. Lett.*, **1984**, 44, 849-851

[Garrison, 1985] ; Garrison, B. J. ; Srinivasan, R., *J. Appl. Phys.*, **1985**, 57, 2909-2914

[Gaumet, 1996] ; Gaumet, J.J. ; Membrey, F. ; Chambaudet, A., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, t. 322, Série Iib, **1996**, 507

- [Haefliger, 1998]; "Laser Mass Spectrometric Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Wide Wavelength Range Laser Multiphoton Ionization Spectroscopy", Haefliger, O. P. ; Zenobi, R., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2660-2665
- [Haglund, 1996]; "Microscopic and mesoscopic aspects of laser-induced desorption and ablation", Haglund, R. F., *Applied Surface Science*, **1996**, 96-98, 1-13
- [Heinen, 1981]; Heinen H. J., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1981**, 38, 309-322
- [Hercules, 1984]; Hercules, D.M. ; Day, R.J. ; Balasanmugam, K. ; Dang, T.A. ; Li, D.C.P., *Anal. Chem.* **1984**, 54, 280A
- [Hillenkamp, 1975]; Hillenkamp, F. ; Unsold, E. ; Kaufmann, R. ; Nitsche, R. , *Nature*, **1975**, 256, 119
- [Karas, 1987]; Karas, M. ; Bachmann, D. ; Bahr, U. ; Hillenkamp, F., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1987**, 78, 53
- [Karas, 1988]; Karas, M. ; Hillenkamp, F., *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2299
- [Karas, 2003]; "Ion formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism", Karas, M. ; Krüger, R., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 427
- [Knochenmuss, 2003]; "MALDI Ionization: The Role of In-Plume Processes", Knochenmuss, R.; Zenobi, R., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 441
- [Knox, 1967]; Knox, B. E. ; Vastola, F.J., *Laser Focus*, **1967**, 3, 15
- [Levis, 1994]; Levis, R., *Annual Rev. Phys. Chem.*, **1994**, 45, 483
- [Liao, 1995]; Liao, P.C. ; Allison, J., *J. Mass Spectrom.*, **1995**, 30, 408]
- [Lincoln, 1965]; Lincoln, K. A., *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 541
- [Menzel, 1964]; Menzel, D. ; Gomer, R. ; *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 3311-3328; Antoniewicz, P. R., *Phys. Rev. B*, **1980**, 21, 3811-3815
- [Moenke-Blankenburg, 1989]; Moenke-Blankenburg, L., *Laser microanalysis*, A Wiley-Interscience publication, chapitre 3, p 21, 1989
- [Mowry, 1993] Mowry, C. D. ; Johnston, M. V., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1993**, 7, 569
- [Muller, 1987]; Muller, J. F. ; *Spectra* 2000, **1987**, 15, 23-30
- [Perera, 1995]; Perera, I. K.; Perkins, J. ; Kantartzoglou, S., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, 9, 180

[Przybilla, 2000] ; "MALDI-TOF Mass Spectrometry of Insoluble Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a New Method of Sample Preparation", Przybilla L., Brand J-D., Yoshimura K., Rader H. J., Müllen K., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 4591-4597

[Rink, 2003] ; "Mass-selected Resonance-Enhance Multiphoton Ionisation Spectra of Laser-Desorbed Molecules for Environmental Analysis : 16 representative polycyclic aromatic compounds", Rink, J. E. ; Boesl, U., *Eur. J. Mass Spectrom.*, 9, **2003**, 23-32

[Schlag, 1980] ; Boesl, U. ; Neusser, H. ; Schlag, E. W., *J. Chem. Phys.*, 72, **1980**, 4327

[Southon, 1984] ; Southon, M. J. ; With, M. C. ; Harris, A. ; Wallach, E. R. ; Myatt J., *Vacuum*, 1984, 34, 903-909

[Spengler, 1993] ; B. Spengler, V. Bekelmann, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*, **1993**, 82, 379

[Srinivasan, 1994] ; R. Srinivan, *Laser ablation : Principle and Application*, Ed J.C. Miller Springer Verlag, Berlin, 1994

[Sthal, 1991] ; Stahl, B. ; Steup, M. ; Karas, M. ; Hillenkamp, F., *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1463

[Struyf, 1996] ; "Desorption/ionization of Inorganic Compounds in Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry with External Ion Source", Struyf, H. ; Van Vaeck, L. ; Poels, K. ; Van Grieken, R. E., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1993**, 10, 551

[Tanaka, 1988] ; Tanaka, K. ; Waki, H. ; Ido, Y. ; Akita, S. ; Yoshida, Y. ; Yoshida T., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1988**, 2, 151

[Van Vaeck, 1993] ; Van Vaeck, L. ; Van Roy, W. ; Gijbels, R. ; Adams, F., extrait de « Laser Ionization Mass Analysis », Chemical Analysis Series, Ed. Vertes, Vol. 124, John Wiley & Sons, Inc., NY, **1993**, 177-319

[Van der Peyl, 1982] ; Van der Peyl, G. J. Q. ; Haverkamp, J. ; Kistmaker, P.G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **1982**, 125-141

[Vastola, 1970] ; Vastola, F.J. ; Mumma, R.O. ; Perone, A.J., *Org. Mass Spectrom.*, **1970**, 3, 101

[Vertes, 1993-a] ; "Methods Utilizing Low an Medium Laser Irradiance", A. Vertes, R. Gijbels, *Laser Ionization Mass Analysis*, Chap. 3, Chemical Analysis Series, Vol. 124, John Wiley & Sons, Inc., NY, **1993**, 127-175

[Vertes, 1993-b] ; Vertes, A. ; Irinyi, G. ; Gijbels, R., *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 2389

[Wang, 1993] ; Wang, B. H. ; Dreisewerd, K. ; Bahr, U. ; Karas, M. ; Hillenkamp, F., *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, **1993**, 4, 393

[Weinberger, 1993] ; Weinberger, S. R., *Proc. 41st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, **1993**, San Francisco, p.775

[Wiley, 1968] ; Wiley, R. H. ; Veeravagu, P., *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 2417

[Williams, 1991] ; Williams, P. ; Sundqvist, B. U. R., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1991**, 8, 574

[Zhigilei, 2003] ; “Computer Simulations of Laser Ablation of Molecular Substrates”, Zhigilei, L. V. ; Leveugle, E. ; Garrison, B. J. ; Yingling, Y. G. ; Zeifman, M. I., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 321

Chapitre IV

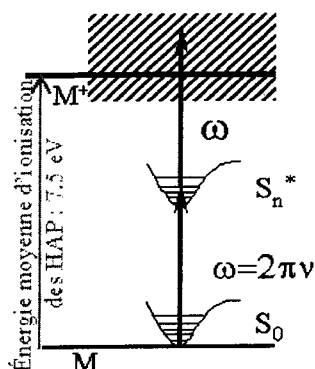
Partie expérimentale

Chapitre IV : Partie expérimentale

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les espèces organiques constituent une part importante des particules diesel, c'est notamment le cas des composés aromatiques polycycliques. Pour examiner ces espèces par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse, il est nécessaire d'optimiser la première étape : l'interaction laser-matière.

Il y a deux énergies seuils caractéristiques de la désorption/ionisation laser : le seuil d'ionisation et le seuil de formation d'un micro-plasma. Ces deux seuils représentent respectivement le minimum et le maximum d'énergie nécessaire à l'obtention d'informations exploitables pour l'analyse de particules par laser désorption/ionisation couplée à la spectrométrie de masse. En effet, pour conserver l'information moléculaire des espèces présentes en surface des particules, il est nécessaire de limiter leur fragmentation et d'éviter l'ablation des particules de suies. A une irradiance laser comprise entre 10^6 et 10^7 W.cm⁻², le régime de désorption prédomine. A priori, en considérant le support des PAC comme étant des particules de suies, composées principalement de carbone qui absorbe très fortement dans une gamme de longueurs d'onde étendue, le modèle thermique semble être le plus représentatif du processus de désorption laser dans le cadre de l'analyse des particules diesel.

En régime de désorption, l'ionisation des espèces désorbées et portées en phase gazeuse est favorisée par les longueurs d'onde ultraviolettes. En particulier, il a été montré que l'ionisation laser de ces composés est assez sélective aux longueurs d'ondes UV très courtes [Verdun 1986], [Delmas 1994], [Schmitt 1999].



*Processus à 2 photons
Molécules organiques
à 221.67 nm (5.59 eV)*

Figure 1 : Exemple d'ionisation résonante à deux photons pour une molécule organique

En effet, ces composés tels que les 17 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) définis par l'EPA (Environmental Protection Agency) possèdent une énergie d'ionisation moyenne de l'ordre de 7,5 eV (Fig. 1). Par l'utilisation de photons de 5,5 eV (225.7 nm), Verdun et al. [Verdun, 1984] ont montré que l'ionisation de HAP présents sur des particules issues de cokeries était particulièrement sélective et permettait de diminuer le seuil de détection par LAMMA (LAsER Microprobe Mass Analyser). A cette longueur d'onde, le mécanisme d'ionisation de ces composés organiques est associé à l'absorption de deux photons UV puisque la plupart des HAP présentent des bandes d'absorption assez larges et importantes à cette longueur d'onde. Dans ces conditions, pour une espèce M, on observe la formation d'ions radicalaires $M^{\bullet+}$.

Dans ces conditions, il est possible d'exploiter cette méthode d'ionisation en spectrométrie de masse pour observer les pics moléculaires intacts des composés aromatiques polycycliques adsorbés sur les particules diesel. Nous allons étudier l'influence de différents paramètres d'analyse par LDI/FTMS sur la détection d'espèces adsorbées sur des particules diesel collectées dans des conditions décrites dans le chapitre 1.

I LA DESORPTION/IONISATION LASER DE PARTICULES

I.1 Préparation des échantillons

Pour chaque expérience, une petite partie du filtre à analyser (rectangle d'environ 2 mm×10 mm) est soigneusement découpé au scalpel et manipulé à l'aide de pinces. Ce morceau de filtre est ensuite positionné sur un porte-échantillon puis fixé par un adhésif aluminisé.

Le porte-échantillon est placé dans la chambre d'échantillonnage. Lorsque la pression qui règne dans la chambre d'échantillonnage atteint 2.10^{-6} mbar, l'échantillon est introduit dans l'enceinte du spectromètre de masse.

I.2 influence de la nature du support

Les particules sont collectées sur des filtres en Téflon (Pallflex TX40H120WW, $\varnothing=47$ mm). Ces filtres sont composés de fibres téflonnées agencées de manière compact (Fig. 2).

Pour appréhender les espèces adsorbées sur les particules, les études sont réalisées en régime de désorption/ionisation laser, c'est à dire à faible irradiance. Avant de commencer l'analyse de ces particules sur ce type de support, il est essentiel d'étudier le support lui-même afin de mettre en évidence les espèces qui lui sont propres et qui pourraient interférer sur l'analyse des particules ou des composés qui y sont adsorbés. Une première analyse d'un filtre vierge a été conduite à différentes irradiances : 2.10^9 W.cm⁻², 8.10^7 W.cm⁻² et 2.10^6 W.cm⁻².

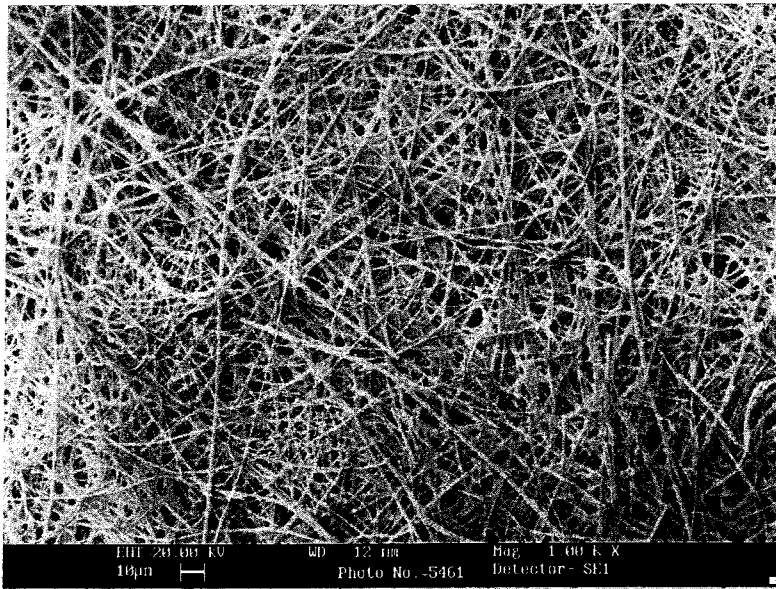


Figure 2 image MEB d'un filtre vierge utilisé pour le prélèvement de particules diesel

En mode de détection positif et à forte irradiance (spectre a, Fig. 3), certains ions détectés sont relatifs au matériau polymérique du Téflon : CF^+ (m/z 31), CF_3^+ (m/z 69), $C_2F_3^+$ (m/z 81).

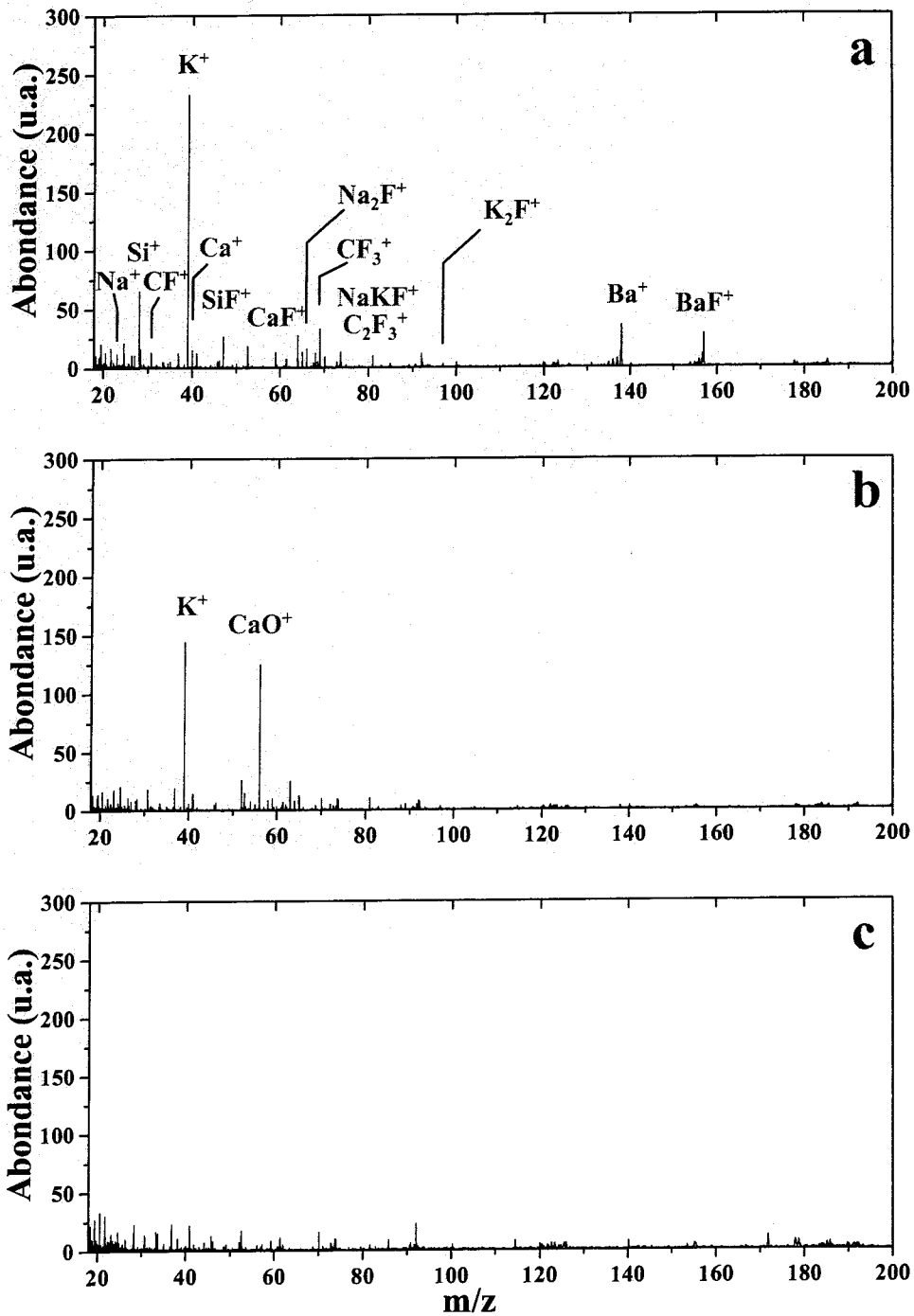


Figure 3 : Analyse FTICRMS à 222 nm d'un filtre vierge à différentes irradiances
 a. 2.10^9 W.cm^{-2} ; b. 8.10^7 W.cm^{-2} ; c. 5.10^6 W.cm^{-2}

Les autres espèces détectées sont relatives à la charge minérale du filtre, sans doute liée à la fibre de verre. On distingue essentiellement : Na^+ (m/z 23), K^+ (m/z 39), Si^+ (m/z 28),

Ca^+ (m/z 40), Ba^+ (m/z 138), ainsi que des combinaison avec des atomes de fluor issus de l'ablation du Téflon, BaF^+ (m/z 157), Na_2F^+ , NaKF^+ , K_2F^+ , CaF^+ , SiF^+ .

En mode de détection positif et à irradiance intermédiaire (spectre b, Fig. 3), seules deux espèces ioniques sont détectées : K^+ (m/z 39) et CaO^+ (m/z 56).

A faible irradiance (spectre c, Fig. 3), en régime de désorption/ionisation laser, le spectre obtenu ne laisse apparaître que du bruit de fond (fréquences parasites liées à des radiofréquences ambiantes, bruit de fond électronique plus ou moins intense et visualisées par des pics de masse qui ne correspondent à aucun composé réellement présent sur les échantillons ; à m/z 108, 115, 123, 128, 153, 184, 236, 243, 249, 270, 278, 285, 318, 332, 343, 368, 389 et 417). En travaillant à ce régime sur des filtres chargés de particules, les espèces détectées ne seront relatives qu'aux espèces propres aux particules.

I.3 Limitation des éléments affectant la reproductibilité

La répartition inhomogène des particules sur le filtre, la rugosité du filtre et la fluctuation de l'énergie laser d'un tir à l'autre sont des éléments qui affectent la reproductibilité. Il est nécessaire de définir une séquence d'analyse qui limite ces effets.

Il est possible d'effectuer la moyenne sur plusieurs spectres réalisés à des endroits différents de l'échantillon. Nous avons pu observer qu'en réalisant la moyenne sur 20 spectres de masse, correspondant à 20 tirs laser différents, la distribution des espèces détectées variait considérablement. En portant le nombre de spectres moyennés à 100, le spectre résultant de la moyenne montre une distribution en espèces détectées reproductible (en terme de distribution relative des espèces).

L'ensemble des spectres reportés dans ce mémoire a été réalisé sur la moyenne de 100 tirs laser et donc de 100 spectres de masse, réalisés à des endroits différents de l'échantillon. En effectuant cette séquence, les variations que nous avons observées sont dues à des inhomogénéités de composition chimique et non à des perturbations instrumentales. De plus, il faut garder à l'esprit que notre méthode permet une analyse de surface. Les espèces libérées par désorption laser sont donc issues des premières couches de surface de l'échantillon. C'est à dire que l'interaction du faisceau laser avec la surface de l'échantillon peut modifier sa composition chimique et la distribution relative des espèces. Pour obtenir des données reproductibles et développer une approche quantitative, il est nécessaire de ne prendre en compte que le premier spectre réalisé par le premier tir laser sur les particules [Weickhardt,

2002]. C'est une obligation de réaliser chaque spectre à des endroits différents de l'échantillon.

Les conditions d'analyse ont également une influence certaine sur les espèces détectées, notamment la pression qui, comme nous l'avons vu, est un facteur limitant pour l'analyse de composés présentant de fortes pressions de vapeur. Pour pouvoir comparer les empreintes spectrales de différents échantillons, les morceaux de filtres sont disposés sur le même porte-échantillon et analysées de façon successive de manière à se placer dans des conditions d'analyse (température, pression, irradiance laser,...) rigoureusement identiques.

I.4 Influence de la longueur d'onde

Différentes longueurs d'onde ont été évaluées pour l'analyse de particules : 355 nm, 266 nm et 222 nm (Fig. 4).

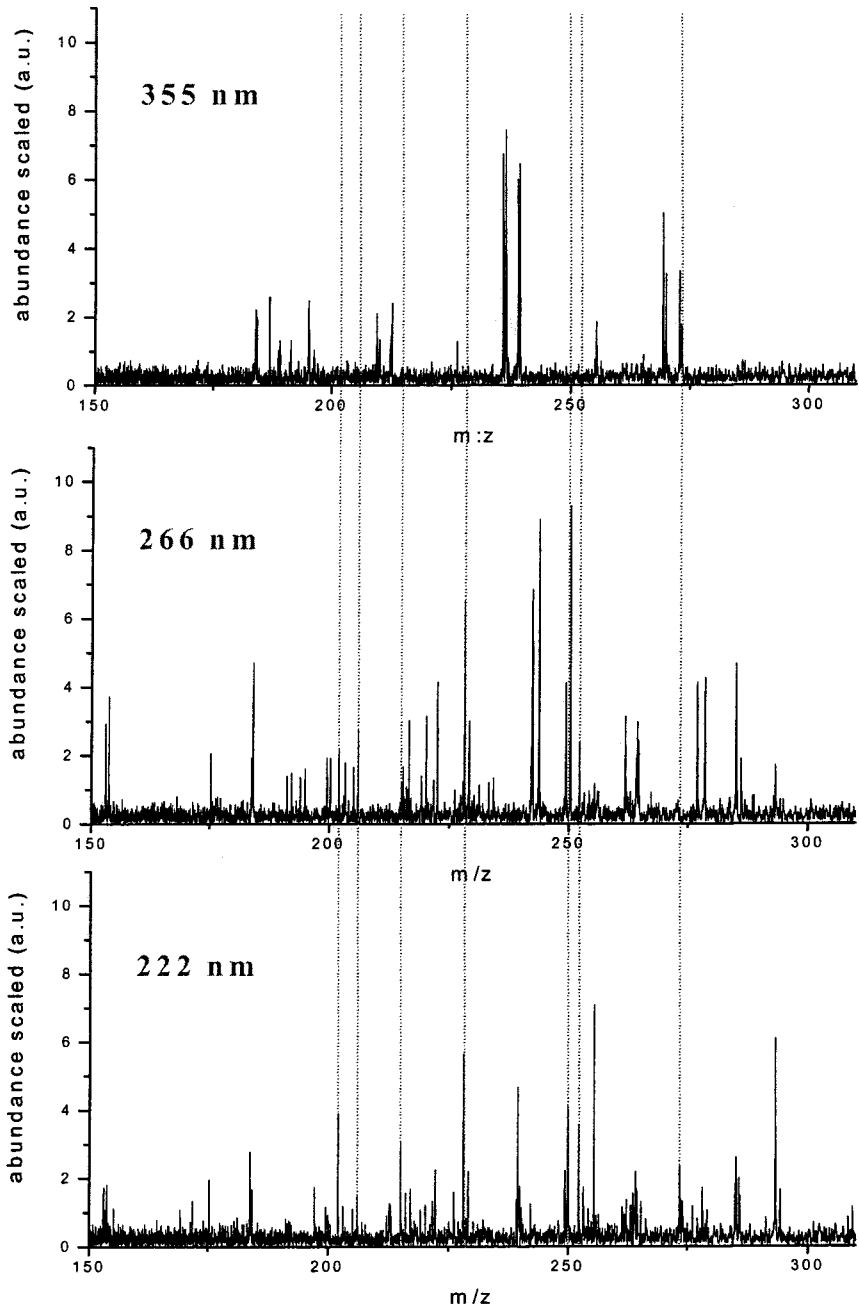


Figure 4 : Spectres de particules par désorption/ionisation laser à faible irradianance ($2 \cdot 10^6 \text{ Wcm}^{-2}$) pour différentes longueurs d'onde (355 nm, 266 nm, 222 nm)

Les deux premières longueurs d'onde sont produites par un laser Nd:YAG respectivement triplé et quadruplé en fréquence, et la longueur d'onde 222 nm est issue d'un laser accordable en fréquence (cf. chapitre II).

Ces trois spectres ont été réalisés avec la même séquence d'analyse FTICRMS. Il faut tout de même considérer que le couplage des différentes longueurs d'onde avec le

spectromètre de masse s'organise sous forme de campagnes de plusieurs jours. Par conséquent, les conditions d'analyse ne sont pas exactement les mêmes d'une campagne à l'autre et dépendent essentiellement des échantillons analysés précédemment.

Cependant, des tendances générales peuvent être tirées de ces expériences. La première chose à remarquer est que, parmi les espèces détectées, quelques pics de masse peuvent être attribués à la présence de PAC dont des HAP (lignes en pointillés). L'abondance des espèces détectées est globalement assez faible.

A la différence d'une analyse à 355 nm où aucun ion relatif à la présence de PAC n'est détecté, la présence de PAC est mise en évidence de façon comparable à 222 et 266 nm. Une différence significative de la longueur d'onde sur les espèces produites apparaît donc. A priori, l'étape de désorption a lieu selon des processus thermiques ne dépendant pas de la longueur d'onde utilisée. Le rendement de désorption ne peut donc pas être mis en cause pour expliquer les différences observées. Seule l'étape d'ionisation permet d'expliquer les différences observées en fonction de la longueur d'onde. La plupart des PAC possédant une structure de deux à six cycles ont un spectre d'absorption présentant des bandes d'absorption intenses à 222 et 266 nm. L'absorption de deux photons est par conséquent une voie d'ionisation hautement probable. A 355 nm, l'ionisation des PAC considérés nécessite l'absorption d'au moins trois photons. Ceci n'est possible qu'avec des flux de photons élevés, ce qui a pour effet d'induire l'ablation des particules de suies et la fragmentation des molécules organiques.

I.5 Influence de l'irradiance

Lors de l'interaction laser/matière, plusieurs effets photothermiques, photomécaniques et photochimiques entrent en compétition (cf. Chapitre III). L'irradiance est par conséquent un paramètre critique. L'étude de particules carbonées par ablation/ionisation laser peut-être conduite à différentes irradiances, selon les informations recherchées. De nombreuses études de particules atmosphériques ont été réalisées à forte irradiance, notamment en analyse on-line particule par particule (AToFMS,...). Ces conditions d'analyses apportent surtout une information élémentaire, les particules sont en effet dans ces conditions pulvérisées. De nombreuses collisions se produisent alors au sein du plasma et conduisent à la formation d'espèces recombinaisons. On observe, en effet, dans ces conditions des espèces de type C_nH_m ionisées ($n > 1, 0 < m < 4$), CN^- et NO_2^- , les espèces alcalines (Na, K) alcalinoterreuses (Ca, Mg...) et métalliques (Pb, Zn) sous forme plus ou moins agrégée, avec ou sans présence

d'oxygène. L'ensemble de ces espèces reflète la présence de matière carbonée et hydrocarbonnée, de composés azotés et/ou oxygénés, d'espèces minérales plus ou moins oxydées, ainsi que de métaux. L'information obtenue est une information brute directement liée à la composition chimique des particules.

Cependant, pour étudier les composés en surface des particules, il est indispensable de conserver intacte ces espèces moléculaires et de limiter la détérioration du corps de la particule. Elle est en effet susceptible de former des espèces réactives menant à la formation de produits de recombinaison en phase gazeuse. Pour cela, l'interaction laser-matière doit être la plus douce possible afin de porter les molécules d'intérêt en phase gazeuse. Il est clair que ces conditions ne peuvent être réalisées qu'en régime de désorption. Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'en régime de désorption/ionisation laser, c'est à dire à faible irradiances, l'utilisation d'une courte longueur d'onde dans l'UV favorise l'ionisation des espèces organiques telles que les PAC. Nous avons donc analysé par LDI/MS des particules émises par un véhicule diesel, pour étudier l'influence de l'irradiance en mode de désorption à 222 nm, sur une gamme d'irradiance comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $2 \cdot 10^7$ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Fig. 5).

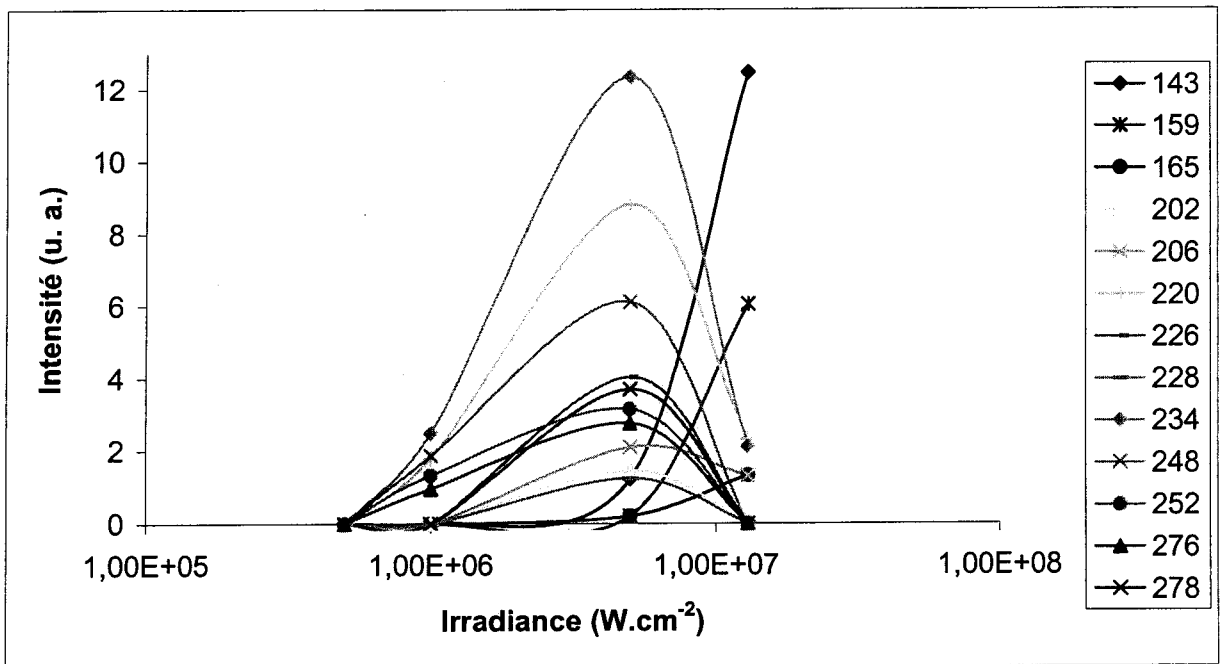


Figure 5 Evolution de l'intensité de certaines des espèces détectées par LDI/MS à 222 nm en fonction de l'irradiance
[attribution des espèces ionisées : cf page suivante]

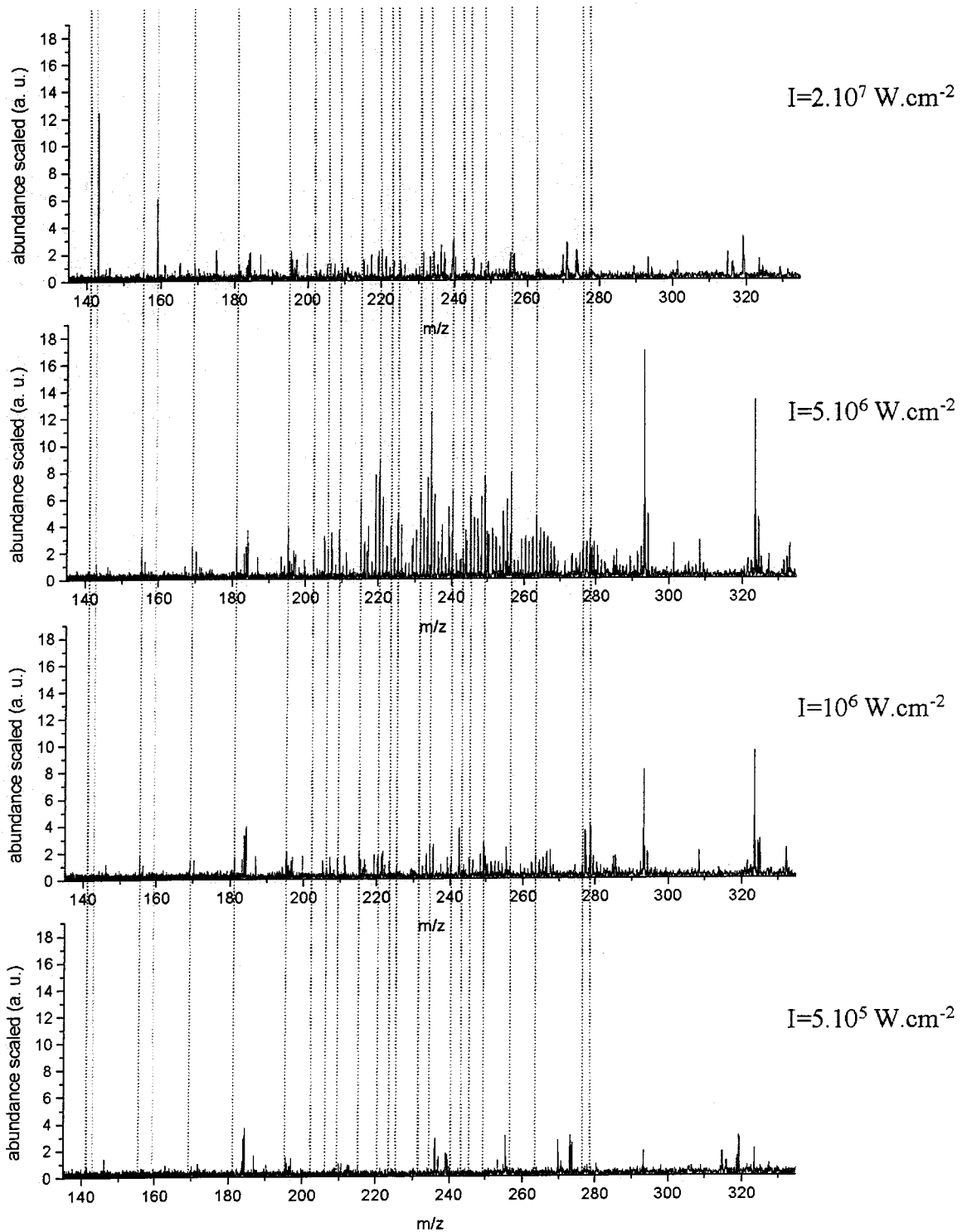


Figure 6 Spectres LD/MS à 222 nm de particules carbonées en fonction de l'irradiance

Sur les quatre spectres réalisés à des irradiances différentes, de nombreuses espèces sont détectées. La plupart d'entre-elles ont été identifiées comme étant des PAC (HAP plus ou moins alkylés) (lignes en pointillés bleus) ou des espèces relatives à des sulfates (en pointillés

violet). Nous avons reporté l'évolution de l'intensité des espèces les plus significatives en fonction de l'irradiance (Fig. 6). Deux familles sont représentées :

- des PAC mis en évidence par la détection d'ions moléculaires $M^{+\bullet}$:

m/z	formule	isomère
202	$C_{16}H_{10}$	pyrène
206	$C_{16}H_{14}$	C2-phénanthrène
220	$C_{17}H_{16}$	C3-phénanthrène
226	$C_{18}H_{10}$	benzo[g,h,i]pérylène
228	$C_{18}H_{12}$	chrysène
234	$C_{18}H_{18}$	C4-phénanthrène
248	$C_{19}H_{20}$	C5-phénanthrène
252	$C_{20}H_{12}$	benzo(a)pyrène
276	$C_{22}H_{12}$	benzo(g,h,i)perylène
278	$C_{22}H_{14}$	picène

- des espèces relatives à la présence de sulfates, avec :

m/z	formule	attribution possible
143	$Na_2HSO_4^+$	hydrogénosulfate de sodium cationisé
159	$NaKHSO_4^+$	hydrogénosulfate de sodium et potassium cationisé
165	$Na_3SO_4^+$	sulfate de sodium cationisé

Bien que les intensités absolues de ces espèces soient assez faibles, leurs variations en fonction de l'irradiance laser est reproductible.

En ce qui concerne les PAC considérés, leur distribution en fonction de l'irradiance peut s'associer à une distribution gaussienne en fonction de l'irradiance. En effet, à très faible irradiance ($5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$), aucune espèce n'est détectée. Lorsque l'irradiance augmente, l'intensité de ces ions augmente jusqu'à un maximum pour une irradiance proche de $5 \cdot 10^6 \text{ W.cm}^{-2}$. Enfin, leurs intensités diminuent pour des irradiances supérieures à $2 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$. Les PAC adsorbés sont donc détectés sous forme d'ions moléculaires positifs sur une faible plage d'irradiance.

Les espèces relatives à la présence de sulfates présentent une évolution différente avec l'irradiance. L'intensité de ces espèces croît avec l'irradiance d'une manière exponentielle à partir d'une irradiance seuil de l'ordre de $5 \cdot 10^6 \text{ W.cm}^{-2}$, c'est à dire, à partir des conditions d'irradiation laser où l'intensité des pics moléculaire des PAC diminue

Ces deux familles d'ions ont donc un comportement différent vis à vis de l'irradiance à laquelle sont soumises les particules diesel et semblent démontrer l'existence de processus d'ionisation compétitifs. Il est bon de noter que ce comportement est spécifique à l'analyse de

PAC adsorbés sur particules. Une évolution différente est observée dans le cadre de l'analyse de HAP purs [Schmitt, 1999]. Néanmoins, ces observations semblent caractéristiques des analyses de particules réalisées sur un spectromètre FTICR. En effet, les études LDI de particules carbonées issues de véhicules ou présentes dans l'environnement reportées dans la littérature sont essentiellement effectuées sur un spectromètre à temps de vol. Dans ces conditions, l'évolution de la distribution des HAP avec l'irradiance est identique, qu'il s'agisse de composés purs ou adsorbés sur particules. Une diminution du signal est tout de même observée lorsque l'irradiance augmente.

Cette évolution différente des signaux en fonction de l'irradiance pour ces deux familles de composés détectés peut avoir différentes origines. On peut tout d'abord remarquer que leur mécanisme de formation n'est pas le même. Les espèces relatives à la présence de sulfates sont détectés en mode positif sous forme d'agrégats, impliquant l'existence de réactions, probablement au sein du nuage gazeux, alors que les PAC sont détectés sous forme d'ions moléculaires M^{*+} , impliquant un processus de formation par absorption de deux photons. Il est clair que ces processus de formation ne nécessitent pas l'apport des mêmes énergies. On remarque en effet que l'apparition des agrégats positifs relatifs à la présence de sulfates s'accompagne par la détection de cations alcalins de type Na^+ et K^+ en mode positif et d'espèces sulfates de type HSO_4^- en mode négatif. Ceci démontre qu'entre le moment où des espèces sont formées et le moment où elles sont détectées (environ 1 ms en FTICRMS), elles ont le temps de réagir. Ce phénomène apparaît être en compétition avec l'ionisation des espèces organiques par absorption de deux photons. En effet, à une irradiance inférieure à 5.10^6 $W.cm^{-2}$, l'énergie déposée à la surface des particules n'est pas suffisante pour les transférer en phase gazeuse. A ces irradiances, seules les espèces organiques sont donc désorbées et seules certaines d'entre elles sont ionisées par absorption biphotonique. Lorsque l'irradiance augmente, beaucoup plus d'espèces organiques et minérales sont émises en phase gazeuse. Les espèces minérales sont alors présentes en grande quantité dans le nuage gazeux ce qui provoque d'une part des réactions importantes pour les espèces possédant de fortes affinités vis à vis des espèces alcalines, et d'autre part un effet de thermalisation par collision des espèces excitées qui peut réduire l'efficacité d'ionisation des espèces organiques. Cet effet s'accroît par augmentation de l'irradiance, ce qui pourrait expliquer en partie la diminution significative de l'intensité des ions moléculaires de PAC et l'apparition d'espèces cationisées. Les atomes alcalins sont d'ailleurs connus pour leur effet de suppression du signal des espèces organiques, notamment en MALDI [Haglund, 2003].

Il faut également évoquer qu'en pratique, l'irradiance est modulée par variation de la surface irradiée, contrairement aux derniers instruments LDI/TOF pour lesquels l'irradiance varie par modification de l'énergie laser (cf. Chapitre II). La quantité de particules analysées est donc plus faible lorsque l'irradiance augmente. Ceci peut expliquer en partie la diminution de signal observée pour les PAC.

I.6 Conclusion

Ces premières études pour appréhender la désorption/ionisation laser de particules carbonées ont permis de définir les conditions permettant d'obtenir des informations sur les espèces organiques, notamment les PAC. L'étude de l'effet de la longueur d'onde a permis de définir une longueur d'onde UV de travail assez courte pour détecter les PAC sous forme d'ions moléculaires. En ce qui concerne l'irradiance, il est nécessaire de travailler en régime de désorption. Nous avons vu qu'il y a une irradiance optimale, de l'ordre de $5 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ à laquelle l'intensité des ions moléculaires des PAC est optimale dans nos conditions d'analyse. Au-dessus d'un certain seuil, des espèces minérales relatives aux sulfates apparaissent au détriment des ions moléculaires de PAC.

Cependant, dans ces conditions, certaines de ces molécules organiques, en particulier celles dont le rapport m/z est inférieur à 250, ne peuvent pas être détectées car elles se volatilisent dans le spectromètre, leur tension de vapeur étant incompatible avec le vide poussé (10^{-7} à 10^{-8} mbar) qui y règne. Pour tenter de résoudre ce problème, des études fondamentales sur les complexes à transfert de charge de PAC ont été menées au laboratoire [Schmitt, 1999]. Nous avons adapté cette méthode à la caractérisation de PAC au sein de particules issues de véhicules diesel.

II ANALYSE DE PARTICULES PAR LDI-FTICRMS A 222 NM – INFLUENCE D'UN COMPLEXANT

Comme nous l'avons observé dans la partie I de ce chapitre, l'abondance des ions moléculaires d'espèces organiques telles que celle des PAC détectés sur les particules issues de véhicules est assez faible. Les PAC de plus basse masse moléculaire ne sont notamment pas ou peu détectés. Cet effet n'est pas lié à la méthodologie employée mais est induit par des contraintes instrumentales. Il s'agit en particulier de la pression résiduelle dans l'instrument

comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} Pa lors de nos analyses. Ces conditions de travail ont pour effet de limiter l'analyse aux composés possédant des pressions de vapeur saturante suffisamment basses, de l'ordre de la pression dans la cellule d'analyse. Or, parmi les PAC reportés comme étant présents sur les particules, un nombre important d'entre eux possèdent une pression de vapeur supérieur à 10^{-4} Pa. Ceci concerne les PAC de basses masses qui possèdent les pressions de vapeurs les plus élevées (cf. Fig. 7 et particulièrement ANNEXE A pour les HAP).

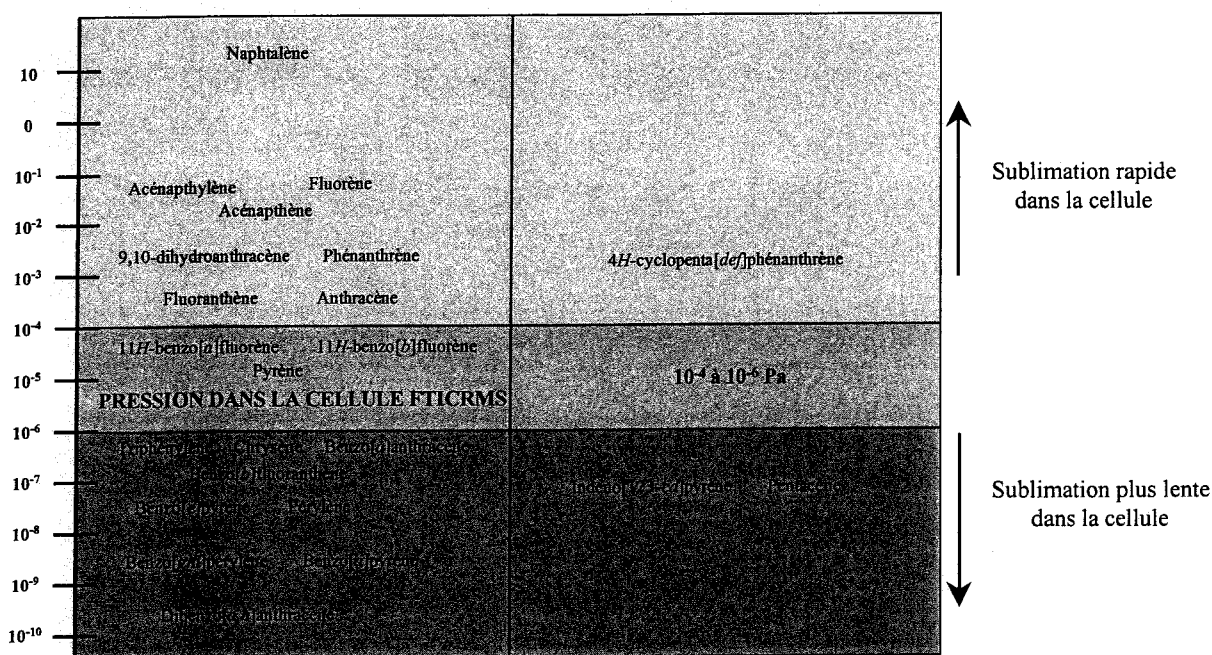


Figure 7 : échelle de pression de vapeur à 298 K pour différents PAC [Nass, 1995]

Dans notre cas, nous avons observé que cette faible pression est nécessaire pour éviter les collisions responsables de la diminution des signaux et conserver les ions assez longtemps pour mesurer leur fréquence cyclotronique. La faible pression d'analyse est donc une constante instrumentale qui nécessite la mise en place de solutions alternatives pour analyser des composés de faible pression de vapeur. Différentes approches sont possibles. Il peut être envisager de diminuer la température au niveau de l'échantillon, mais dans notre cas un dispositif de refroidissement au sein de la cellule source n'est techniquement pas possible.

Une autre approche est de piéger les espèces volatiles par ajout d'un composé protecteur face au vide d'analyse. Cette solution n'a pas été reportée pour l'analyse de HAP dans des matrices environnementales telles que des particules carbonée. Elle a cependant été adoptée par différents groupes pour l'analyse de HAP purs, notamment par désorption/ionisation laser à deux étapes. En effet, c'est le cas de Haefliger et Zenobi qui ont

choisi de former un film mince de PVC (polychlorure de vinyle) comprenant les analytes [Haeffliger, 1998]. La formation de cette membrane en PVC a deux rôles : elle évite la sublimation des HAP possédant de fortes pressions de vapeur et elle absorbe bien à la longueur d'onde du laser de désorption (10,6 μm), ce qui favorise la désorption des HAP. Une variante de cette méthode a d'ailleurs permis de quantifier d'une manière efficace les HAP présents dans l'eau à l'échelle du ng.L^{-1} . Les HAP sont extraits par immersion d'une membrane de PVC contenant des composés standards [Emmenegger, 2003]. Cependant, cette méthode n'est intéressante que dans le cas d'analyse de HAP en solution par L2MS. En effet, en ce qui concerne l'analyse des particules par cette méthode, il paraît difficile de former des membranes sur des filtres Téflon. De plus, dans la configuration actuelle de notre instrument, il est impossible de réaliser des expériences de L2MS.

Le groupe de Smith s'est également intéressé à la méthode d'ajout d'espèces protectrices des HAP face au vide. Il s'agit de former des complexes à transfert de charge entre les HAP et un accepteur à transfert de charge tel que l'acide picrique [Hankin, 1997]. Cette étude a été menée sur un mélange de 16 HAP. Elle a permis de détecter par L2-ToF-MS (266 nm pour les deux lasers de désorption et d'ionisation) tous les HAP de plus faible masse moléculaire, c'est à dire, possédant les plus fortes pressions de vapeur (y compris le naphthalène qui possède une pression de vapeur assez élevée dans les conditions ambiantes : $P_{\text{vap}}=10 \text{ Pa}$). Cette approche a également été conduite dans notre laboratoire par désorption/ionisation laser à une seule étape couplée à un spectromètre de masse à transformée de Fourier de HAP complexés par différents types de complexants [Schmitt, 1999].

Etant donnée la faisabilité de cette méthode à l'analyse de mélange de HAP purs, nous sommes basés sur ces derniers travaux pour transférer la méthode impliquant les complexes à transfert de charge à la caractérisation des composés aromatiques polycycliques de particules issues de véhicules par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse.

II.1 Généralité sur les complexes à transfert de charge

Les composés aromatiques polycycliques sont riches en électrons délocalisés sur une structure assez large. Ces caractéristiques leur permettent de facilement interagir avec des molécules qui possèdent un système aromatique étendu et appauvri en électrons π par des fonctions telles que les groupements nitro, cyano, carboxyl, sulfone, cétone, pour former des

complexes à électrons π . La facilité de former ces complexes à transfert de charge (C-T) dépend des capacités de la molécule donneuse (HAP) de perdre un électron (faible potentiel d'ionisation) et de l'affinité électronique de l'accepteur.

A l'origine, les complexes donneur-accepteur d'électron furent surtout utilisés en chromatographie sur couche mince (TLC : Thin Layer Chromatography) pour effectuer la séparation d'hydrocarbures [Cagniant, 1992]. En effet, la séparation des fractions aromatiques sur simple gel de silice n'étant pas assez efficace, le greffage d'accepteurs d'électrons π permet de retenir préférentiellement les structures aromatiques dans la phase stationnaire par formation de complexes à transfert de charge. Cependant, les techniques analytiques actuelles de HAP (chromatographie liquide haute pression et chromatographie gazeuse) ont largement supplanté cette technique de séparation.

Elle reste tout de même une technique qui offre des avantages supplémentaires en terme de temps d'extraction des espèces aromatiques pour l'analyse de certains échantillons. Nous avons en effet recensé une méthode LC-LC couplée à un détecteur de fluorescence décrite par Van Stijn qui combine une première colonne de chromatographie à complexe donneur-accepteur et une colonne HPLC pour isoler les HAP présents dans des huiles domestiques à l'échelle du $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en à peu près 7 fois moins de temps que les méthodes classiques [van Stijn, 1996].

Nous allons dans un premier temps décrire succinctement les fondements théoriques des complexes à transfert de charge puis nous nous intéresserons plus particulièrement à la désorption/ionisation laser de complexes à transfert de charge de HAP purs sur la base des travaux précédemment réalisés au laboratoire [Schmitt, 1999]. Cette problématique impliquant la formation de complexes à transfert de charge de HAP sera ensuite évaluée sur des échantillons réels de particules émises par des véhicules diesel.

II.1.1 Aspect théorique des complexes à transfert de charge

Les variations de coloration d'une solution d'iode présent dans différents solvants restaient encore inexplicées au début du siècle. Expérimentalement, ce fut Benesi et Hildebrand qui furent les premiers à apporter une explication sur le passage de la coloration violette dans les solvants tels que le tétrachlorure de carbone ou le n-heptane, à la couleur brune dans les solvants aromatiques (toluène, o-xylène, p-xylène, benzène). En effet, ils constatèrent, par spectrophotométrie, la présence d'une nouvelle bande d'absorption dans le

domaine des longueurs d'ondes du visible, bande qui n'apparaissait pas lors de l'étude des composés seuls [Benesi, 1949].

La preuve théorique de ce transfert de charge fut ensuite expliquée par Mulliken en utilisant la théorie des bandes de valence et en définissant le système en terme de structure de résonance [Mulliken, 1969].

Les complexes moléculaires résultent donc de l'association de deux molécules qui réagissent par transfert d'un électron du donneur vers l'accepteur. Les HAP comprenant un nombre pair de carbones possèdent généralement une structure électronique à couches fermées c'est-à-dire que la dernière π -orbitale liante est occupée par deux électrons de spins opposés et les orbitales anti-liantes sont inoccupées. Le complexe se forme lorsque l'un des composés se comporte comme un acide de Lewis (accepteur d'électrons) et l'autre comme une base de Lewis (donneur d'électrons). D'après le principe de Pearson (Théorie HSAB), entre HAP, considéré comme base molle, et accepteur de type aromatique, considéré comme acide mou, il y a interaction de type mou-mou entre ces deux entités.

II.1.1.1 Description théorique par Mulliken

Toutes les molécules interagissent entre elles mais les forces intermoléculaires sont généralement faibles comparées aux forces interatomiques. Cependant, dans certains cas et particulièrement dans le cas des complexes donneur-accepteur d'électrons, les forces sont suffisamment fortes pour qu'il soit impossible de décrire les liaisons par des forces de Van der Waals (interaction de Keesom, interaction de Debye ou de London). Il a donc fallu introduire la possibilité d'une interaction intermédiaire entre la liaison covalente/ionique et les liaisons faibles de type Van der Waals.

II.1.1.1.1 Classification des différents complexes

La notion de complexe à transfert de charge regroupe un grand nombre de types de complexes, les donneurs et les accepteurs d'électrons pouvant être constitués soit de molécules (Benzène-Iode), d'atomes (Na-Br) ou d'ions ($C_2H_4-Ag^+$).

Mulliken a tout d'abord prédéfini une classification des donneurs et des accepteurs.

♦ *Donneur d'électrons*

Les donneurs sont ainsi divisés en fonction de leur structure électronique, c'est-à-dire ceux possédant un doublet libre (n), des électrons appariés (π et σ) ou des électrons célibataires (radicaux libres R) :

Les donneurs (n) tels que les amines, les cétones, les alcools forment généralement des complexes très liés contrairement aux donneurs (σ), tels que les hydrocarbures aliphatiques qui libèrent un électron de leur orbitale de liaison et forment alors de faibles complexes. Les donneurs (π), tels que les hydrocarbures et surtout les systèmes polycycliques ont tendance à perdre facilement un électron ce qui leur permet de former des complexes stables. Les donneurs (R) forment seulement des complexes avec les accepteurs (Q) car avec les accepteurs à nombre pair d'électrons (v , n ou π), les composés sont de très faible durée de vie ou très instables. Ils donnent alors souvent lieu à des réactions intermédiaires.

♦ *Accepteurs d'électrons*

Les accepteurs ont été classés, de manière analogue, par les composés possédant des orbitales vacantes (v), des électrons appariés (π et σ) ou des électrons impairs (radicaux libres Q).

Les accepteurs possédant des orbitales libres (v) regroupent les cations monoatomiques du type (Pd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}), mais sont exclus les composés du type $B(X)_3$, $Al(X)_3$, qui forment des liaisons tellement fortes qu'il en résulte une liaison covalente. Les accepteurs (σ) regroupent les halogènes ($X = F$, Cl , Br ou I) ou les molécules halogénées du type I_2 , Br_2 , ICl , ICN . Les accepteurs (π) incluent tous les composés aromatiques possédant des substituants très attracteurs d'électrons tels que les cyano-, halo- ou nitro-aromatiques, ainsi que les quinones. De même que pour les donneurs (R), les accepteurs (Q) donnent lieu à des réactions intermédiaires avec les donneurs (n , σ et π).

Cette classification n'est pas pour autant stricte car on peut observer certains cas où la même molécule peut jouer le rôle de donneur et d'accepteur d'électrons (2 voies). C'est entre autre le cas des HAP qui jouent le rôle de donneurs avec l'acide picrique ou le 1,3,5-trinitrobenzène et qui jouent le rôle d'accepteurs lorsqu'on les associe avec la *N*-diméthylamine [Yoshihara, 1972] ou les dérivés de l'aniline [Tramer, 1998].

Le tableau 1 présente quelques exemples de complexes formés entre les différents donneurs et accepteurs d'électrons. Dans notre étude, les complexes formés seront uniquement du type π - π .

		ACCEPTEUR			
	Structure Electronique (Nombre d'électrons)	Q (impair) X=F, Cl, Br ou I, OH, NH ₂ , H, NO ₂	v (pair) Cations monoatomiques (Pd ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺) BF ₃ , AlX ₃ , HgCl ₂	σ (pair) Halogènes X et pseudo halogènes I ₂ , Br ₂ , ICl, ICN Alcane halogénéés CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃	π (pair) Alcènes, alcynes ou nitro, cyano, haloaromatiques et quinones
DONNEURS	R (impair) Na, C ₂ H ₅ , H, NO, NO ₂	Composés (NaCl, HCl, CH ₃ Br, I ₂) (TCNQ) ₂	Réaction intermédiaire	Réaction intermédiaire	Réaction intermédiaire
	n (pair) nitriles, cétones, éthers, amines alcools	Réaction intermédiaire	H ₃ N·BH ₃	Pyridine·I ₂ Méthanol Br ₂	Souvent 2 voies Méthanol·SO ₂
	σ (pair) Hydrocarbures aliphatiques, esters	Réaction intermédiaire	NO·AlCl ₃	Cyclohexane·I ₂	Cyclohexane·Tétra cyanoéthylène
	π (pair) Hydrocarbures aromatiques et insaturés	Réaction intermédiaire	Souvent 2 voies C ₂ H ₄ ·Ag ⁺	Benzène·Br ₂	Pyrène·tétracyanoéthylène

Tableau 1 : Classification des complexes

(R= groupement alkyle, X=N, Cl, Br ou I; Y; les interactions avec les métaux dépendent de leur degré d'oxydation)

II.1.1.1.2 Théorie simplifiée des bandes de valence

La stabilité du complexe est attribuée à la résonance entre les deux structures (D,A) et (D⁺,A⁻). Cette théorie permet d'apporter une explication appropriée à l'étude des complexes à transfert de charge en terme de transition intermoléculaire.

La faible interaction entre un électron du donneur et de l'accepteur d'un complexe de stœchiométrie 1:1 peut être définie en terme de fonction d'onde par la forme suivante :

$$\psi_N(D \cdot A) = a^- \psi_0(D, A) + b^- \psi_1(D^+ - A^-) \quad \text{Équation 1}$$

(composés non liés) (liaison dative)

On définit de même l'état excité du complexe ou état de transfert de charge par la fonction d'onde ψ_E

$$\psi_E(D \cdot A) = a^+ \psi_1(D^+ - A^-) - b^+ \psi_0(D, A) \quad \text{Équation 2}$$

ψ_0 correspond à fonction d'onde caractéristique des composés non liés. Les liaisons du complexe résultent de forces "physiques" du type dipôle-dipôle, dipôle induit, forces de dispersion et liaison hydrogène.

ψ_1 représente la fonction d'onde de la liaison dative c'est-à-dire l'état du complexe où l'un des électrons a été transféré du donneur vers l'accepteur. Il faudrait ajouter à cela, la liaison covalente entre les électrons impairs de A^- et D^+ , mais cette contribution est généralement faible car la distance entre A et D est grande.

Le système donneur-accepteur D·A est stabilisé par résonance entre les états ψ_0 et ψ_1 avec un maximum de stabilisation lorsque le paramètre a est égal au paramètre b .

L'énergie de l'état fondamental est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$(H - W)(a\psi_0 + b\psi_1) = 0 \quad \text{Équation 3}$$

où H est l'opérateur hamiltonien et W l'énergie totale du système

En multipliant par $\psi_0 d\tau$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient la forme suivante :

$$a \int \psi_0 H \psi_0 d\tau + b \int \psi_0 H \psi_1 d\tau - a \int \psi_0 W \psi_0 d\tau - b \int \psi_0 W \psi_1 d\tau = 0$$

Comme toutes les fonctions sont normalisées, $\int \psi_0 \psi_0 d\tau = 1$, $\int \psi_1 \psi_1 d\tau = 1$

On définit l'expression des différentes énergies W_0 , W_1 , W_{01} et S_{01} par :

$$\text{Intégrales coulombiennes : } W_0 = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau \quad \text{énergie de l'état } \psi_0$$

$$W_1 = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau \quad \text{énergie de l'état } \psi_1$$

$$W_{01} = \int \psi_0 H \psi_1 d\tau \quad \text{énergie d'interaction entre } \psi_0 \text{ et } \psi_1 \text{ ou intégrale d'échange}$$

$$S_{01} = \int \psi_0 \psi_1 d\tau \quad \text{intégrale de recouvrement}$$

On obtient

$$\boxed{a(W_0 - W) + b(W_{01} + WS_{01}) = 0} \quad \text{Équation 4}$$

En multipliant la l'équation 4 par $\psi_1 d\tau$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient

$$\boxed{a(W_{01} - WS_{01}) + b(W_1 - W) = 0} \quad \text{Équation 5}$$

Il existe une solution non nulle de ce système lorsque le déterminant est égal à zéro

$$\begin{vmatrix} W_0 - W & W_{01} - S_{01}W \\ W_{01} - S_{01}W & W_1 - W \end{vmatrix} = 0$$

soit l'équation quadratique :

$$(1 - S_{01}^2)W^2 + (W_0 + W_1 - 2S_{01}W_{01})W + W_0W_1 - W_{01}^2 = 0 \quad \text{Équation 6}$$

Les solutions exactes de cette équation quadratique pour W sont de la forme :

$$W = \frac{1/2 \cdot (W_0 + W_1) - S_{01}W_{01} \pm \sqrt{(A/2)^2 + \beta_0\beta_1}}{(1 - S_{01}^2)} \quad \text{Équation 7}$$

avec

$$\beta_0 = W_{01} - W_0 S_{01}$$

$$\beta_1 = W_{01} - W_1 S_{01}$$

$$\Delta = W_1 - W_0$$

La solution correspondant à l'énergie la plus faible W_N (valeur négative en eV) correspond à l'énergie de l'état fondamental :

$$W_N = \frac{1/2 \cdot (W_0 + W_1) - S_{01} W_{01} - \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0 \beta_1}}{(1 - S_{01}^2)} \quad \text{Équation 8}$$

La solution la plus élevée W_E correspond à l'énergie de l'état excité

$$W_E = \frac{1/2 \cdot (W_0 + W_1) - S_{01} W_{01} + \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0 \beta_1}}{(1 - S_{01}^2)} \quad \text{Équation 9}$$

En utilisant la théorie des perturbations, et dans le cas des hypothèses suivantes pour des complexes de faibles liaisons : $(\Delta/2)^2 \gg \beta_0 \beta_1$ et si $S_{01}^2 \ll 1$

Les expressions des énergies peuvent se simplifier et s'écrire

$$W_N = W_0 - X_0 \text{ et } W_E = W_1 + X_1$$

$$\text{avec } X_0 = \frac{\beta_0^2}{\Delta} + \text{termes négligeables}$$

$$\text{et } X_1 = \frac{\beta_1^2}{\Delta} + \text{termes négligeables}$$

X_0 et X_1 correspondent dans ce cas aux **énergies de résonance**

D'où l'énergie de transfert de charge correspond à la différence d'énergie entre ces deux états :

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N = (W_1 + X_1) - (W_0 - X_0) = \Delta + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{\Delta} \quad \text{Équation 10}$$

en substituant W_N dans les équations 4 et 5, on obtient pour le rapport b/a :

$$\rho^- = \frac{b^-}{a^-} = -\frac{(W_0 - W_N)}{(W_{01} - S_{01} W_N)} = -\frac{(W_{01} - S_{01} W_N)}{(W_1 - W_N)}$$

Le même développement théorique peut être défini pour l'état excité et on obtient :

$$\rho^+ = \frac{b^+}{a^+} = \frac{(W_{01} - S_{01} W_E)}{(W_0 - W_E)} = \frac{(W_1 - W_E)}{(W_{01} - S_{01} W_E)}$$

Ces expressions combinées aux équations 1 et 2 permettent d'exprimer les fonctions d'ondes par

$$\psi_N = \frac{(\psi_0 + \rho^- \psi_1)}{\sqrt{1 + 2\rho S_{01} + \rho^2}} \text{ et } \psi_E = \frac{(\psi_1 - \rho^+ \psi_0)}{\sqrt{1 - 2\rho^* S_{01} + \rho^{*2}}}$$

On peut alors représenter schématiquement le diagramme d'énergie (Fig. 8)

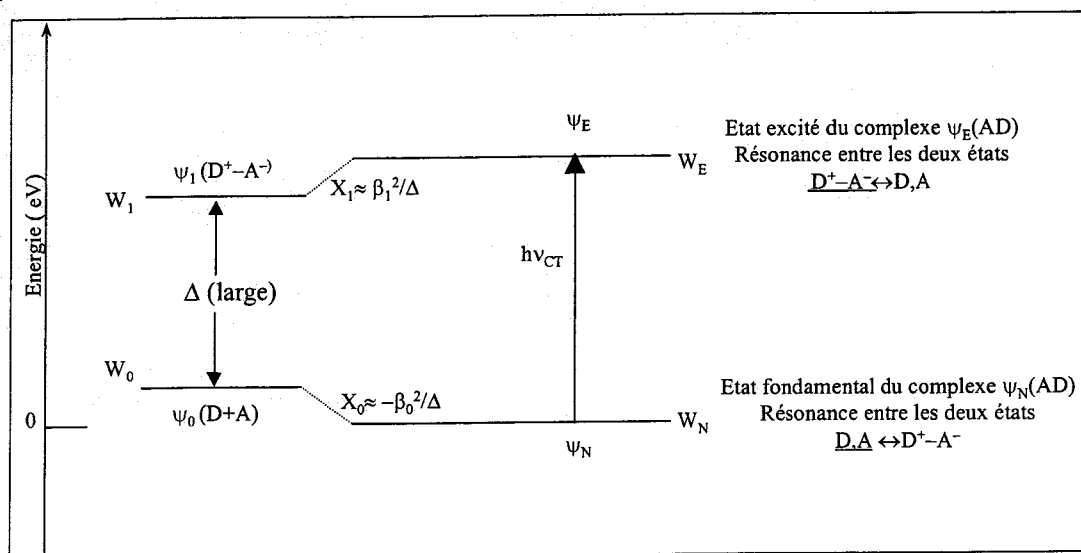


Figure 8 : Diagramme des niveaux d'énergie

II.1.1.2 Description théorique par Dewar

Dewar a préféré expliquer la formation du complexe comme le résultat d'une faible perturbation des niveaux d'énergies des orbitales π du donneur et de l'accepteur plutôt que d'expliquer cela en terme de transition des deux structures de résonance (A, D) et (A^-, D^+) entre l'état fondamental et l'état excité [Dewar, 1961]. En effet, dans de tels systèmes, les énergies d'interaction de l'état fondamental sont généralement faibles comparées aux énergies de l'état excité. On peut donc considérer les transitions globalement comme un simple transfert d'électron de l'orbitale occupée la plus haute du donneur (HOMO) vers l'orbitale de plus faible énergie (LUMO) de l'accepteur, et traiter le problème en utilisant la théorie des perturbations (Fig. 10). [Dewar, 1961, 1962] [Lepley, 1962, 1964a, 1964b, 1967]

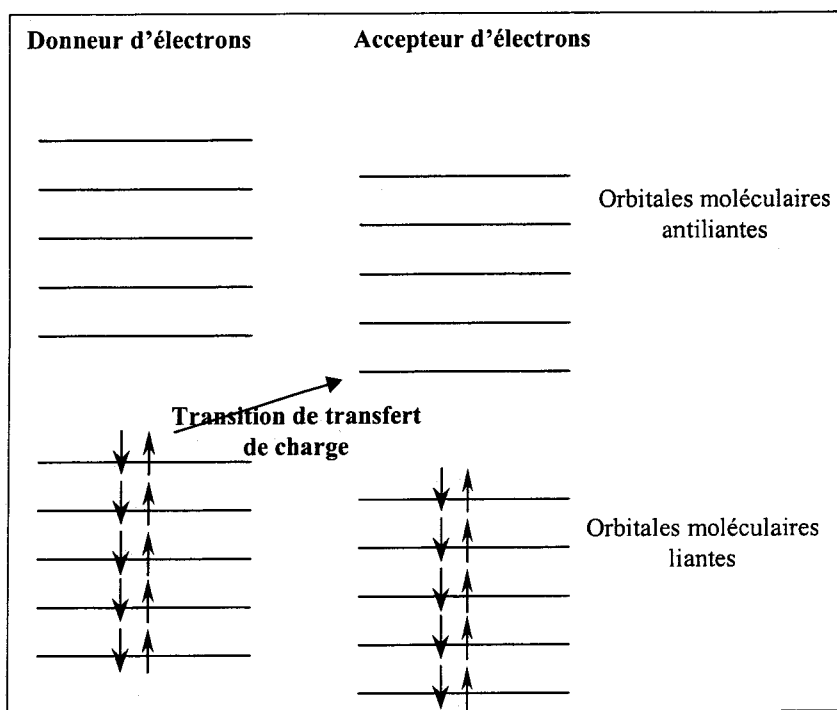


Figure 9 : Représentation schématique des énergies des orbitales moléculaires

L'énergie de transition est alors définie par la théorie des orbitales moléculaires comme la différence des énergies de la $i^{\text{ème}}$ orbitale du donneur et de la $j^{\text{ème}}$ orbitale de l'accepteur

$$\Delta E_{i,j} = A_j - D_i$$

Dans le cas des composés aromatiques polycycliques et en utilisant le traitement des orbitales moléculaire de Hückel l'énergie D_i du donneur d'électron peut s'exprimer par :

$$D_i = \alpha_0 + x_i \beta$$

où α_0 correspond à l'intégrale de coulomb et β l'intégrale de résonance entre les deux atomes de carbones voisins et x_i représente le paramètre d'Hückel pour cette orbitale (obtenu par méthode LCAO). Pour une valeur de x_i donnée, correspondant à la plus haute orbitale du donneur occupée, la transition de la première bande de transfert de charge peut s'exprimer par

$$E_{\pi} = A_j - (\alpha_0 + x_i \beta)$$

Pour un même accepteur d'électrons, le paramètre A_j reste constant. On obtient une relation linéaire entre l'énergie de transfert de charge et le paramètre x_i (Fig. 10).

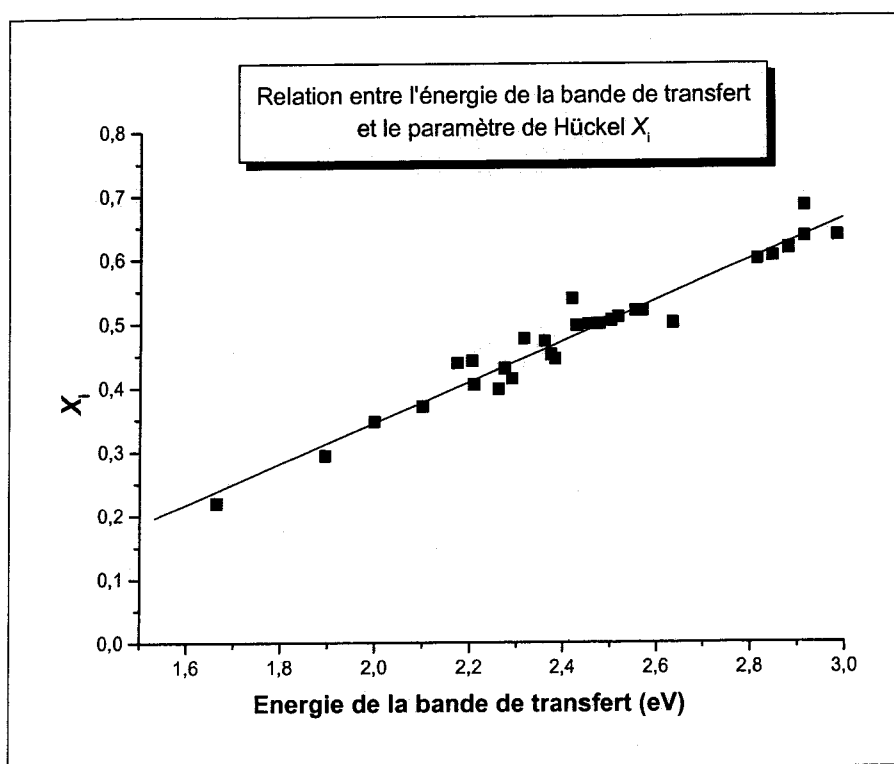


Figure 10 : Corrélation entre les énergies de transfert de charge et le paramètre de Hückel X_1 pour les complexes HAP-TNF, Adapté de [Lepley, 1962]

$Y=aX+b$	données	Ecart type
a	0,31794	0,01357
b	-0,291	0,03346
Coefficient de corrélation R	0,97543	
Déviati on standard SD	0,02364	

II.1.2 Caractéristiques des complexes à transfert de charge de HAP

Plusieurs paramètres interviennent pour qualifier le caractère donneur ou accepteur des composés : la position des molécules l'une par rapport à l'autre, la présence de groupements électroattracteurs ou électrophiles et les constantes d'équilibre. Ces paramètres permettent d'obtenir une indication sur la stabilisation du complexe formé.

II.1.2.1 Configuration géométrique des complexes π - π

La disposition des groupements et des molécules de donneur et d'accepteur les uns par rapport aux autres est un facteur indicatif de la liaison intermoléculaire entre les deux composés. La configuration géométrique des molécules permet alors de définir si les donneurs et les accepteurs d'électrons sont positionnés de manière favorable ou non.

La plupart des études cristallographiques concernant les complexes et impliquant des hydrocarbures aromatiques ont été menées sur le 1,1,2,2-tétracyanoéthylène et le 1,3,5-trinitrobenzène (Tableau 2). Et dans l'ensemble, les auteurs observent qu'en phase solide, la structure des complexes consiste en un empilement de couches de donneur et d'accepteur d'électrons suivant l'axe c, la distance donneur-accepteur étant généralement plus petite que celle des liaisons de Van der Waals (de l'ordre de 3.40Å).

Complexes	Distance moyenne D-A	Références
Pyrène-TCNE	3,32Å	[Kuroda, 1966]
Naphtalène-TCNE	3,30Å	[Williams, 1967]
Anthracène-1,3,5-trinitrobenzène	3,31Å	[Brown, 1964]
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracène-1,3,5-trinitrobenzène	3,20Å	[Carrell, 1997]

Tableau 2 : Distance moyenne de liaison pour différents complexes

La Figure 11 illustre la structure des complexes pour l'exemple du Naphtalène-TCNE et la Figure 12 pour le complexe Anthracène-1,3,5-trinitrobenzène.

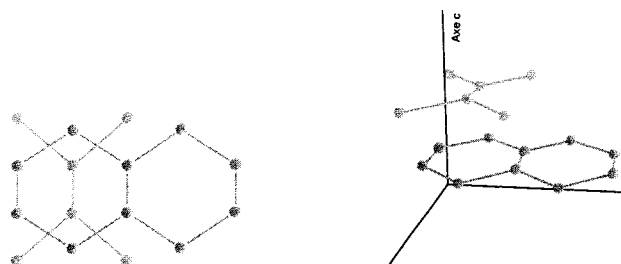
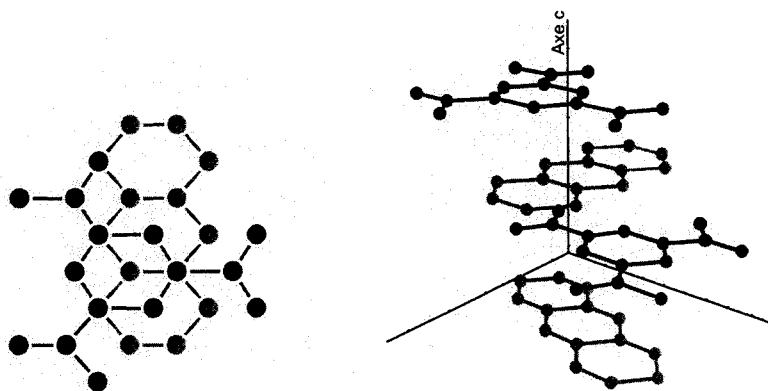


Figure 11 : Structure du complexe naphthalène-tétracyanoéthylène

(Adapté d'après [Williams, 1967])



**Figure 12 : Structure du complexe Anthracène-1,3,5-trinitrobenzène
(Adapté d'après [Brown, 1964])**

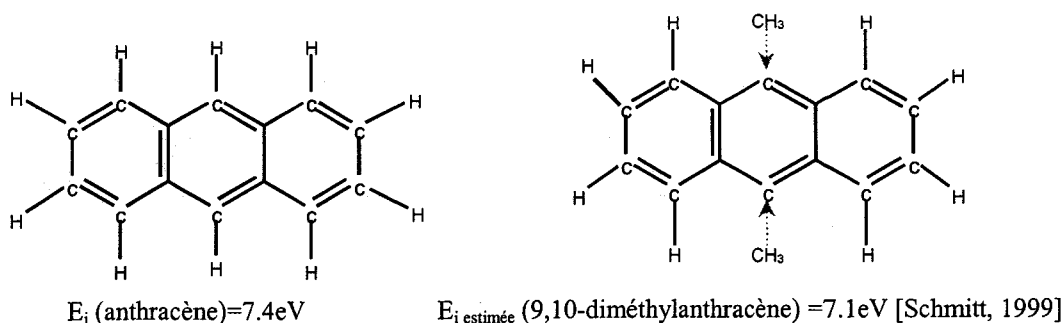
II.1.2.2 Force d'un accepteur/ Force d'un donneur (modèle de Mulliken)

D'après l'équation 1, $\psi_N(D \cdot A) = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+ - A^-)$ la force du donneur D ou de l'accepteur A est donnée par le rapport a/b . Pour que ce rapport soit le plus petit possible, il faut que le rapport d'énergie entre la structure $\psi_1(D^+ - A^-)$ et $\psi_0(D, A)$ soit le plus faible possible. C'est le cas lorsque l'énergie d'ionisation du donneur est faible et l'affinité électronique de l'accepteur grande.

II.1.2.2.1 Force des donneurs

Les composés, qui possèdent de faibles énergies d'ionisation (cf. ANNEXE), ont tendance à former plus aisément des complexes avec un accepteur donné. En effet, l'énergie nécessaire pour arracher un électron étant plus faible, on favorise la formation des complexes. Cela concerne plus particulièrement les composés de rapport masse sur charge élevé (pérylène, indeno[1,2,3-*cd*]pyrène, anthracène, pyrène). Expérimentalement, ce sont les composés qui présentent en UV/Visible les plus fortes colorations.

Par ailleurs, l'addition de groupements alkyles, alkoxy et amino permet de renforcer le caractère du donneur. L'exemple du 9,10-dihydroanthracène et de l'anthracène est représenté sur la Figure 13. La présence des groupements méthyles du 9,10-dihydroanthracène entraînent par hyperconjugaison, la délocalisation des électrons π et abaisse donc le niveau d'énergie de l'orbitale HOMO ce qui se traduit par une diminution de l'énergie d'ionisation.



**Figure 13 : Effet des substituants alkyles :
Exemple de l'anthracène et du 9,10-diméthylantracène**

II.1.2.2.2 Force des accepteurs

En ce qui concerne les accepteurs d'électrons, les composés possédant la plus forte affinité électronique, permettent de stabiliser le complexe. Le tableau 3 recense les affinités électroniques de quelques accepteurs d'électrons.

Accepteurs d'électrons	Affinité électronique (eV)	Références
1,1,2,2-tétracyanoéthylène	$3,2 \pm 0,2$	[Chowdhury, 1986]
p-chloranil	$2,8 \pm 0,1$	[Heinis, 1988]
1,3,5-trinitrobenzène	2,6279	[Page, 1969]
7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane	$2,8 \pm 0,1$	http://webbook.nist.gov

Tableau 3 : Affinités électroniques de quelques accepteurs

La présence de groupements nitriles, chlorés ou NO_2 très électrophiles appauvrissent les cycles aromatiques en électrons par effet inductif. Le transfert d'un électron du donneur vers les orbitales moléculaires de l'accepteur est alors favorisé. (Fig. 14).

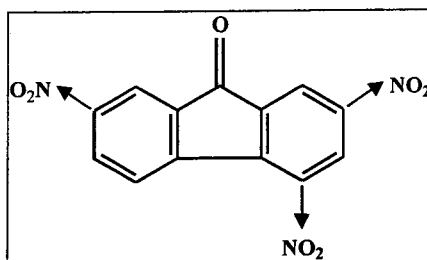


Figure 14 : Effet des substituants NO_2 électrophiles sur la TNF

II.1.2.3 Constante de formation ou d'équilibre

La plupart des constantes d'équilibre ont été déterminées par spectrophotométrie UV/Visible sur des complexes en phase liquide. En effet, sur les spectres UV/Visible des complexes π - π résulte non seulement de l'absorption des deux composés individuels mais aussi l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique du transfert de charge du complexe formé (Fig. 16).

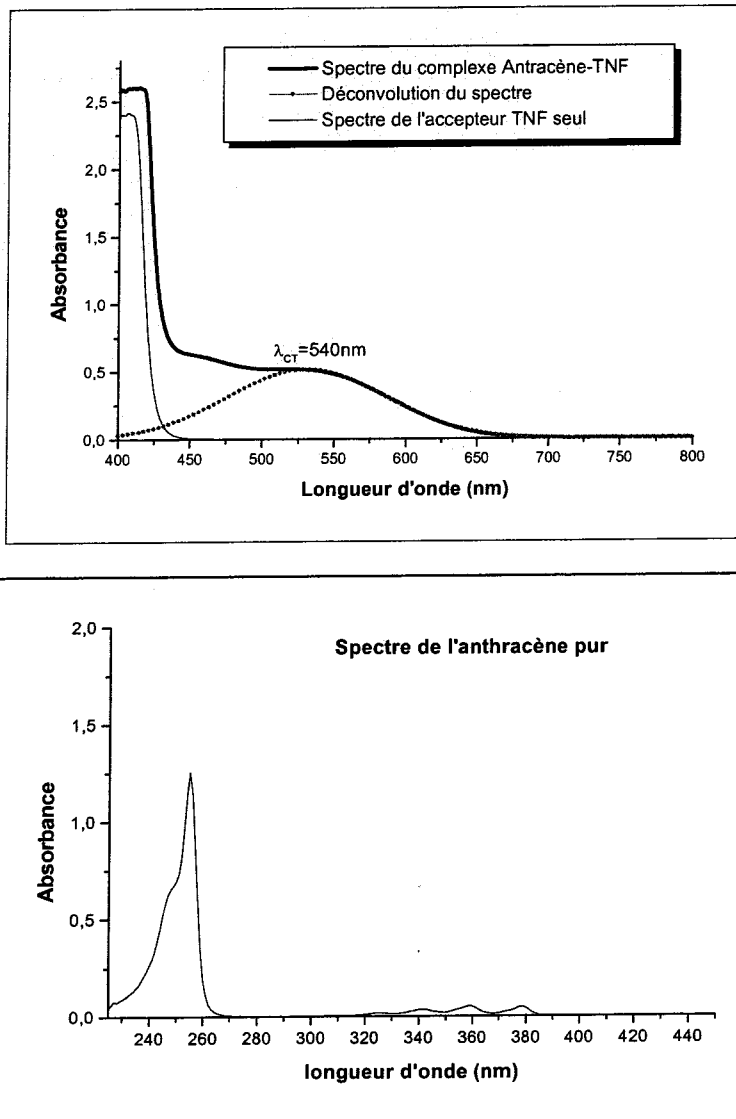


Figure 15 : En haut : spectre d'absorption UV-Visible du complexe TNF-anthracène et de la TNF seule
Apparition d'une nouvelle bande lors de la complexation
En bas : spectre d'absorption UV-Visible de l'antracène

les premières bandes d'absorption de l'antracène n'apparaissent qu'à partir de 380 nm

La mesure de la constante d'équilibre s'effectue alors dans le domaine de longueur d'onde où seul le complexe absorbe.

Pour un complexe de stœchiométrie 1:1, la relation d'équilibre prend la forme :



La constante d'équilibre thermodynamique K_c^{AD} est alors définie par

$$K_c^{AD} = \frac{[AD]}{[A] \cdot [D]}$$

avec $[AD]$ concentration à l'équilibre du complexe, $[A]$ concentration à l'équilibre de l'accepteur et $[D]$ concentration à l'équilibre du donneur.

Les facteurs qui influencent les valeurs des constantes d'équilibre sont nombreux : la nature du solvant, la température, la pression,... L'influence du solvant dépend généralement des interactions soluté-solvant. Les solvants polaires ont tendance à effectuer un décalage vers les plus faibles longueurs d'onde.

L'ordre croissant des valeurs de K_c en fonction des solvants étant le suivant :

Tétrachlorure de carbone > Sulfure de carbone > Chloroforme > Dichlorométhane

On comprend alors pourquoi de tels écarts ont été observés entre les valeurs des longueurs d'ondes d'absorption des complexes HAP-TNF avec le chloroforme [Lepley, 1962] et celles obtenues avec le [dichlorométhane].

En ce qui concerne la température, les valeurs des constantes d'équilibre ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la température. Ce comportement s'explique par la variation d'entropie et d'enthalpie en fonction de la température (relation de van't Hoff). En ce qui concerne la pression, les valeurs de K augmente avec la pression. [Ewald, 1967]

II.2 L'ablation/ionisation laser de complexes à transfert de charge

Les études sur l'ablation/ionisation laser de complexes à transfert de charge ont été conduites par Céline Schmitt à une longueur d'onde de 193 nm produit par un laser à excimères ArF. En régime de désorption (faible irradiance), c'est en effet cette courte longueur d'onde qui a permis la détection des HAP sous la forme d'ions moléculaires $M^{+\bullet}$ avec une bonne sensibilité et génère le moins de pics adduits. Dans le cadre de notre étude, une panne prolongée du laser excimère ne nous a pas permis de mener l'analyse de HAP présents sur des particules à 193 nm. Par conséquent, nous avons choisi de mener nos

expériences à une courte longueur d'onde de 222 nm, déjà reportée comme particulièrement adaptée à l'étude de HAP adsorbées sur des particules [Muller, 1985, 1987] [Verdun, 1984].

Dans ce contexte, nous vérifierons que les principaux résultats obtenus par Céline Schmitt concernant l'ablation/ionisation en régime de désorption de complexes à transfert de charge de HAP purs [Schmitt, 1999] sont valables dans nos conditions expérimentales. Cette méthodologie sera ensuite adaptée à l'étude du cas réel de particules émises par un moteur diesel.

II.2.1 Mode de dépôt des complexes

Les complexes à transfert de charge ont été préparés par formation de dépôt à partir d'un mélange équimolaire entre les solutions de donneurs et les solutions d'accepteurs (Fig. 17).

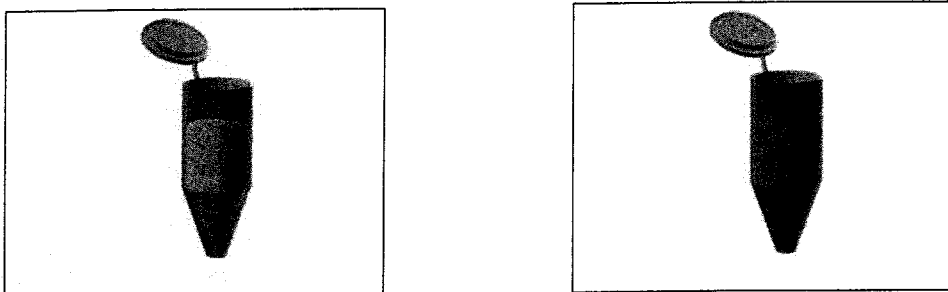


Figure 16 : Solutions initiales de donneurs et d'accepteurs d'électrons ($10^{-2}M$)

Les donneurs étudiés sont constitués d'un mélange de seize principaux HAP considérés comme polluants (ANNEXE A) (d'après l'agence pour la protection de l'environnement EPA¹).

Nous avons conduit l'étude avec comme accepteur d'électrons, la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) (Fig. 18).

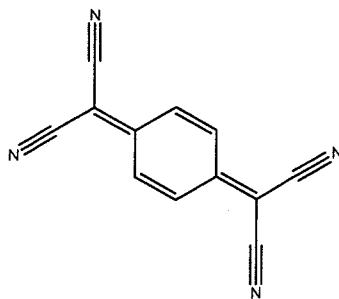


Figure 17 : Structure développée de la TCNQ

Lors du dépôt de la solution de complexes, le changement de coloration due à la formation du complexe est immédiat et une croissance des cristaux vers le haut est observée (formation des différentes couches d'accepteurs et de donneurs).

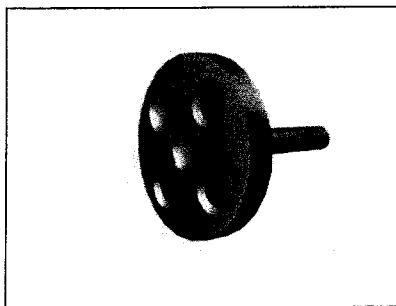


Figure 18 : Porte-échantillon utilisé pour l'analyse LDI/FTICRMS de complexes à transfert de charge

II.2.2 Caractéristiques de l'empreinte spectrale des HAP, des complexants, et des complexes

Cette partie ne reporte que quelques informations qualitatives sur les caractéristiques des spectres de masse obtenus par LDI/FTICRMS sur les HAP purs, les complexants purs et les complexes de HAP en comparant nos observations à celles obtenues à 193 nm et à faible irradiance avec les complexants acide picrique (2,4,6-trinitrophénol), o-Chloranil (tétrachloro-1,2-benzoquinone), TNF (2,4,7-trinitro-9-fluorénone) et TétraNf (2,4,5,7-trinitro-9-fluorénone) à 193 nm [Schmitt, 1999].

II.2.2.1 Les HAP seuls

Que ce soit à 193 nm ou à 222 nm, en mode de détection négatif, aucun spectre significatif n'a été obtenu dans les conditions standard.

En mode de détection positif, seuls les hydrocarbures aromatiques polycycliques possédant une pression de vapeur supérieure ou proche de celle de l'enceinte d'analyse ont logiquement pu être analysés. Comme nous l'avons mentionnés auparavant, les HAP ont été détectés sous la forme d'ion radicalaire positif M^{*+} formé par l'absorption biphotonique.

II.2.2.2 Les accepteurs seuls

Les tests qui ont été effectués sur différents accepteurs d'électrons π l'acide picrique, le o-Chloranil, la TNF et la TétraNf à 193 nm donnent les mêmes résultats qu'à 222 nm pour la TCNQ.

En mode de détection positif, aucune information exploitable n'a pu être retirée. Les ions caractéristiques de ces accepteurs ne sont détectés qu'en mode négatif. A faible irradiance, le pic de masse parent $M^{\bullet-}$ est majoritaire pour tous les complexants étudiés.

II.2.2.3 Les complexes de HAP

A 193 nm et pour les différents complexes étudiés, lorsque les complexes à transfert de charge sont soumis à une irradiation laser, seuls les HAP sont détectés en mode positif alors que les pics caractéristiques du complexant ne sont détectés qu'en mode de détection négatif. Ce comportement est également observé à 222 nm pour un mélange de 16 HAP (EPA-610) en utilisant la TCNQ ($C_{12}H_4N_4$) (Fig. 20). Ce résultat est essentiel parce qu'il indique que les caractéristiques des spectres du donneur et de l'accepteur d'électrons sont conservés.

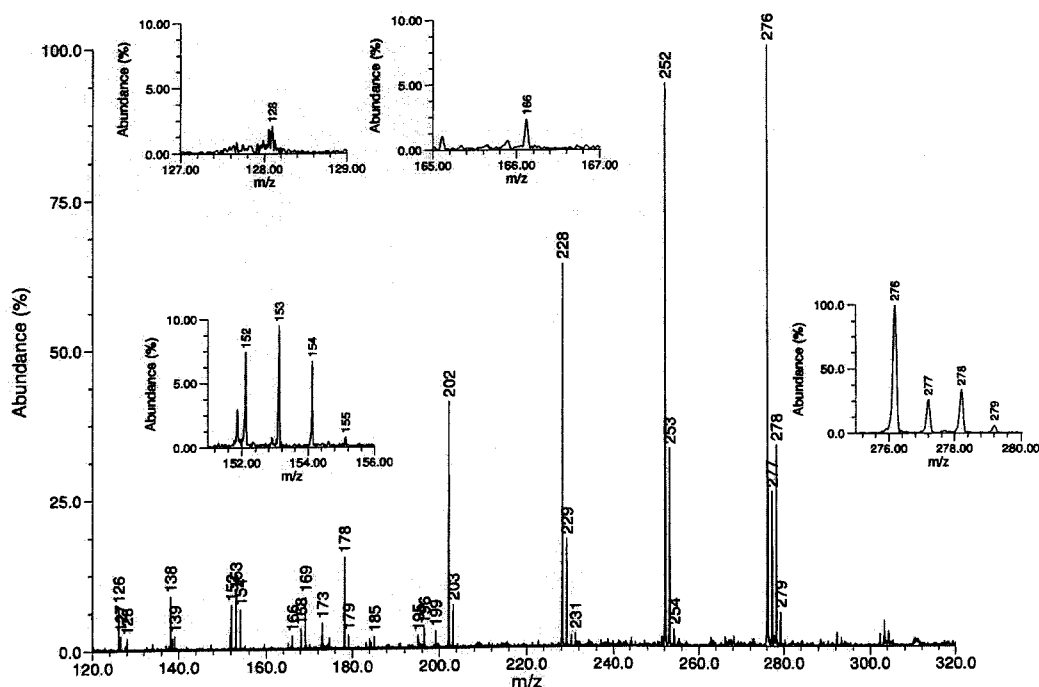


Figure 19 : Spectre FTICRMS du mélange HAP-TNF contenant seize principaux HAP dans des conditions d'essais à 193nm [$<2.10^7$ W/cm²] [Schmitt, 1999]

L'analyse de mélanges de HAP a permis que ce soit à 193 nm ou 222 nm de détecter plus de HAP de basses masses en présence d'un complexant (parmi ceux étudiés). A 222 nm et en présence de TCNQ, un ou plusieurs isomères de HAP sont détectés sous la forme d'ions $M^{\bullet+}$ à m/z 178 ($C_{14}H_{10}$, 2 isomères), 202 ($C_{16}H_{10}$, 2 isomères), 228 ($C_{18}H_{12}$, 2 isomères), 252

($C_{20}H_{12}$, 3 isomères), 276 ($C_{22}H_{12}$, 2 isomères) et 278 ($C_{22}H_{14}$, 1 isomère) sont détectés alors que sans complexant, seuls les HAP à $m/z \geq 252$ sont détectés. Les analyses de complexes à transfert de charge pourra donc s'effectuer aussi bien à 193 nm qu'à 222 nm.

La comparaison des intensités observées lors des analyses effectuées à 193 nm par C. Schmitt sur un mélange de 16 HAP (Fig. 19) et celles que nous avons conduites sur un mélange du même type à 222 nm (Fig. 20) est délicate pour plusieurs raisons. Nous avons travaillé avec de beaucoup plus faibles quantités de HAP de manière à se placer dans des conditions proches de celles des particules (100 picomoles comparé à 0,02 mole pour Schmitt). Nous n'avons également pas utilisé exactement les mêmes séquences d'analyses FTICRMS et le temps d'impulsion laser varie de 4,3 ns à 23 ns en passant de la longueur d'onde 222 nm à 193 nm. De plus, la pression en cours de l'analyse, qui est un facteur déterminant de cette étude, était plus basse de par la faible quantité de HAP analysés.

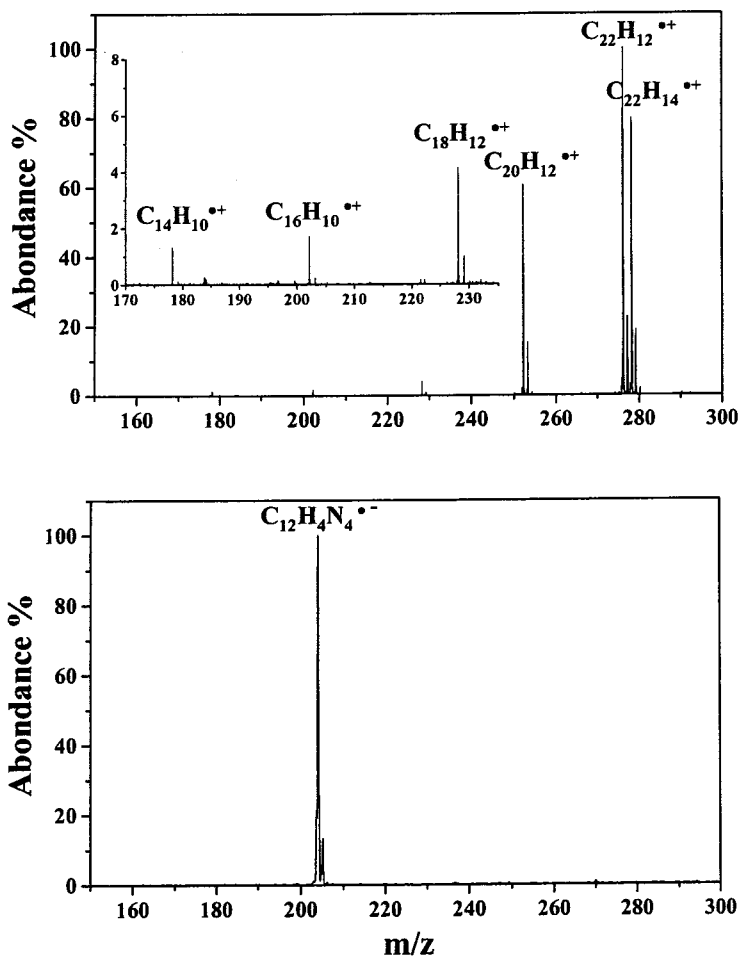


Figure 20 : Spectres de masses LDI/MS en mode positif (en haut) et négatif (en bas) des complexes à transfert de charge de TCNQ ($C_{12}H_4N_4$)/HAP_{epa} à faible irradiance et à 222 nm

II.2.3 Mécanismes d'ablation/ionisation laser des complexes HAP-accepteur

Les observations précédentes permettent d'émettre un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes d'ablation/ionisation laser des complexes HAP-accepteurs. Les énergies des "liaisons" intermoléculaires entre l'accepteur et le donneur d'électrons sont très faibles (de l'ordre de 1,6 à 3 eV). L'ablation/ionisation laser des complexes produit en mode positif la seule empreinte spectrale du donneur d'électrons et en mode de détection négatif, l'empreinte caractéristique de l'accepteur d'électrons. Les résultats précédents indiquent que lorsqu'on procède à l'ionisation laser du complexe formé, l'énergie apportée par les photons est toujours suffisante pour provoquer la dissociation et l'ionisation du complexe.

Deux phénomènes peuvent donc intervenir, soit :

- ♦ on procède à la désorption intacte du complexe puis à la photodissociation et à la photoionisation du complexe dans le panache gazeux.
- ♦ la photodissociation du complexe est immédiate et l'ionisation de chaque molécule s'effectue par la suite.

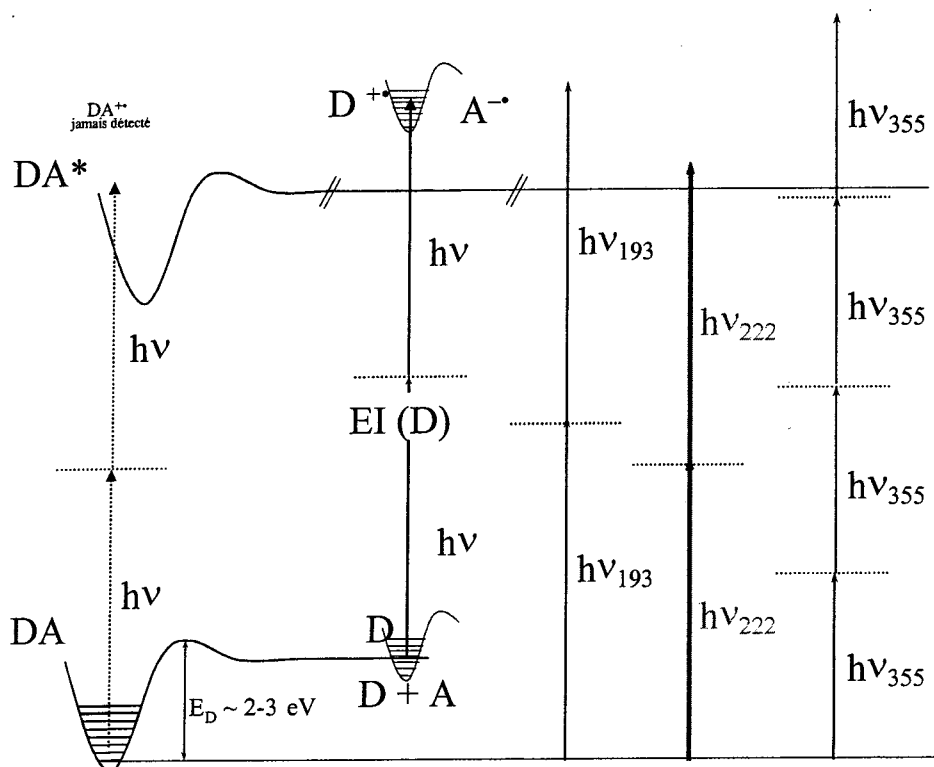


Figure 21 : Schéma récapitulatif des processus possibles d'ablation/ionisation du complexe (D donneur, A accepteur)

La figure 21 schématise les différentes voies possibles. Il semblerait toutefois que le second processus : dissociation immédiate du complexe et ionisation des molécules soit le chemin privilégié car nous n'avons pas réussi à détecter le complexe intact. Ces observations ont également été reportés par Hankin lors d'analyses par L2ToFMS de complexes anthracène/acide picrique [Hankin, 1997, 1999].

II.3 Application à l'analyse de particules

A partir de cette approche sur formation de complexes à transfert de charge de HAP purs, nous nous sommes intéressés à son application sur des mélanges hétérogènes tels que des particules issues de la combustion de matériaux fossiles, en particulier les particules issues des moteurs diesel. D'après les premiers résultats sur l'ablation/ionisation laser des complexes à transfert de charge des HAP, nous avons choisi de travailler avec la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone. En effet, parmi les différents complexants à transfert de charge étudiés, la 2,4,7-trinitrofluorénone (TNF) forme des complexes avec une majorité des 16 HAP définis par l'EPA. Nous avons également utilisé la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ), un accepteur d'électrons. Cette molécule a récemment démontré son efficacité pour l'analyse de HAP de hautes masses moléculaires par MALDI-ToF [Przybilla, 2000].

En ce qui concerne la détection de HAP par LDI/MS, nous étudierons l'influence de la présence de complexant π et des paramètres expérimentaux. A partir de ces résultats, nous tenterons d'apporter une explication au niveau fondamental des effets induits par l'interaction laser-complexe à transfert de charge – particules carbonées.

II.3.1 Influence de la présence d'un complexant sur la caractérisation des particules

A partir du protocole d'analyse décrit précédemment, nous avons effectué l'analyse par LDI-FTICRMS à 222 nm d'un échantillon (éch.) de particules moteurs collectées sur un filtre téflonné en présence ou non d'un complexant à transfert de charge à savoir, la TNF (éch. + TNF) ou la TCNQ (éch. + TCNQ).

Sur un filtre fixé sur le porte-échantillon, nous avons déposé grâce à une micropipette 1,5 μL d'une solution de complexant solubilisé dans le dichlorométhane à une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous verrons dans le paragraphe suivant l'influence de cette concentration. Le filtre est alors imbibé de complexant et seule une partie se situe à la surface du filtre, au niveau des particules.

La figure 22 illustre les résultats obtenus. Aucune espèce n'a été détectée aux rapports masse sur charge inférieurs à 135 ainsi que pour les rapports masse sur charge supérieurs à 310. Les espèces référencées sur la figure 22 pour le spectre [éch + TCNQ] correspondent à des familles alkylées de PAC. Elles sont reportées dans le tableau 4.

	Z	C_nH_{2n+Z}	ex : n =	
a :	-12	C_nH_{2n-12}	10	naphtalène
b :	-18	C_nH_{2n-18}	14	phenanthrène
c :	-22	C_nH_{2n-22}	16	pyrène
d :	-24	C_nH_{2n-24}	18	chrysène
e :	-26	C_nH_{2n-26}	18	benzo(g,h,i)fluoranthène
f :	-28	C_nH_{2n-28}	20	benzo(a)pyrène
g :	-30	C_nH_{2n-30}	22	picène
h :	-32	C_nH_{2n-32}	22	benzo(g,h,i)perylène

Tableau 4 : Familles alkylées de PAC détectées sur la Fig.III-3

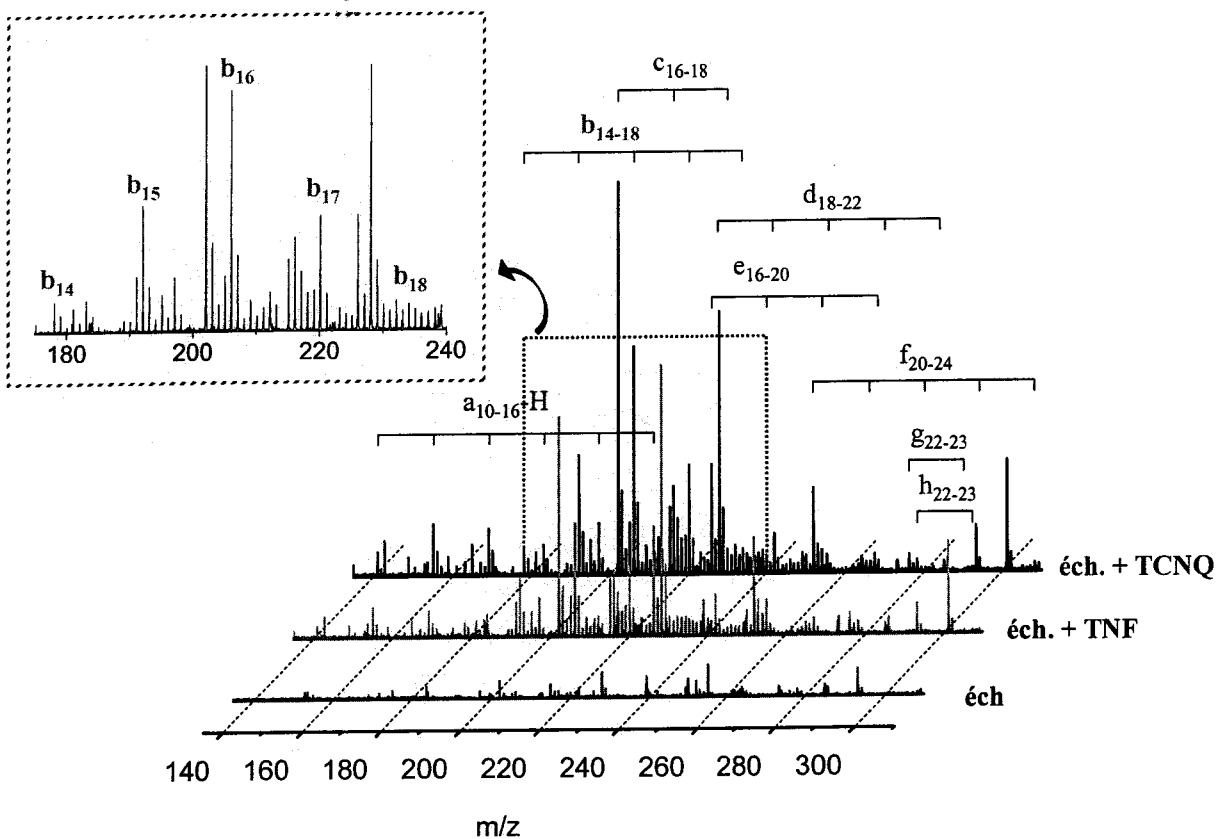


Figure 22 : Influence de la présence de complexants à transfert de charge sur l'étude par désorption/ionisation laser à 222 nm couplée à la FTICRMS de particules moteurs

Globalement, la présence de complexant favorise la détection des espèces organiques de type PAC et alkyl-PAC (dont certains HAP). En présence de complexant à transfert de

charge, outre la détection de PAC de basses masses moléculaires, l'intensité des ions moléculaires des composés aromatiques polycycliques de plus hautes masses moléculaires augmente de façon significative. Dans l'insert de la figure 22, les familles alkylées de l'anthracène et/ou du phénanthrène se distinguent nettement avec un rapport signal sur bruit important. La résolution en masse atteinte à 50 % de vallée est d'au moins 3000. La sensibilité de la détection des HAP présents sur les particules est donc très largement augmentée par ajout de complexant à transfert de charge.

Pour expliquer ce comportement, plusieurs effets peuvent être pris en compte. Il semble évident que l'ajout d'une solution de complexant sur les particules conduit à la formation de complexes à transfert de charge entre PAC adsorbés sur les particules et les accepteurs d'électrons π . La formation de ces complexes permet alors de piéger les PAC pendant la durée de l'expérience, notamment les PAC possédant de fortes pressions de vapeur saturantes et ainsi limiter leur sublimation. Par ailleurs, ce rôle de piégeage des PAC par un accepteur d'électrons π a pu être mis en évidence lors d'analyses LDI/MS de mélanges de HAP standard à des concentrations plus importantes que celles présentes dans les particules. Nous avons en effet remarqué que les HAP possédant de fortes pressions de vapeur étaient détectés sur un dépôt de complexant pur placé dans la même enceinte.

Comme nous l'avons souligné dans la première partie de ce chapitre (cf. section II.2), l'irradiation laser de ces complexes, principalement à courte longueur d'onde et à faible irradiancance, a pour effet en premier lieu leurs dissociations puis l'ionisation des donneurs d'électrons (D : PAC) sous la forme d'ions moléculaires D^{*+} . L'ionisation du complexant (A) sous la forme A^{*-} est également observée. Aucune espèce relative au complexant (A) ou aux complexes à transfert de charge (A-D) n'est détectée en mode positif. Ceci a également pour effet de rendre plus aisée l'exploitation des spectres de masse obtenus.

On pourrait également considérer le complexant comme une matrice MALDI conduisant alors les PAC à l'état ionisé. Cependant, comme nous l'avons déjà rappelé, le complexe, dont l'énergie de liaison intermoléculaire est de l'ordre de 1,6 à 3 eV, a peu de chance de survivre face à l'absorption d'un quantum d'énergie de 5,59 eV. A courte longueur d'onde, la photodissociation du complexe est par conséquent très rapide. L'effet MALDI par le complexant serait donc une voie minoritaire d'ionisation des PAC à la courte longueur d'onde considérée.

Un effet relatif à l'utilisation d'un dépôt de complexant en solution peut également expliquer l'augmentation significative de l'intensité des PAC. Nous avons vu dans le premier

chapitre que les particules ont une structure poreuse . Elles possèdent en particulier, un grand nombre de micropores qui représentent la plus large contribution de la surface spécifique des particules. Cette caractéristique des particules laisse supposer qu'une large part des PAC se trouve à l'intérieur de ces pores et ne sont donc pas exposés au faisceau laser lors de l'irradiation des particules. Le dépôt d'une solution de complexant sur les particules engendrerait deux effets : la solubilisation d'une partie de ces PAC dans le solvant utilisé, la formation des complexes à transfert de charge avec le complexant à l'extérieur de ces pores qui les rendraient accessibles à l'interaction avec le faisceau laser.

Pour valider cette hypothèse, nous avons analysé par LDI/MS à 222 nm un échantillon de particules moteur seul ou ayant subi un dépôt de dichlorométhane (solvant utilisé pour solubiliser le complexant) suivant le même protocole décrit précédemment pour le dépôt d'une solution de complexant sur les particules moteurs (Fig. 23). Un effet de « lessivage » des PAC présents en surface des particules vers le volume du filtre pourrait être attendu, ce qui se traduirait par une diminution des signaux des PAC. Expérimentalement, le dépôt de solvant sur l'échantillon conduit à une nette augmentation du signal des PAC accompagnée d'une modification de leur distribution. Il y a par conséquent eu apport en surface de PAC malgré cet effet de lessivage. Cet apport ne peut venir que des PAC piégés dans les porosités des particules et extraits par le dépôt d'un solvant adéquat. Ils sont alors accessibles au faisceau laser pour la désorption/ionisation. Par conséquent, le dépôt d'une solution d'un accepteur d'électrons π permet non seulement la complexation en surface des PAC initialement présents en surface mais aussi ceux présents dans les micropores.

En considérant le système [particule de suie – PAC_{adsorbés} – accepteur π], lors du dépôt de complexant, les PAC passent d'un équilibre d'adsorption sur les particules à un équilibre de complexation avec l'accepteur d'électrons. Pour une plus grande efficacité, ce dernier équilibre requiert une interaction entre les PAC et le complexant en phase liquide comme nous venons de le souligner. Un dépôt du complexant sur le filtre par voie sèche, ce qui est quasiment le cas par électrospray (ESI), qui permettrait de mieux contrôler la quantité de complexant en surface du filtre aurait pu être envisagé. Cette méthode a été décrite dans la littérature pour déposer des calibrants libres de solvant directement sur des filtres chargés de particules [Kalberer, 2002]. Cependant, d'après nos précédentes observations (bien que ce dispositif n'est pas été testé), ce mode de dépôt ne permettrait que peu d'interaction entre le complexant et les PAC adsorbés. Ce problème a été reporté pour des dépôts de matrices sur des substrats de matière vivante (coupe de cerveau de rat) en vue d'analyse MALDI de protéines [Fournier, 2002]. Le dépôt de matrice par électrospray ne permet pas dans ce cas

d'obtenir d'aussi bonnes sensibilités aux molécules cibles que pour les mêmes expériences réalisées par dépôt de matrice sous forme liquide. Une explication possible a été de considérer l'interaction [matrice - molécules cibles] comme étant plus efficace dans le cas d'un dépôt d'une solution qui mènerait à une solubilisation partielle des molécules cibles.

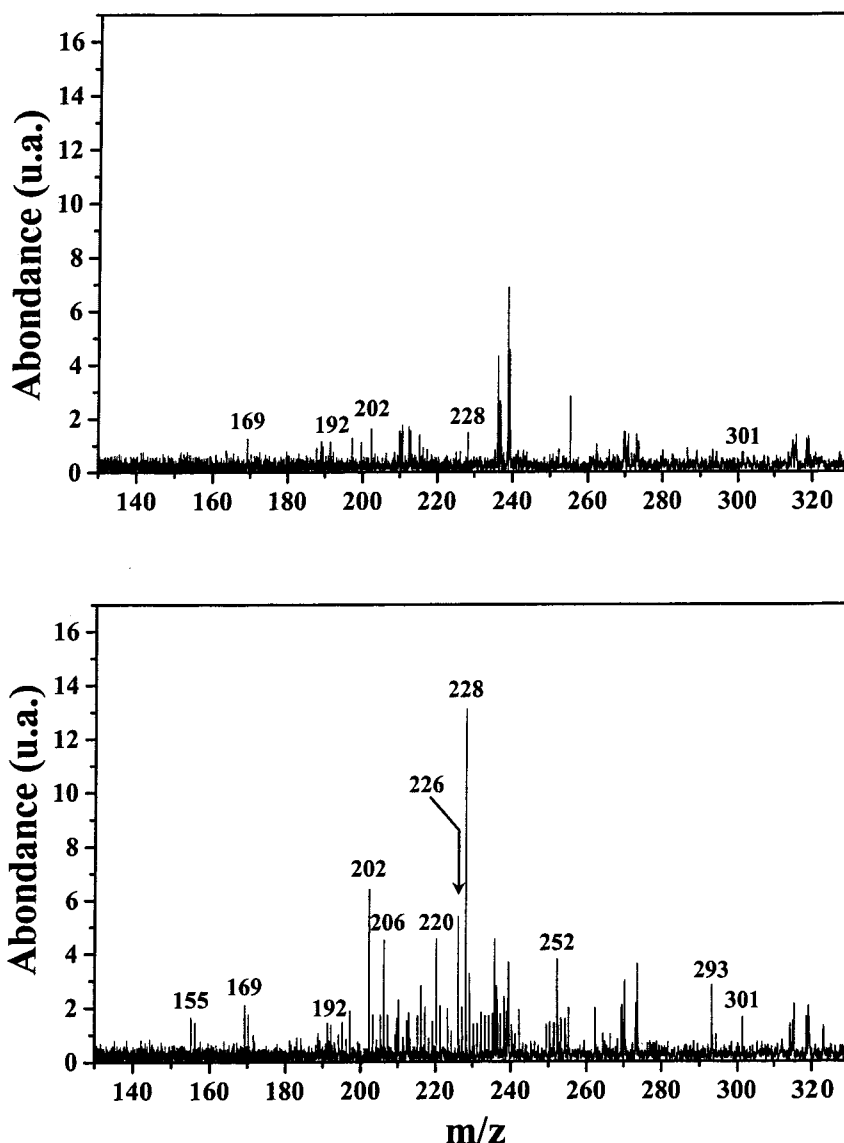


Figure 23 : influence d'un dépôt de solvant (CH_2Cl_2) la détection de PAC par désorption/ionisation laser à 222 nm couplée à la FTICRMS de particules moteurs
spectre du haut : particules diesel seules
spectre du bas : particules diesel avec dépôt de CH_2Cl_2

Ces constatations nous ont conduit à utiliser le dichlorométhane comme solvant. Il s'agit en effet d'un solvant dans lequel les PAC et les complexants se solubilisent bien, sans

concurrer la formation des complexes à transfert de charge (cas du toluène). D'autre part, le dépôt de complexant doit être suffisamment court pour limiter la diffusion des complexes formés avec les PAC présents en surface dans le volume du filtre. Le dichlorométhane qui s'évapore rapidement à pression et température ambiante a donc été considéré comme le solvant adéquat. Il est également nécessaire de ne déposer qu'un faible volume de solution de complexant sur les particules : 1,5 μL , pour limiter l'effet de « lessivage » des PAC susceptible de se produire lors du dépôt. C'est également un bon compromis pour que ce volume reste suffisamment élevé pour permettre une bonne reproductibilité du prélèvement de la solution avant dépôt par micropipette.

Partant de ces considérations, nous avons étudié l'influence de la quantité de complexant déposée sur les particules en faisant varier la concentration en complexant.

II.3.2 Influence de la quantité de complexant déposé

Trois solutions à 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} mol.L^{-1} de complexant sont préparées dans du dichlorométhane. Pour chaque solution, 1,5 μL sont prélevés puis déposés sur une surface d'environ 20 mm^2 d'un filtre chargé de particule. On laisse le solvant s'évaporer à pression et température ambiante avant d'introduire l'échantillon dans la chambre d'échantillonnage.

Les trois spectres FTICRMS relatifs au dépôt de TNF à différentes concentrations sur ce filtre sont regroupés sur la figure 24. On observe pour le spectre B, correspondant au dépôt de 75 picomol.mm^{-2} de TNF (1,5 μL d'une solution de TNF à 10^{-3} M déposée sur une surface de 20 mm^2 de filtre), une nette augmentation du signal pour les différentes espèces détectées, en particulier pour les PAC de rapport m/z compris entre 200 et 230.

Les trois spectres FTICRMS relatifs au dépôt de TCNQ à différentes concentrations sur le même filtre sont présentés sur la figure 25. Comme pour l'analyse en présence de TNF, le spectre B, correspondant au dépôt de 75 picomol.mm^{-2} de TCNQ (1,5 μL d'une solution de TCNQ à 10^{-3} M déposée sur une surface de 20 mm^2 de filtre), montre une nette augmentation du signal pour les différents PAC détectés.

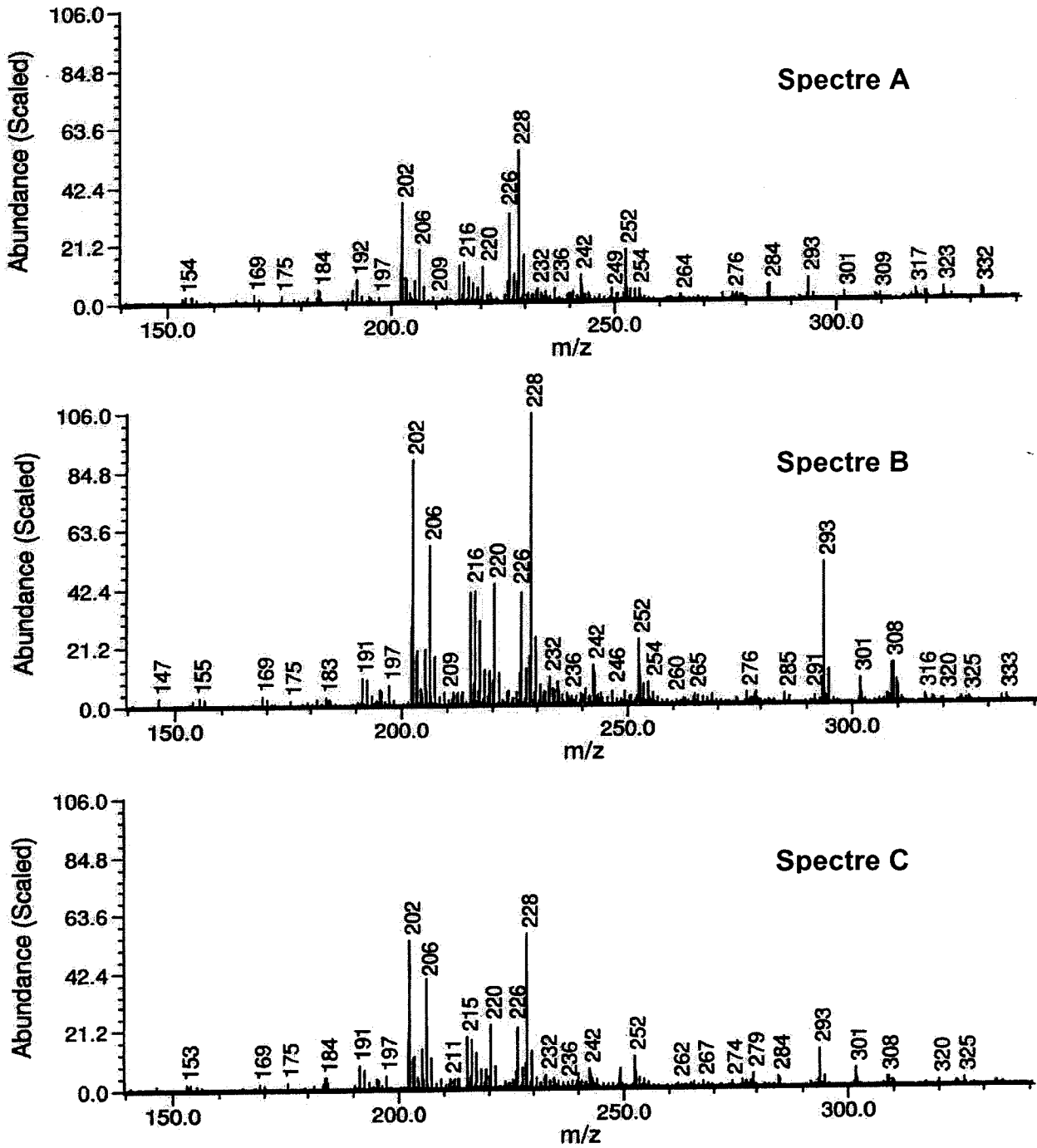


Figure 24 : Analyse FTICRMS d'un échantillon de particules avec dépôt de TNF à différentes concentrations.

Spectre A : solution de TNF à 10^{-2} mol.L $^{-1}$

Spectre B : solution de TNF à 10^{-3} mol.L $^{-1}$

Spectre C : solution de TNF à 10^{-4} mol.L $^{-1}$

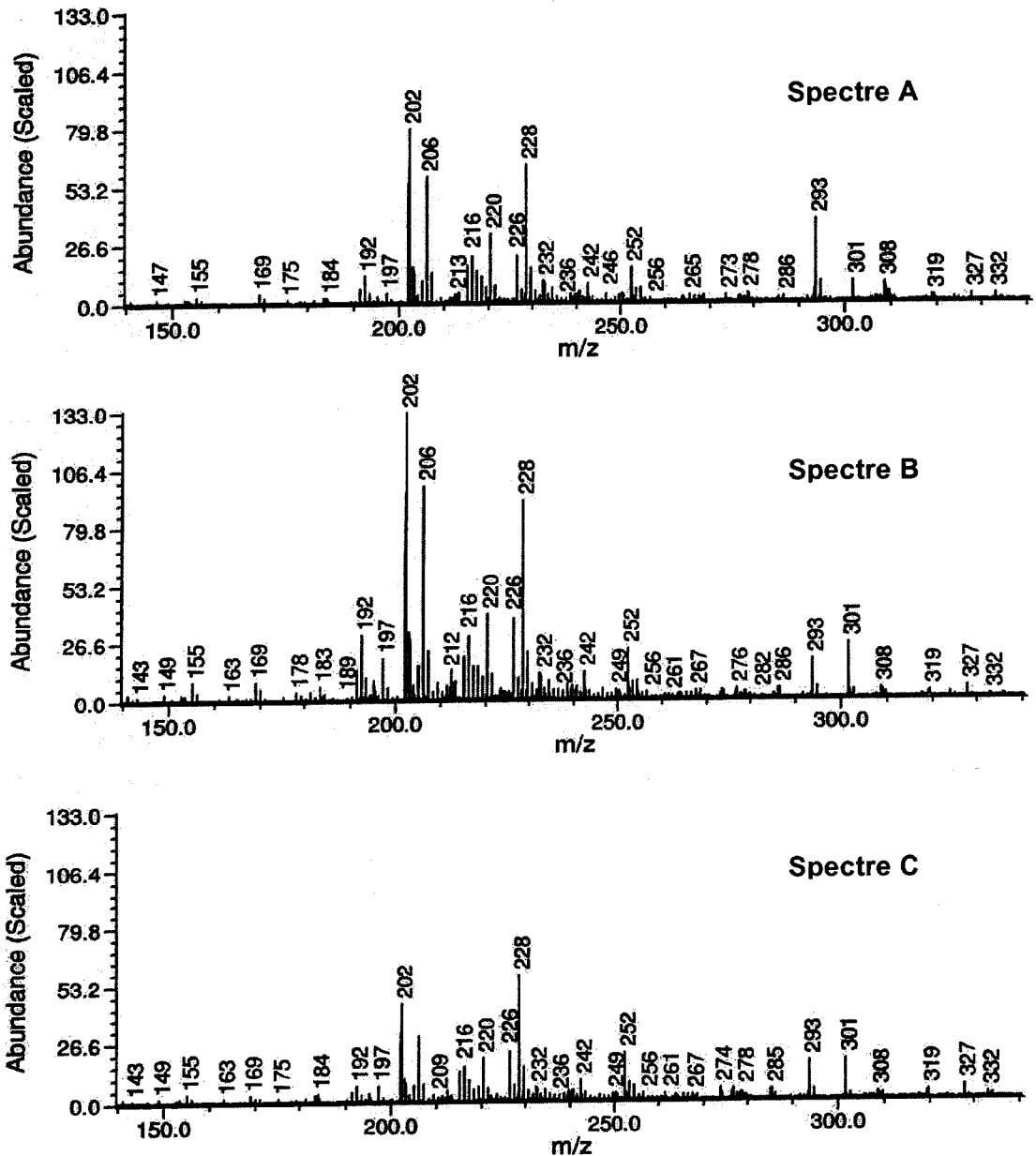


Figure 25 : Analyse FTICRMS d'un échantillon de particules avec dépôt de TCNQ à différentes concentrations
 Spectre A : solution de TCNQ à 10^{-2} mol.L⁻¹
 Spectre B : solution de TCNQ à 10^{-3} mol.L⁻¹
 Spectre C : solution de TCNQ à 10^{-4} mol.L⁻¹

Ces expériences confirment l'augmentation de sensibilité aux PAC en présence de complexant à transfert de charge mais amènent également plusieurs remarques.

L'évolution de l'abondance absolue des PAC détectés est tout d'abord fonction de la quantité de complexant déposé (Fig. 26). Ceci montre a priori que l'interaction entre les PAC

présents sur les particules et le complexant déposé dépend des rapports de concentration utilisés.

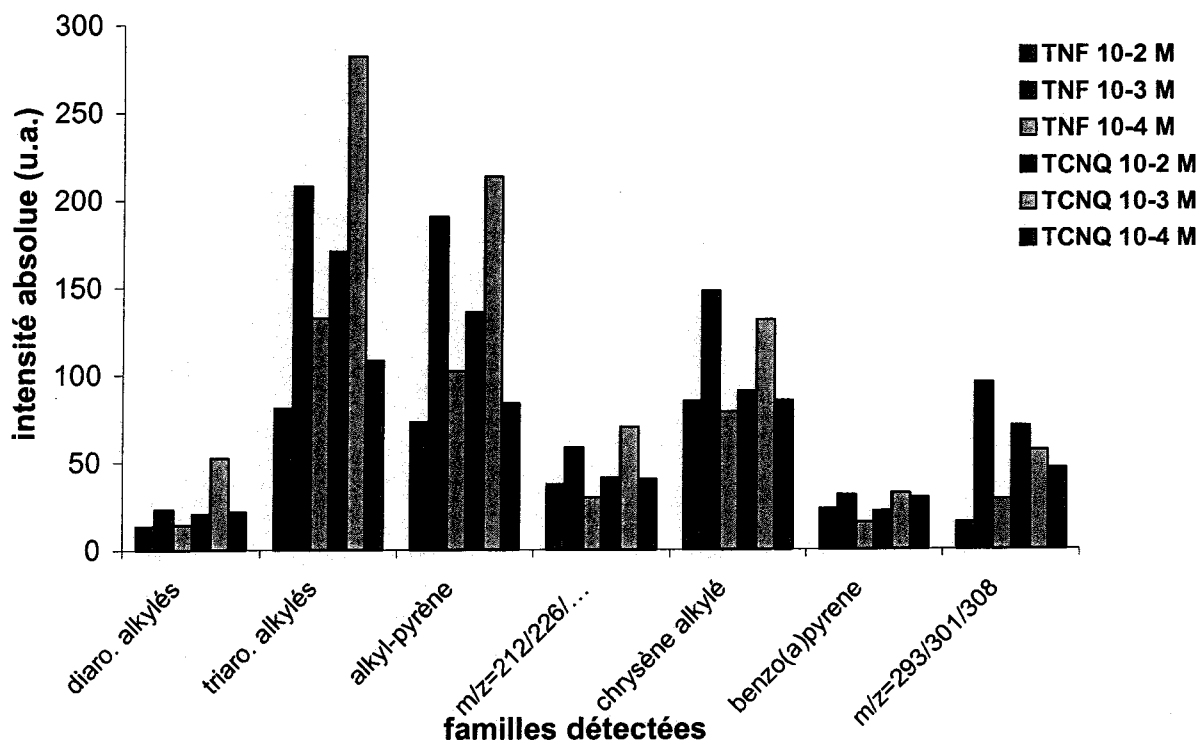


Figure 26 : Comparaison de l’empreinte spectrale du filtre P1 en fonction du type et de la quantité de complexant déposé

D’autre part, il apparaît lorsqu’on compare la réponse des PAC en présence de TNF et la TCNQ, une meilleure sensibilité pour les composés diaromatiques et triaromatiques en présence de TCNQ, alors que pour les composés de plus hautes masses, des réponses quasi-équivalentes sont obtenus pour les deux complexants. Cette constatation confirme la spécificité de la formation des complexes à transfert de charge par recouvrement géométrique entre donneur et accepteur. La TCNQ qui possède en effet une structure aromatique conjuguée moins étendue que la TNF forme des complexes plus stables avec les PAC de petites tailles tels que les diaromatiques alkylés.

Il apparaît finalement que l’évolution de la distribution relative des ions moléculaires M^+ des PAC présents sur les particules diesel n’est pas affectée par la modification de la concentration de complexant. Il est également singulier de constater que quelque soit l’échantillon de particules analysé et donc quelque soit la concentration totale de PAC, l’optimum est toujours obtenu pour une concentration en complexant de 10^{-3} M. Ces constatations conduiraient à conclure que parmi les solutions testées, quelque soit la

concentration en complexant, on se situe en excès de complexant par rapport aux PAC et que d'autres facteurs doivent être pris en compte.

La proportion de PAC sur les particules est en général de l'ordre du ppm ($\mu\text{g.g}^{-1}$). Sachant que sur un filtre, on collecte en moyenne 60 mg de particules sur 1257 mm^2 (disque de 4 cm de diamètre), si l'on considère que la répartition des particules est homogène sur le filtre, 1 mg de particules se trouve sur les 20 mm^2 analysés, soit 1 ng de PAC. Avec une masse moyenne molaire de 250 g.mol^{-1} pour les PAC, cela représente 4 pmol de PAC. Un dépôt de $1,5 \mu\text{L}$ d'une solution de complexant à 10^{-2} , 10^{-3} ou $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ induit bien un excès de complexant.

Cependant, seule une partie du complexant est réellement présente en surface des filtres. On peut donc imaginer que l'excès de complexant par rapport aux PAC n'est pas forcément atteint notamment pour les concentrations en TCNQ les plus faibles. Dans ce cas, pour expliquer que l'évolution de l'intensité des différentes familles de PAC en fonction de la quantité de complexant déposée est identique pour les deux solutions les moins concentrées déposées, on peut considérer que les PAC solubilisés dans CH_2Cl_2 rencontrent d'une manière statistique plus ou moins de complexant pour former des complexes. Le fait que l'on utilise de façon systématique un même volume de solution de complexant assure une invariance de la quantité de PAC solubilisés. En déposant 150 pmol sur 20 mm^2 de filtres, les PAC auraient « plus de chance » de former des complexes qu'en déposant 15 pmol. Le large excès de complexant lorsqu'on utilise des solutions à 10^{-2} M aurait un autre effet. Si l'on peut raisonnablement penser que l'ensemble des PAC solubilisés est complexé, l'excès de complexant a pour effet de développer la formation de cristaux de complexant à la surface du filtre et donc de perturber le processus de désorption (cf. paragraphe suivant) en le rendant moins efficace en raison de l'effet d'écran).

II.3.3 Influence de la longueur d'onde

Sur la figure 27 sont reportés les spectres correspondant à l'analyse d'un échantillon de particules émises par un véhicule diesel réalisée en présence de TCNQ à deux longueurs d'onde différentes : 222 nm (spectre A) et 266 nm (spectre B).

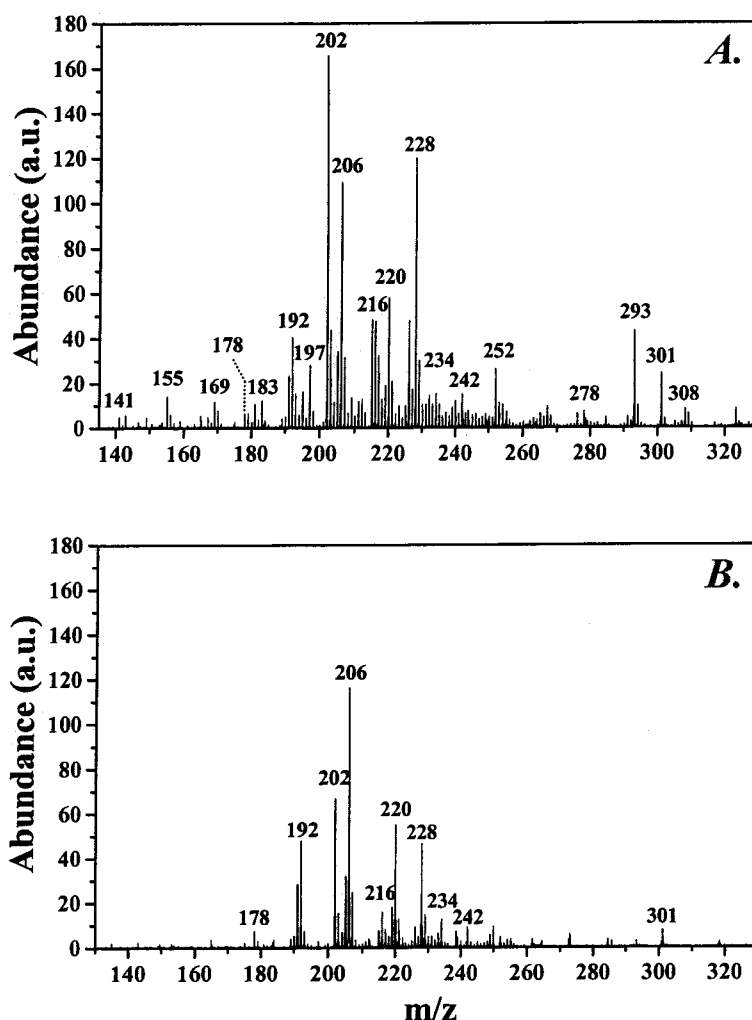


Figure 27 : Influence de la longueur d'onde sur l'empreinte spectrale de particules émises par un moteur diesel en présence de TCNQ
Spectre A : particules + TCNQ à 222 nm
Spectre B : particules + TCNQ à 266 nm

La différence observée entre ces deux spectres est assez nette. Les triaromatiques alkylés observés à m/z 178, 192, 206, 220 et 234 sont détectés de façon équivalente quelque soit la longueur d'onde. Pour les autres PAC, les variations d'intensité relative sont mises en évidence lorsque la longueur d'onde passe de 222 à 266 nm. C'est le cas du pyrène (ou fluoranthène) à m/z 202 et du chrysène (ou/et certains de ses isomères) à m/z 228 qui possèdent une abondance deux fois plus grande lorsque l'analyse est réalisée à 222 nm. D'autres ions détectés spécifiquement à 222 nm sont attribuables à des PAC. C'est le cas des composés diaromatiques à m/z 155, 169, 183, 197 et du benzo[a]pyrène (ou/et ses isomères).

Des comportements identiques sont mis en évidence lorsqu'on utilise la TNF comme complexant.

Ces constatations confirment l'importance de la longueur d'onde en régime de désorption sur la sélectivité de l'ionisation pour la plupart des composés aromatiques polycycliques [Verdun, 1986]. De plus, comme nous l'avons souligné dans la section II.2, les courtes longueurs d'onde sont plus favorables à la dissociation des complexes à transfert de charge et à l'ionisation des PAC.

II.3.4 Influence de l'irradiance

L'étude par LDI/MS à 222 nm de particules diesel nous conduit à considérer l'irradiance comme un paramètre critique sur la détection des PAC. Ce paramètre a également été évalué en présence d'un complexant à transfert de charge. Nous avons en particulier étudié l'influence de l'irradiance sur un échantillon de particules diesel sur lequel a été déposé 1.5 μL par 20 mm^2 de filtre d'une solution de TCNQ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans CH_2Cl_2 .

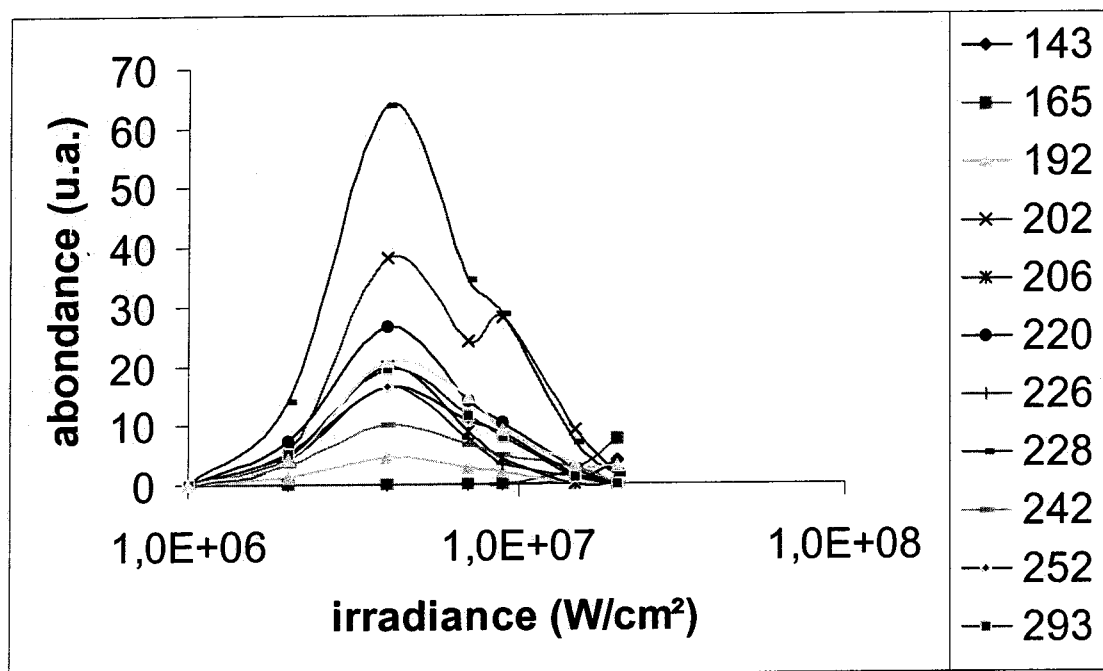


Figure 28 : évolution de l'intensité de certaines espèces détectées sur les particules moteurs en présence de TCNQ en fonction de l'irradiance (222 nm)

L'évolution de l'intensité certaines espèces détectées par LDI/MS en fonction de l'irradiance laser est reportée figure 28. On remarque pour les PAC à m/z 192, 202, 206, 220, 226, 228, 242, 252, un seuil de désorption/ionisation est proche de 10^6 W.cm^{-2} . Au delà, le signal augmente jusqu'à une irradiance proche de 4.10^6 W.cm^{-2} . On observe ensuite une

diminution de l'intensité des PAC jusqu'à atteindre à nouveau leur seuil de détection. Pour des irradiances supérieures à 4.10^7 W.cm^{-2} , l'intensité de ces ions n'est plus suffisante pour en assurer l'identification. Par contre, l'intensité des deux pics relatifs à la présence de sulfates à m/z 143 et 165, correspondant respectivement à $\text{Na}_2\text{HSO}_4^+$ et K_2HSO_4^- , augmente à partir de 10^7 W.cm^{-2} . Cette irradiance correspond à celle nécessaire à leur formation et donc à leur détection. Il est intéressant de constater que ces évolutions sont assez similaires à ce qui a été observé lorsque l'analyse est effectuée sans complexant. Les interprétations que nous avons émises lors de l'analyse de particules diesel sans complexant sont par conséquent applicables à cette série de manipulations.

L'évolution de l'intensité absolue des PAC avec l'irradiance présente un maximum à une irradiance similaire que ce soit avec ou sans complexant. On peut considérer que le rendement de désorption est similaire dans les deux cas, le type de support ne variant pas. A 222 nm, le mécanisme de formation spécifique des ions moléculaires $\text{M}^{+\bullet}$ des PAC nécessite donc la même irradiance. Il est alors probable que le mécanisme d'ionisation soit dans les deux cas (avec ou sans complexant) le même. Le complexant et donc la formation du complexe à transfert de charge n'aurait qu'un effet marginal sur le processus d'ionisation des PAC à 222 nm.

Pour compléter ces informations, nous avons étudié par LDI/MS à 222 nm l'effet de la présence des particules diesel sur l'évolution de l'intensité du pic moléculaire de la TCNQ (m/z 204, TCNQ^{\bullet}) avec l'irradiance (Fig. 29). On remarque que l'apparition du pic moléculaire M^{\bullet} de la TCNQ nécessite une irradiance au moins deux fois moins importante lorsque l'analyse est réalisée en présence de particules diesel. De plus, cette irradiance correspond à celle d'apparition des PAC en mode positif. D'après ces observations, il apparaît exister une corrélation entre l'ionisation des PAC et celle du complexant.

A une irradiance de 5.10^6 W.cm^{-2} , l'ion moléculaire $\text{M}^{+\bullet}$ est détecté pour les PAC et des électrons issus des processus d'ionisation des PAC sont produit. Les accepteurs d'électrons π possédant des affinités électroniques assez élevées sont susceptibles de capter ces électrons et d'assurer la formation des ions moléculaires $\text{TCNQ}^{\bullet-}$. Ce scénario pourrait expliquer l'observation d'ions $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ dans le cadre de l'analyse de particules à une irradiance inférieure à celle nécessaire à sa formation lorsque le complexant est analysé seul. Cette irradiance correspond par ailleurs à l'irradiance optimale pour la détection de PAC. Ceci confirmerait également le mécanisme d'ionisation des PAC en présence de complexant à

transfert de charge, à savoir, une non-participation du complexant mais une photodissociation du complexe à transfert de charge suivi d'une photoionisation des PAC au travers d'un processus à deux photons lorsque le quantum d'énergie apporté est de 5,59 eV (222 nm).

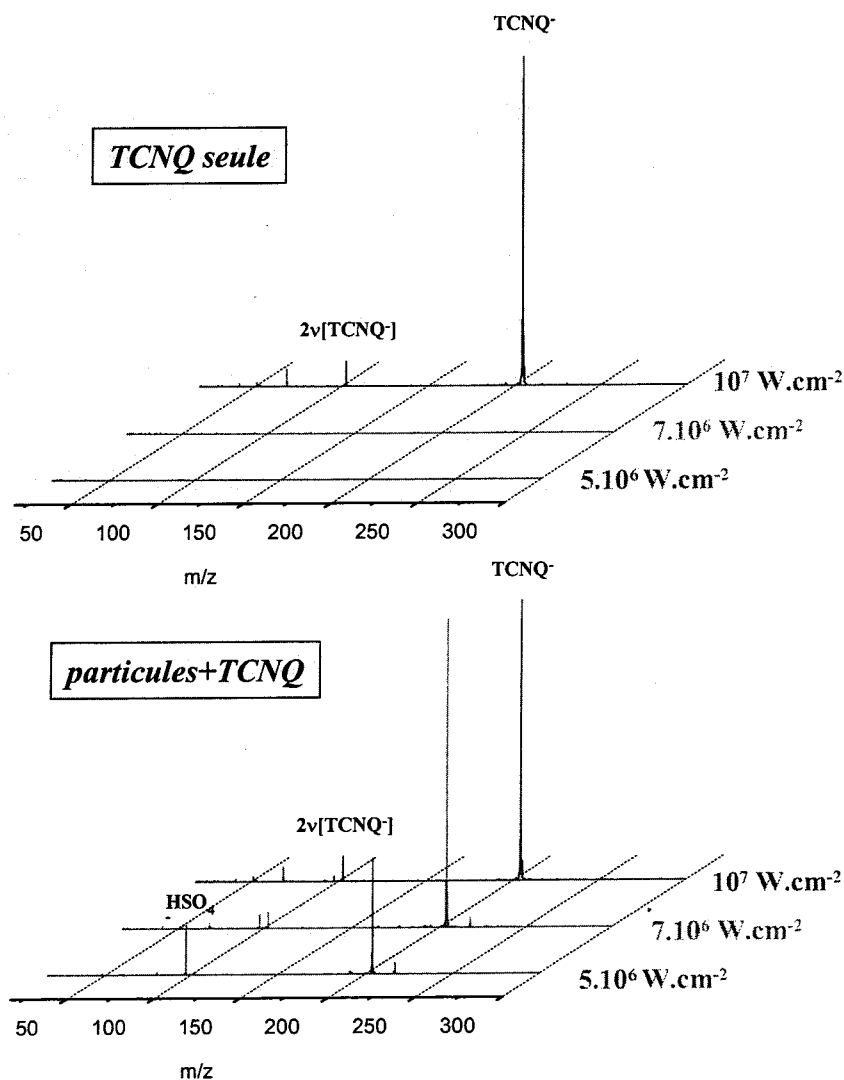


Figure 29 : Evolution des spectres de masse en mode de détection négatif en fonction de l'irradiance laser pour la TCNQ seule déposée sur un porte-échantillon en Titane ou en présence de particules

Il faut cependant garder à l'esprit qu'entre ces deux expériences, le type de support n'est pas le même. Lors de l'irradiation laser à faible irradiance, on peut considérer dans le cas de la TCNQ déposée sur un porte-échantillon en Titane, que le dépôt est suffisamment épais pour que seules les molécules de TCNQ soient impliquées dans le processus de désorption/ionisation. A l'inverse, dans le cas d'un dépôt sur particules, l'interaction avec le

laser touche également les particules carbonées. Ceci implique, si l'on retient comme voie de formation de l'ion $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ la capture électronique, que ces électrons sont produits au travers de l'interaction avec le faisceau laser avec les molécules de TCNQ, les molécules de PAC et les particules carbonées constituant le support.. Cette production d'électrons par irradiation du support à faible irradiance a notamment été mise en évidence pour différents substrats métalliques en analyse MALDI. En utilisant dans une cellule FTICR le SF_6 pour « piéger » les électrons, l'équipe de Zénobi a montré qu'ils possèdent une distribution énergétique centrée sur 1 eV pour un substrat en acier inoxydable et de l'ordre de 0,43 eV pour un substrat d'or [Gorskov, 2002] [Frankevich, 2002]. Dans notre cas, les particules de suies et les PAC sont des systèmes riches en électrons et donc susceptibles d'être de bons émetteurs d'électrons par irradiation laser à la différence de la TCNQ.

La différence de support a certainement un effet sur le rendement de désorption. En effet, il est à priori plus difficile d'arracher de la matière à partir de cristaux de TCNQ qui possèdent une forte énergie réticulaire qu'à partir de complexes non-cristallisés, se développant par ailleurs sur un substrat poreux. En effet, ces complexes ne constituent que quelques monocouches à la surface des particules de suies dont les propriétés sont similaires au graphite connu pour son haut rendement de désorption par irradiation laser. Concernant ce point, il existe différentes méthodes de choix et de traitement de surface du substrat pour augmenter le rendement de désorption/ionisation des espèces d'intérêt : le SALDI [Sunner, 1995], le SELDI, le SEND [Merchant, 2000] et le DIOS [Wei, 1999]. Il est également nécessaire de considérer que les PAC absorbant à 222 nm augmentent encore les rendements de désorption.

Le processus d'ionisation du complexant par capture électronique dissociative a été démontré de façon très élégante par une expérience L2ToFMS à 266 nm sur des complexes à transfert de charge acide picrique/anthracène [Hankin, 1999]. Le mécanisme proposé consiste à considérer dans un premier temps, après désorption, l'ionisation de l'anthracène et la formation de $\text{M}^{\bullet+}$ par un processus à deux photons. Les électrons générés par le processus d'ionisation, soumis au gradient de potentiel électrique présent dans la source du ToF, acquièrent des énergies cinétiques suffisantes pour provoquer par capture électronique dissociative la perte de groupement OH de l'acide picrique avec la formation concomitante de $[\text{M-OH}]^-$.

Ce mécanisme a pu être avancé pour différentes raisons. En mode de détection négatif, aucun ion négatif n'est observé si le laser d'ionisation est arrêté. La quantité d'électrons par

irradiation laser de l'échantillon lors du processus de désorption n'est pas suffisante pour provoquer l'ionisation de l'acide picrique. D'autre part, les spectres L2MS en mode négatif d'un mélange d'acide picrique/2,5-DHB acide picrique/ graphite ne présente pas d'espèces relatives à l'acide picrique malgré un comportement identique de la 2,5-DHB, de l'antracène et du graphite vis à vis de la désorption laser à 266 nm. Un processus de photoionisation en phase gazeuse de l'acide picrique ne peut donc pas être considérée comme une voie possible de génération d'ions négatifs. Seuls les électrons issus de la photoionisation des PAC permettent de rendre compte de la formation d'ions négatifs relatifs à l'acide picrique.

Cependant, à 266 nm, l'antracène (7,4 eV) s'ionise aisément par un processus d'absorption à deux photons en éjectant des électrons d'environ 1,9 eV. Cette énergie est insuffisante pour un processus de capture électronique dissociatif.

En effet, en utilisant le laser ionisant comme sonde des espèces neutres du nuage gazeux généré par le laser de désorption après 0,5 μs , ils ont pu comparer les conditions nécessaires à une production efficace d'ions [acide picrique-OH]⁻ à celle nécessaire à la photoionisation de l'antracène (Fig. 30).

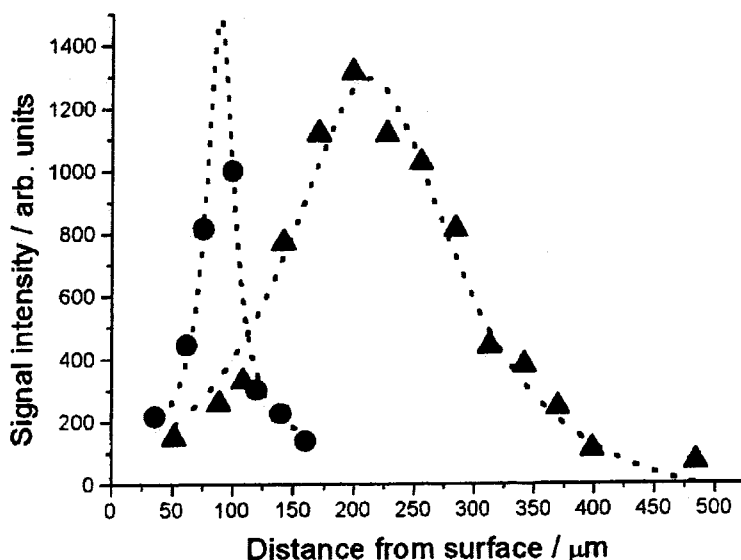


Figure 30 Evolution de l'intensité des espèces [acide picrique-OH]⁻ (●) et [antracène]⁺ (▲) détectées par analyse L2TOFMS (2 lasers à 266 nm) d'un complexe antracène picrate en fonction de la distance du laser ionisant par rapport à l'échantillon

Il a été observé que la distribution spatiale des espèces caractéristiques de l'antracène et donc des espèces désorbées après un temps de 0,5 μs , est centrée à une distance de 200 μm du substrat alors que l'intensité des espèces caractéristiques du complexant est maximale lorsque le laser sonde se trouve à environ 100 μm du substrat. L'ionisation en mode positif

des HAP s'effectuant simplement par un processus d'absorption biphotonique, son maximum indique la région la plus dense de la plume de désorption. Par contre, pour que dans cette région il puisse y avoir formation d'espèces [acide picrique-OH]⁻, il faut que les électrons produits par photoionisation des HAP soient émis à proximité du porte-échantillon. Ces électrons doivent donc nécessairement avoir une énergie suffisamment importante pour conduire à des processus efficaces de captures électroniques dissociatives. Les électrons formés par photoionisation des HAP sont soumis à un gradient de potentiel qui les accélère. Lorsqu'ils sont émis à 25 μm du porte échantillon, ils ont une énergie d'environ 59 eV lorsqu'ils atteignent la région dense de la plume de désorption. Par contre, si ces électrons sont émis à une distance de plus de 175 μm du porte-échantillon, ils ont moins de 17 eV lorsqu'ils atteignent cette région dense du nuage gazeux et ne possèdent plus suffisamment d'énergie pour former les ions [acide picrique-OH]⁻.

Dans notre cas (cellule FTICRMS), les électrons éjectés lors de l'ionisation des PAC ne sont pas soumis à un gradient de potentiel électrique aussi intense que dans la partie source d'un ToF. Il peut être délicat d'adopter ce mécanisme à l'ionisation des accepteurs d'électrons malgré les observations effectuées sur l'évolution des espèces en fonction de l'irradiance. Cependant, la capture d'un électron par l'accepteur d'électrons π issu du complexe à transfert de charge peut nécessiter l'interaction avec des électrons de plus faibles énergies que celles reportées lors de l'expérience précédente de capture électronique dissociative. Pour apporter des informations complémentaires à ce qu'on a pu observer, il pourrait être intéressant de développer une expérience par L2FTMS. Cependant, la configuration de l'appareil ne permet pas ce type de couplage au niveau de la cellule source. Par contre, une expérience L2ToFMS est à l'heure actuelle développée au laboratoire. Elle permettrait d'une part, de comparer ce qui a été observé par Hankin sur des complexes à transfert de charge à cette même problématique sur des particules de suies à 266 nm puis à 222 nm et d'autre part, de travailler dans la zone de retard à l'extraction limitant ainsi l'accélération des électrons émis lors de l'ionisation des PAC.

Cette étude des particules diesel en présence d'un complexant à transfert de charge nous a permis de fixer la gamme d'irradiance nécessaire à la détection de PAC avec une bonne sensibilité. Pour l'analyse de particules diesel, on se placera à une irradiance de l'ordre de 5.10^6 W.cm^{-2} .

II.4 Conclusion

La formation de complexes à transfert de charge de PAC permet de limiter la sublimation des PAC les plus volatils lorsqu'ils sont soumis à un vide poussé. La désorption/ionisation laser à courte longueur d'onde (193 nm ou 222 nm) et à faible irradianance (5.10^6 W.cm^{-2}) de complexes à transfert de charge de PAC sont des conditions favorables pour générer en phase gazeuse les PAC sous la forme d'ions moléculaires positifs. La 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF) est en outre un accepteur d'électrons qui complexe les 17 HAP définis comme prioritaires par l'EPA et permet la détection de tous ces HAP par LDI/FTICRMS.

Cette méthodologie a été appliquée à l'analyse LDI/FTICRMS à courte longueur d'onde (222 nm) et en mode positif d'échantillons réels de particules émises par un moteur diesel et collectées sur des filtres en fibre de verre téflonnisées. Dans ce cas, en présence de molécules complexantes (TNF ou TCNQ), nous avons observé une augmentation très nette de la sensibilité aux composés aromatiques polycycliques présents sur les particules. Cette augmentation suggère que le complexant permet d'éviter la sublimation de la plupart des PAC présents et que le mode de dépôt du complexant en phase liquide est un facteur influant sur la quantité de PAC disponible pour interagir au niveau du point d'impact laser.

Nous avons alors recherché à contrôler les différents facteurs relatifs à cette augmentation de sensibilité. En ce sens, nous avons constaté qu'il existe une quantité optimale de complexant à déposer. En terme de paramètres laser, nous avons pu vérifier qu'une courte longueur d'onde est nécessaire à la détection d'un maximum de PAC et qu'une faible irradianance laser est nécessaire à la détection de pics moléculaires de PAC.

A partir de ces résultats, la différenciation des particules diesel émises au cours de différents cycles de fonctionnement moteur a été effectuée dans ces conditions expérimentales et sera développée dans le chapitre V.

III ANALYSE DE PARTICULES PAR MALDI-ToF

L'analyse de particules par une approche MALDI-ToF semble intéressante principalement pour deux raisons. Premièrement, il s'agit d'une méthode d'ionisation « douce » qui permet de limiter la fragmentation, et donc d'obtenir des spectres de masse plus faciles à exploiter. D'autre part, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les

composés relativement volatils possédant une structure à électrons π délocalisés présentent une bonne tenue au vide régnant au sein du spectromètre lorsqu'ils sont complexés. En prenant un accepteur d'électrons π comme matrice, la méthode d'ionisation MALDI pourrait être sélective par rapport aux composés aromatiques polycycliques. Cette méthode peut-être assimilée à un cas particulier de l'ionisation laser des complexes à transfert de charge de PAC avec un accepteur d'électron que nous avons décrit dans la partie précédente. Un protocole d'analyse proche des travaux réalisés au laboratoire sur des PAC géants par MALDI-ToF, a été décrit dans la littérature par Przybilla et al. [Przybilla, 2000]. Ils confirment que la 7,7',8,8' tetra-cyanoquinodimethane (TCNQ), comme matrice permet l'ionisation douce de PAC de hautes masses ($m/z > 2000$). Nous avons utilisé cette matrice pour éprouver son effet sur les HAP de faibles masses. Pour cela, nous avons travaillé sur le MALDI-ToF Reflex IV décrit dans le chapitre II. Ce spectromètre de masse est commercialisé avec une source laser à azote à 337 nm. Nous avons spécifiquement analysé les ions positifs pour étudier les HAP. Une première calibration externe a été effectuée à partir d'un dépôt de polyéthylène glycol de masse moyenne 600 Da (PEG-600) en utilisant l'acide 4 α -cyano-cinnamique (HCCA) comme matrice. Les ions retenus pour la calibration sont Na^+ , K^+ , les espèces de la matrice cationisées [$\text{HCCA} + \text{Na}^+$], [$\text{HCCA} + \text{K}^+$], et deux pics de masses relatifs à la terminaison du polymère lié à six ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$) puis huit ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$) monomères à m/z 23, 39, 212, 228, 305 et 393 respectivement. Une calibration interne a ensuite pu être effectuée lors du traitement en se basant sur les pics de masse des PAC, des matrices, du sodium et du potassium.

III.1 Préparation des échantillons

Pour l'étude d'un mélange de HAP standard (préparation epa-610 mix, Supelco), les dépôts ont été réalisés à partir de solutions en mélange intime (méthode « goutte sèche ») entre chaque matrice (dans l'éthanol pour HCCA et 2,5-DHB et dans le CH_2Cl_2 pour la TCNQ) et les molécules cibles (dans le CH_2Cl_2) en proportions proches de 100:1. 1 μL de ce mélange intime a été déposé sur une plaque MALDI en inox.

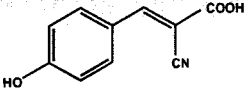
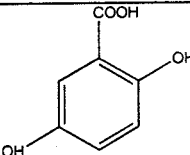
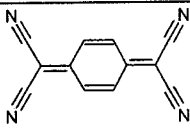
Pour l'étude des particules, 2 μL de matrice (à 10^{-2} mol.L $^{-1}$) ont été déposés directement sur une surface de filtre chargé de particules d'environ 25 mm^2 . Ces filtres sont fixés par un adhésif sur une plaque MALDI inox modifiée pour l'étude d'échantillons massifs.

Différentes dispositions ont été prises pour effectuer des comparaisons. Le vide étant de l'ordre de 10^{-7} mbar dans la partie source, pour éviter toute interaction entre les différentes expériences (sublimation de HAP et contamination des différents dépôts), un seul dépôt est réalisé sur le porte-échantillon. Après l'avoir analysé, le porte-échantillon est soigneusement nettoyé, puis reconditionné pour effectuer un autre dépôt pour une nouvelle analyse. D'autre part, pour chaque expérience, l'analyse a été effectuée lorsque la pression dans la partie source atteignait 10^{-7} mbar pour se placer dans les mêmes conditions. Pour une bonne reproductibilité des expériences, chaque spectre est le résultat de l'accumulation de 100 spectres réalisés par accumulation de 20 spectres à 5 endroits différents du dépôt.

III.2 Analyse de composés standards

III.2.1 Choix de la matrice

Différentes matrices ont été testées :

Matrice	M_w (g.mol ⁻¹)	Formule
Acide 4 α -cyano-cinnamique (HCCA)	189	
Acide 2,5-dihydroxy-benzoïque (2,5-DHB)	154	
7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)	204	

Les deux premières matrices (acide de Brönstedt) sont couramment utilisées pour l'analyse de composés d'intérêt biologique. La molécule cible est en général détectée sous forme protonée. La troisième matrice testée est un accepteur d'électrons π (acide de Lewis) dont l'utilisation pour l'analyse de PAC par désorption/ionisation laser a été examinée dans la partie précédente.

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre II, les composés aromatiques polycycliques échangent peu leurs protons et se protonent difficilement (affinité protonique comprise entre 820 et 890 kJ.mol⁻¹). Ils auront donc du mal à interagir avec les matrices typiquement utilisées en MALDI. Par contre, comme nous l'avons constaté dans la partie

précédente, ce sont de bons donneurs d'électrons (HOMO élevée), et ils peuvent réagir avec une matrice ayant des propriétés d'accepteur d'électrons π , c'est à dire des acides de Lewis (LUMO basse), absorbant à la longueur d'onde d'irradiation. Le transfert de charge s'effectuant durant le processus MALDI résulterait d'un transfert d'électron de l'HOMO des composés aromatiques polycycliques vers la LUMO de la matrice (accepteur).

Expérimentalement, ces matrices montrent bien des réponses différentes quant à l'ionisation des HAP. Pour les deux premières matrices (HCCA et DHB), on observe de nombreux fragments de matrice dans la gamme de masse correspondant aux pics moléculaires des HAP, et peu de pics relatifs à ces derniers. L'effet MALDI est donc peu observé pour les matrices classiques qui interagissent difficilement avec ce type de molécules.

Par contre, la TCNQ qui forme (au même titre que la TNF) des complexes à transfert de charge avec les composés aromatiques semble permettre l'ionisation des PAC en ne produisant que peu de fragments liés à la matrice. On détecte en effet les pics moléculaires des différents HAP présents dans le mélange EPA-610.

Les complexes à transfert de charge entre les PAC et des accepteurs tels que la TNF [Schmitt, 1999] se forment avec une stœchiométrie 1:1 bien que dans des cas particuliers, ce rapport puisse être différent (1,4-diphénylbutadiène-TNF : rapport 1:2 et 3:1 [Orchin, 1947]). En régime de désorption/ionisation laser, nous avons vu que l'ionisation des HAP complexés par la TNF est optimale à courte longueur d'onde (193 nm ou 222 nm) et lorsque le rapport HAP:TNF est proche de 1:1. Cette courte longueur d'onde permettrait la dissociation immédiate du complexe et l'ionisation des composés aromatiques polycycliques via un processus biphotonique.

A irradiance constante et en présence d'un complexant à transfert de charge absorbant à 337 nm comme la TCNQ, nous avons voulu étudier le rapport optimum permettant la détection des HAP en faisant varier le rapport entre l'accepteur et le donneur. Ceci nous aidera à mieux cerner les mécanismes responsables de l'ionisation des HAP en présence d'un accepteur qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation (337 nm), en comparaison aux précédentes études effectuées à une longueur d'onde d'absorption des HAP (221.67 nm). Nous avons dans un premier temps étudié un PAC, le pérylène, avant de reprendre cette expérience sur un mélange de 16 HAP.

III.2.2 Influence du rapport matrice/molécule cible

III.2.2.1 Etude du couple [pérylène/TCNQ]

Pour ces différentes expériences, les dépôts réalisés à partir de solutions dans le dichlorométhane sont inhomogènes du fait du séchage trop rapide du solvant. Nous avons alors travaillé avec un mélange 50:50 (v:v) d'acétone et de dichlorométhane qui permet d'obtenir un dépôt bien homogène.

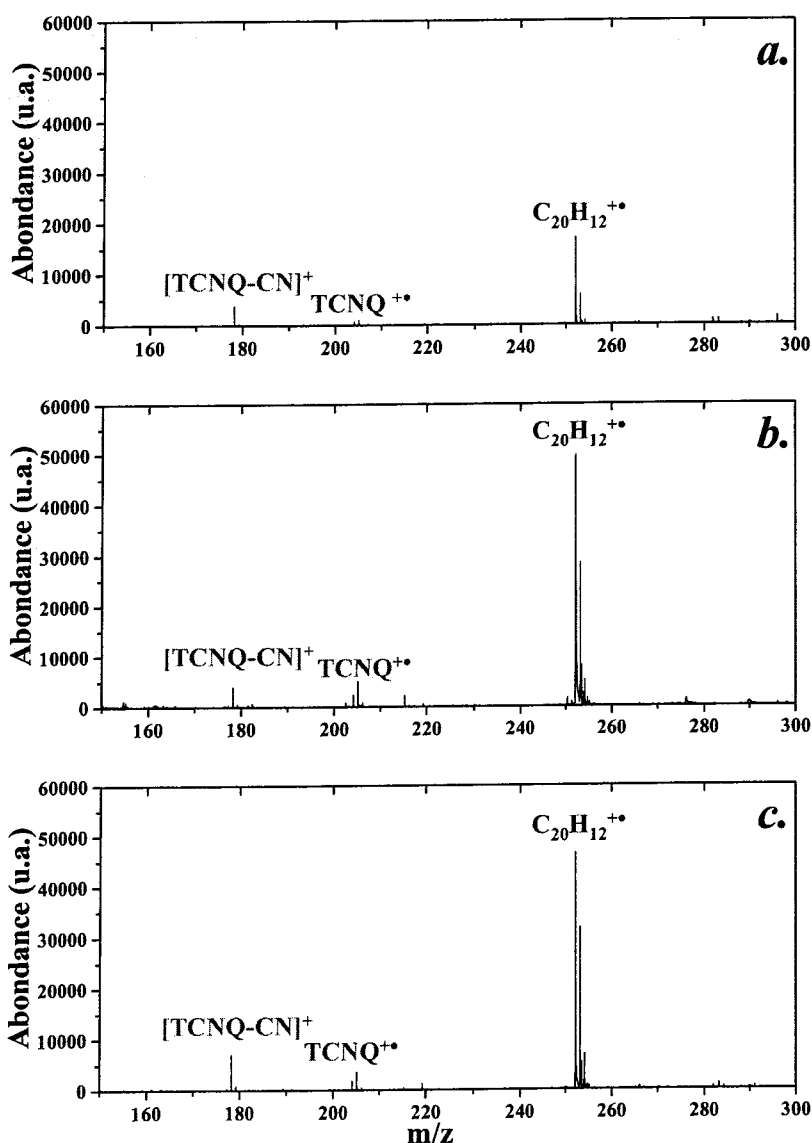


Figure 31 évolution du spectre MALDI-TOF du pérylène ($C_{20}H_{12}$) en fonction du rapport de concentration avec la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) :
 a. : rapport 1/1 ; b. : rapport 1/10 ; c. rapport 1/100

Lors de l'analyse par désorption/ionisation laser à 337 nm et à faible irradiance d'un dépôt de pérylène seul (1 μL d'une solution à 10^{-2} M), aucun pic de masse n'a été détecté. Nous avons ensuite procédé à la même analyse mais en présence de TCNQ (à partir d'une solution à 10^{-2} M) suivant différentes proportions. Nous avons fait varier les rapports de concentrations pour le mélange pérylène/TCNQ en diminuant la proportion de HAP. Trois rapports ont été considérés : 1/1, 1/10 et 1/100. Les spectres obtenus sont reportés sur la figure 31.

Quelque soit le rapport pérylène/TCNQ, le pérylène est détecté majoritairement sous la forme d'ion radicalaire positif ($\text{M}^{\bullet+}$). De plus, en dépit de sa forte concentration sur les dépôts, la TCNQ n'est pratiquement pas détectée en mode positif. Seul un fragment lié à la perte d'un groupement cyano (m/z 178) et l'ion moléculaire $\text{TCNQ}^{\bullet+}$ sont observés.

En comparant les spectres réalisés pour des rapports de concentration différents entre le pérylène et la TCNQ, il apparaît que l'intensité du pic de masse du pérylène est la plus intense pour un rapport molaire de 1/10. Si l'intensité du pic de masse à m/z 252 (pérylène) est normalisée à sa concentration pour chaque rapport pérylène/TCNQ, on obtient l'évolution de la sensibilité à la détection du pérylène en fonction du rapport avec la TCNQ (Fig. 32).

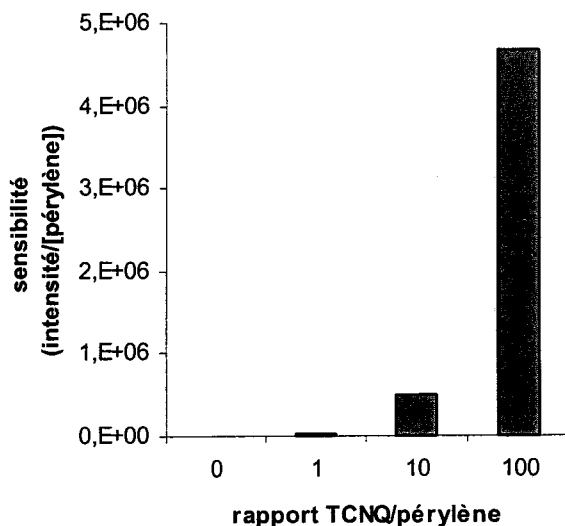


Figure 32 : Evolution de la sensibilité à la détection du pérylène ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) en fonction du rapport de concentration avec la pérylène/7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ)

La sensibilité à la détection du pérylène montre une augmentation significative avec le rapport TCNQ/pérylène. Le processus mis en jeu lors de l'ionisation du pérylène en présence d'un complexant π à 337 nm (longueur d'onde d'absorption de la TCNQ) s'apparente donc plus à un mécanisme MALDI qu'à la désorption/ionisation laser de complexes à transfert de

charge de HAP étudiés précédemment à 193 et 222 nm. Dans le cas présent, le complexe joue bien le rôle de matrice qui participe à l'ionisation des PAC alors qu'à plus courte longueur d'onde, la première étape est la dissociation du complexe et une ionisation des PAC via un processus à deux photons.

III.2.2.2 Etude pour un mélange de 16 HAP

Après avoir considéré le pérylène seul, cette méthode a été transposée à un mélange de 16 HAP solubilisés dans le dichlorométhane. Le dépôt par goutte sèche à partir de mélanges intimes HAP_{epa-mix}-TCNQ dans le dichlorométhane ne semblait pas homogène dans la plupart des cas, sauf pour un rapport TCNQ/HAP_{epa-mix} d'environ 100. Cependant, des tendances similaires à celles observées avec le pérylène se sont dégagées de ces expériences.

Les analyses MALDI-TOF ont été effectuées pour quatre rapports TCNQ/HAP_{epa-mix} : 1, 10, 100 et 1000. Pour un rapport proche de 1 pour les différents HAP_{epa-mix} présents, la plupart des HAP de faibles masses ne sont pas détectés. Le signal est par ailleurs peu intense. Lorsque ce rapport passe à environ 10, l'intensité du signal est un peu plus importante, surtout pour les HAP_{epa-mix} les plus lourds.

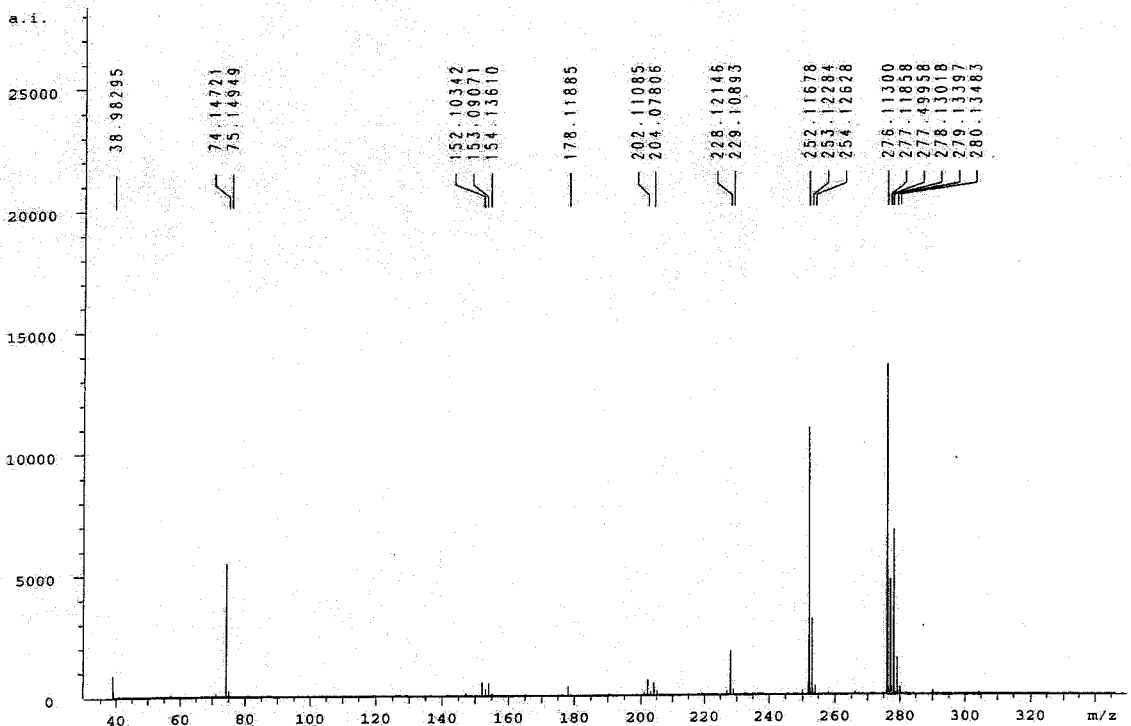


Figure 33 : Spectre MALDI-TOF d'un mélange intime TCNQ:HAP_{mix-epa}, en rapport 100:1

Le spectre MALDI-TOF présenté figure 33 a été réalisé à partir d'un dépôt en mélange intime TCNQ:HAP_{epa-mix} de rapport proche de 100:1 (cf. Tableau 5). Dans ce cas, nous avons remarqué d'une part que le dépôt était homogène et d'autre part que pratiquement tous les HAP, bien qu'ils soient présents en moins grande quantité au niveau de l'impact laser que pour les deux expériences précédentes, sont détectés avec une intensité significative. Lorsque ce rapport est porté à 1000, la plupart des HAP_{epa-mix} sont détectés mais avec de faibles intensités. De nombreux pics parasites liés à l'abondance de la matrice apparaissent également.

composés	mass mono (Da)	rapport matrice	C°(mol.L-1)	Aire (u.a.)
naphtalene	128,06	12,8	0,00039	n.d.
acenaphtylene	152,06	7,6	0,000657	3,38E+04
acenaphtene	154,08	15,4	0,000324	3,08E+04
fluorene	166,08	83,3	0,00006	n.d.
anthracene	178,08	89,3	0,000056	2,63E+04
phenanthrene				
fluoranthene	202,08	67,6	0,000074	2,89E+04
pyrene				
benzo(a)anthracene	228,09	113,6	0,000022	4,42E+04
chrysene				
benzo(a)pyrene	252,09	62,9	0,0000795	1,27E+05
benzo(b)fluoranthene				
benzo(k)fluoranthene				
benzo(g,h,i)perylene	276,09	92,6	0,000054	1,62E+05
indeno(1,2,3-cd)pyrene				
dibenz(a,h)anthracene	278,1	138,9	0,000036	8,11E+04

Tableau 5 : caractéristiques des pics moléculaires du mélange epa-610 (rapport TCNQ:HAP_{epa-mix} de 100:1) ; n.d. : non détecté

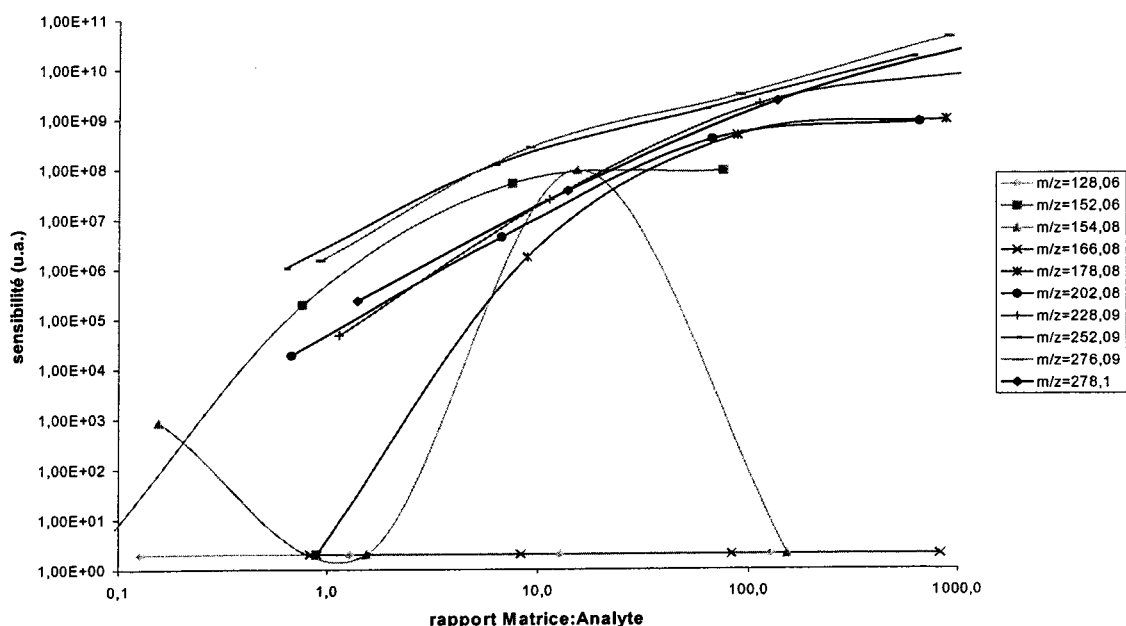


Figure 34 : Comparaison de la sensibilité à la détection des HAP pour un mélange intime TCNQ:HAP_{mix-epa} en fonction du rapport matrice:analyte

Comme dans le cas du pérylène, la détection des 16 HAP standard par MALDI-ToF à 337 nm est influencée par le rapport TCNQ : HAP. L'aire des pics de masses relative à chacun des 16 HAP (considérée comme proportionnelle à la quantité d'ions détectés) ramenée à la concentration de chaque HAP permet d'évaluer la sensibilité de l'analyse.

La Figure 34 reporte cette sensibilité en fonction du rapport matrice/molécule cible (analyte) pour chacun des HAP. A l'exception du naphthalène et du fluorène, la sensibilité augmente avec le rapport matrice : analyte. Ce résultat confirme que le processus mis en jeu lors de l'ionisation des HAP en présence d'un complexant π à 337 nm (longueur d'onde d'absorption de la TCNQ) s'apparente à un mécanisme MALDI.

III.2.2.3 Conclusion

Ces deux études fournissent des résultats cohérents sur la désorption/ionisation laser à 337 nm de HAP en présence d'un complexant à transfert de charge (TCNQ) absorbant à cette longueur d'onde. La sensibilité à la détection des HAP augmente avec le rapport TCNQ/HAP jusqu'à un rapport de 100. Les processus d'ionisation des HAP semblent différents de ce que nous avons observé lors de la désorption/ionisation laser de complexes à transfert de charge de HAP étudiés à courte longueur d'onde (193 et 222 nm). Le mécanisme s'apparente plus à ce qui peut être observé lors d'analyses MALDI. Dans le cas présent, le complexe joue bien le rôle de matrice et participe à l'ionisation des HAP alors qu'à plus courte longueur d'onde, la première étape est la dissociation du complexe et l'ionisation des HAP s'effectue via un processus à deux photons.

Cette méthodologie semble donc potentiellement intéressante à mettre en place en vue de caractériser sélectivement les PAC dont les HAP présents sur les particules.

III.3 Analyse de particules

Comme nous venons de le démontrer, la TCNQ est un accepteur d'électrons π qui peut jouer le rôle de matrice pour des études MALDI à 337 nm des HAP les plus généralement étudiés. En ce sens, nous avons tenté d'exploiter cette méthodologie en vue de l'analyse de PAC dans le cas réel des particules issues d'un moteur diesel.

Auparavant, l'analyse d'un mélange intime TCNQ-HAP en proportion 100:1 déposé sur un filtre vierge nous a permis d'appréhender l'effet du filtre sur la détection des HAP par MALDI-TOF à 337 nm.

III.3.1 Influence de la nature du support

La figure 35 représente deux spectres réalisés sur un même filtre sur lequel on a déposé un mélange intime TCNQ:HAP en proportion 100:1. Le spectre A correspond à la somme de 10 spectres réalisés à un même endroit de l'échantillon alors que le spectre B correspond à la même analyse mais reproduite 5 fois à 5 endroits différents.

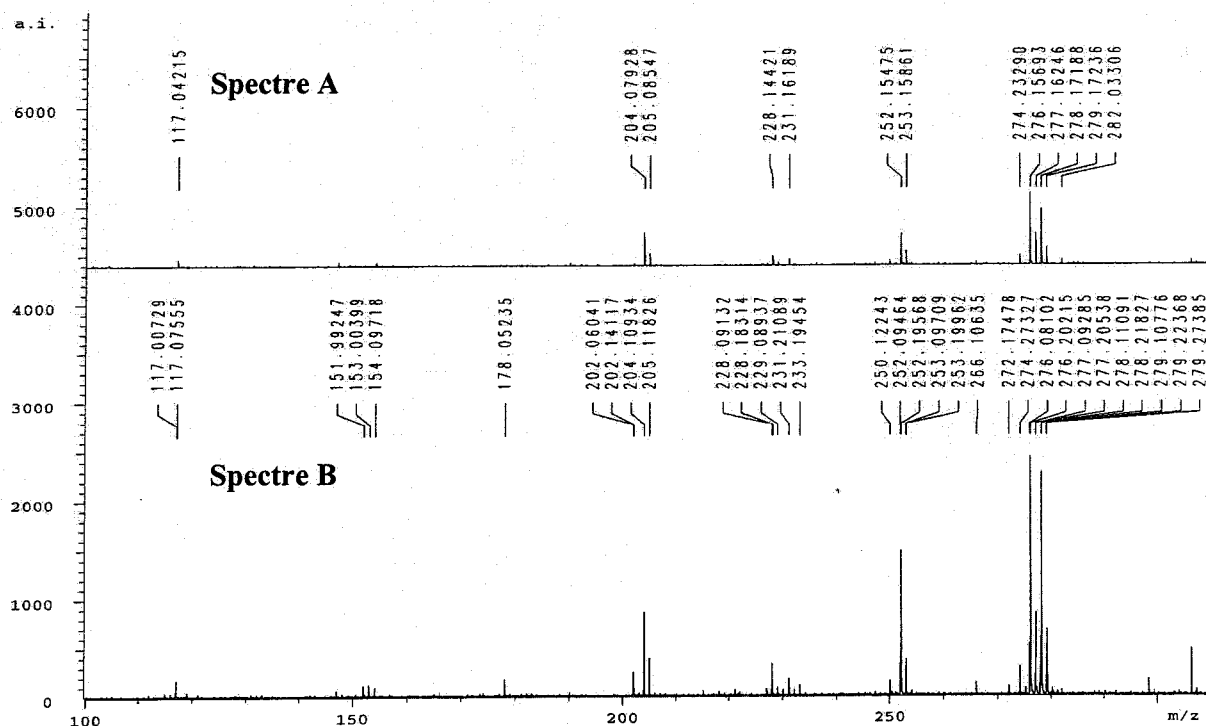


Figure 35 : Etude d'un mélange intime TCNQ:HAP_{epa-mix} en proportion 100:1 déposé sur un filtre vierge

Spectre A. somme sur 10 impacts au même endroit

Spectre B. somme sur 50 impacts à 5 endroits différents

On remarque si l'on compare les deux spectres de la figure 35 que le signal de la plupart des HAP est environ 3 fois plus important sur le spectre B que sur le spectre A, alors que le spectre B résulte de la somme de 5 fois plus de spectres. Cependant, sur le spectre B, un dédoublement des pics de masses est accompagné d'une baisse significative de la résolution et de la précision en masse. Ceci est essentiellement lié à la rugosité importante du filtre qui induit une dispersion énergétique des ions trop importante pour qu'elle puisse être compensée au niveau du réflectron.

Le spectre A montre également une différence significative sur la nature des espèces détectées puisque les HAP de masses supérieures à 228 Da ne sont pas détectés contrairement à ce qui a pu être observé sur le spectre B où on détecte également les HAP de faibles masses (m/z 202, 178, 154, 152). Pourtant, en ramenant l'intensité de chaque HAP détecté à un seul impact laser, il serait logique de pouvoir détecter les mêmes espèces sur le spectre A que sur le spectre B. Cette différence peut être liée à deux phénomènes :

- la rugosité du filtre qui induirait une modification de l'irradiance laser avec la surface analysée ayant pour conséquence une variation sur les intensités des espèces observées,
- La répartition inhomogène des espèces déposées sur le filtre.

Il est évident, au même titre que pour les analyses LDI/FTICRMS de particules diesel que la morphologie du support des particules et leur répartition inhomogène sont des facteurs susceptibles d'affecter la reproductibilité des résultats. Pour limiter ces effets, il est nécessaire d'accumuler des spectres de masse réalisés à des endroits différents d'un échantillon pour obtenir un spectre de masse moyen représentatif des composés réellement présents sur le filtre.

Cependant, lorsqu'on se déplace sur un échantillon de particules diesel, les spectres de masse perdent en résolution et en précision en masse contrairement à ce qu'on a pu observer en FTICRMS (Chap. II).

Pour définir une méthodologie d'analyse des particules diesel directement sur leur support (filtre de fibres verre téflonnées), il y a un compromis à adopter entre résolution et représentativité. Nous avons choisi d'effectuer les analyses MALDI-ToF d'échantillons de particules en accumulant 100 spectres à 10 endroits différents de manière à conserver une bonne représentation des espèces présentes sur les particules aux dépens de la résolution et de la précision en masse.

III.3.2 Analyse d'un échantillon de particules diesel en mode positif

Les conditions d'analyses sont les mêmes que celles précédemment décrites (pression de 10^{-7} mbar, faible irradiance). 2 μL d'une solution à 10^{-2} mol.L⁻¹ de TCNQ ont été déposés sur une surface d'environ 25 mm² d'un échantillon de particules. Comme attendu, l'empreinte spectrale est assez mal résolue et la mesure en masse peu précise.

L'empreinte spectrale (Fig. 36) est dominée par l'intense signal du potassium (m/z 39). On détecte également les pics de la matrice à m/z 204/205. Cependant, aucun signal relatif à la présence de HAP n'est observé. On détecte également les pics relatifs à la présence de sulfates à m/z 143 ($\text{Na}_2\text{HSO}_4^+$), 159 (NaKHSO_4^+), 165 (K_2HSO_4^+). Des pics à m/z 414 et m/z 450 n'ont pas pu être attribués par manque de calibration précise, mais l'analyse d'un filtre vierge ne présente aucun pic à ces masses.

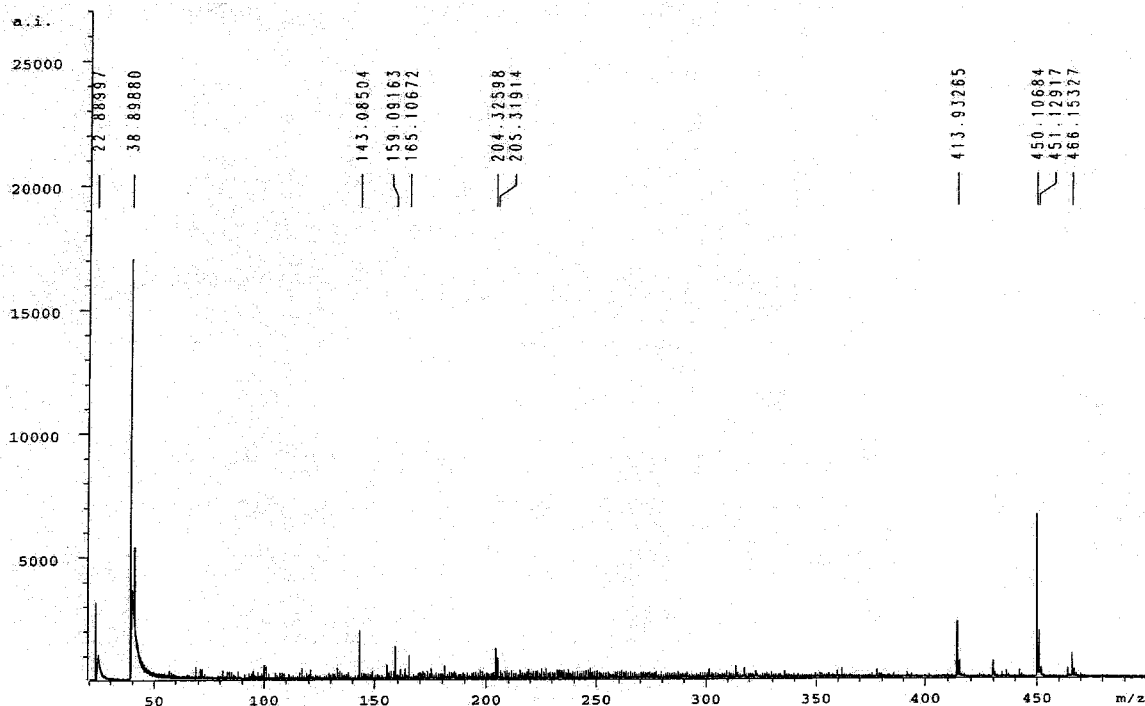


Figure 36 : Analyse MALDI-TOF d'un échantillon de particules moteur en présence de TCNQ et à faible irradiance (somme sur 100 impacts)

Ces analyses ont été répétées avec des concentrations en TCNQ de plus en plus faibles pour tenter d'ajuster le rapport matrice/molécule cible, mais l'empreinte spectrale n'a pas évolué. A ce stade de l'étude, cette méthodologie ne paraît donc pas applicable à la caractérisation de PAC sur des particules diesel lorsqu'elles sont encore sur le filtre de prélèvement. Une des causes possible pourrait-être la trop faible concentration de matrice en surface du filtre. On pourrait chercher à s'affranchir du filtre comme support. Cependant, le but étant l'analyse directe des échantillons, il serait plus judicieux d'envisager de développer un autre moyen de dépôt de la matrice pour limiter sa diffusion dans le volume du filtre. Nous avons déjà mentionné les limitations inhérentes à l'utilisation de la méthode ESI pour déposer le complexant à transfert de charge. Par contre, une déposition par spin-coating pourrait être

envisagée. La formation de cette couche pourrait s'accompagner de la formation de complexes à transfert de charge.

III.4 Conclusion

Nous avons étudié l'influence de différentes de matrices sur la détection des HAP par MALDI-ToF à 337 nm et à faible irradiance. Seule l'utilisation d'un accepteur d'électrons π comme matrice a permis la détection des HAP. En particulier, la 7,7',8,8' tetra-cyanoquinodiméthane (TCNQ) utilisée comme matrice permet la détection des HAP de petites masses ($152 < m/z < 300$) par MALDI-ToF à 337 nm. Dans ce cas, l'analyse d'échantillons avec différents rapports matrice:HAP a montré que la sensibilité à la détection des HAP augmente avec ce rapport. Le mécanisme d'ionisation mis en jeu lors de l'irradiation laser d'un mélange de HAP et en plus grande proportion de complexant à transfert de charge à une longueur d'onde d'absorption de ce complexant s'apparente bien à un mécanisme MALDI. En effet, la présence de TCNQ est un moyen de porter de manière intacte les molécules en phase gazeuse sous formes ionisées. Les mécanismes propres à cette étude sont difficiles à expliciter parce qu'il nous manque beaucoup de données sur la dynamique des processus entre le moment où le laser atteint le dépôt et le moment où les ions générés sont détectés. On peut tout de même tenter d'apporter une explication en se basant sur les propriétés électroniques des molécules mises en jeu.

Les HAP possédant une HOMO élevée, et les accepteurs d'électrons π une LUMO basse permettent la formation de complexes à transfert de charge. Il existe donc au sein du dépôt une interaction entre les molécules cibles (HAP) et la matrice. L'irradiation laser à 337 nm (longueur d'onde d'absorption de l'accepteur d'électron π) de ce dépôt majoritairement constitué de complexant permet de porter sous forme gazeuse les molécules de matrice sous forme excitée et/ou complexée. Le transfert de charge s'effectuant durant le processus MALDI résulterait d'un transfert d'électron de l'HOMO des composés aromatiques polycycliques vers la LUMO de la matrice (accepteur) lors de la dissociation de ce complexe excité.

En regard des potentialités de cette méthode, qui permet de conduire sélectivement à l'ionisation d'espèces aromatiques, nous avons tenté de l'appliquer sur un cas réel de mélange hétérogène, les particules diesel, pour caractériser les HAP adsorbés. L'analyse MALDI-ToF à 337 nm en mode positif a été menée directement sur une portion de filtre en fibres de verre

téflonnées chargée de particules sur laquelle nous avons déposé un accepteur d'électrons π (TCNQ). Quelque soit la quantité de matrice (TCNQ) déposée, aucun pic de masse relatif à la présence de PAC n'a été détecté. Pour être appliqué à la caractérisation de HAP sur les particules émises par les véhicules, cette méthode nécessite des modifications notamment d'échantillonnage.

IV CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons dressé un tableau des différentes étapes de la mise en place d'un protocole d'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des matrices solides complexes. En particulier, cette étude a été menée sur des échantillons de particules émises par des véhicules diesel.

Après optimisation des paramètres d'analyse par LDI/FTMS de particules diesel, nous avons remarqué un certain nombre de limitations comme la faible sensibilité aux PAC et la perte de composés volatils. Les études fondamentales réalisées au laboratoire sur les complexes à transfert de charge de HAP ont montré des potentialités intéressantes sur la détection des HAP par ablation/ionisation laser de ces complexes. Nous avons choisi d'évaluer son application pour la caractérisation de PAC sur des échantillons réels.

La première approche est basée sur la désorption/ionisation laser des complexes à transfert de charge de PAC à 222 nm, une longueur d'onde d'absorption de ces derniers. Cette étude a été réalisée sur un spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions et à transformée de Fourier. Nous avons pu observer un effet bénéfique de la présence d'un accepteur d'électron sur la détection sous forme d'ions moléculaires positifs de composés aromatiques polycycliques. Ceci se traduit par une augmentation de sensibilité aux HAP sur toute la gamme de masse et par la détection de HAP de plus basse masse moléculaire. A partir de ces observations, l'étude de l'influence de différents paramètres tels que la quantité de complexant déposé, l'irradiance laser et la longueur d'onde UV, a permis de contrôler les facteurs permettant une bonne sensibilité.

La deuxième approche est basée sur la désorption/ionisation laser des complexes à transfert de charge de PAC mais cette fois-ci à une longueur d'onde d'absorption du complexant, 337 nm. Cette étude a été réalisée en mode de détection positif sur le spectromètre de masse à temps de vol. Nous avons auparavant étudié l'influence d'un complexant sur la détection de HAP standard. Il est apparu que sans complexant, pratiquement aucun des HAP analysés n'est détecté alors qu'en augmentant la proportion de

complexant la sensibilité aux HAP augmente. Cet effet démontre particulièrement que le mécanisme d'ionisation des HAP s'apparente au mécanisme MALDI en considérant le complexant comme une matrice. Cependant, cette méthodologie appliquée à la caractérisation de PAC sur les particules en déposant un excès de complexant ne permet pas de détecter les PAC.

A partir de ces résultats, l'approche LDI/FTICRMS à 222 nm de complexes à transfert de charge a été choisie pour caractériser les PAC des particules émises par des véhicules diesel. Cette méthodologie va nous permettre de différencier les particules émises sur des cycles moteurs définis dans le chapitre suivant.

Bibliographie

[Benesi, 1949] ; “A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons”, Benesi, H.A. ; Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2703-2707.

[Cagniant, 1992] ; « Complexation Chromatography », Cagniant, D., *Chromatographic Sciences Series*, **1992**, Volume 57, Marcel Dekker Inc., NY, chapitres 3 et 6

[Carrell, 1997] ; “The molecular complex of dibenz[a,c]anthracene and trinitrobenzene”, Carrell H.L., Glusker J.P., *Struct. Chem.*, **1997**, (8), n°2, 141-147.

[Chowdhury, 1986] ; “Electron affinities of di- and tetra-cyanoethylene and cyanobenzenes based on measurements of gas-phase electron transfer equilibria”, Chowdhury S., Kebarle P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5453

[Delmas, 1992] ; “Use of FTMS Laser Microprobe for the In-Situ Characterization of Nitro-PAHs on Particles”, Delmas S., Muller, J. F. ; *Analisis*, **1992**, vol. 20, 165

[Dewar, 1961] ; “ π -Complexes. I. Charge transfert spectra of π -Complexes formed by trinitrobenzene with polycyclic aromatic compounds”, Dewar, M. J. S. ; Lepley, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4560-4563

[Dewar, 1962] ; “ π -Complexes. II. Charge transfert spectra of π -Complexes formed by tetracyanoethylene with polycyclic aromatic compounds and with heteroaromatic boron compounds”, Dewar, M. J. S. ; Rodgers, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 395-398

[Emmenegger, 2003] ; “Quantitative Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water in the Low-Nanogram per Liter Range with Two-Step Laser Mass Spectroscopy”, Emmenegger, C. ; Kalberer, M. ; Morrical, B. ; Zenobi, R., *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 4508-4513

[Ewald, 1967] ; “Effect of Pressure on Charge Transfer Complexes in Solution”, Ewald, A. H., *Trans. Faraday Soc.*, **1967**, 64, 733-743

[Fournier, 2002] ; « Analyse Directe de Neuropeptides dans le Cerveau de Rat par Spectrométrie de Masse MALDI-TOF *in Situ* », Fournier, I., Salzet, M., *XIXèmes Journées Françaises de Spectrométrie de Masse*, Chaville, France, **2002**

[Frankevich, 2002] ; “The origin of Electrons in MALDI and their Use for Sympathetic cooling of negative ions in FTICRMS”, Frankevich, V. ; Knochenmuss, Zenobi, R., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 12221, 1-9

[Gorskov, 2002] ; “Characteristics of Photoelectrons Emitted in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Fourier Transform ion Cyclotron Resonance Experiments”, Gorshkov, M. V. ; Frankevich, V. E., Zenobi, R., *Eur. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 8, 67-69

[Haefliger, 1998] ; “New Sample Preparation for Quantitative Laser Desorption Mass Spectrometry and Optical Spectroscopy”, Haefliger ; Zenobi R., *Rev. Sc. Inst.*, **1998**, 69, 1828-1832

[Haglund, 2003] ; “Laser Mass Spectrometry at High vibrational excitation energy”, Haglund, R. F. ; Baltz-Knorr, M. ; Ermer, D. R. ; Papantonakis, M. R. ; Schriver K. E. ; *Spectrochim. Acta B*, **2003**, 58, 1125-1146

[Hankin, 1997] ; “Laser Time-of-Flight Mass Spectrometry of PAH-Picrates Complexes”, Hankin, S. M. ; John, P. ; Smith, G. P., *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 2927-2930

[Hankin, 1999] ; “Dissociative Electron Attachment during the Laser Desorption of Anthracene Picrate”, Hankin, S. M. ; John, P., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 6887-6890

[Heinis, 1988] ; “Electron affinities of benzo-, naphtho-, and anthraquinones determined from gas-phase equilibria measurements”, Heinis, T. ; Chowdhury, S. ; Scott, S.L. ; Kebarle, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, (110), 400.

[Kalberer, 2002] ; “Picogram Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Aerosol Particles by Two-Step Laser Mass Spectrometry”, Kalberer, M. ; Morrical, B.D. ; Sax, M. ; Zenobi, R., *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 3492-3497

[Lepley, 1962] ; “ π -Complex interactions between trinitrofluorenone and polycyclic aromatic hydrocarbons”, Lepley, A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3577.

[Lepley, 1964a] ; “ π -Complex interactions. I. Methyl substituted benzenes and naphthalenes with tetracyanoethylene”, Lepley, A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2545-2549.

[Lepley, 1964b] ; “Some observations on the second charge transfer band of the tetracyanoethylene complexes with methyl-naphthalenes”, Lepley A.R., *Tetrahedron lett.*, **1964**, 2823

[Lepley, 1967] ; “Molecular calculations and complexes. Self-consistent molecular orbital approach to the first and second charge-transfer transitions of tetracyanoethylene-aromatic hydrocarbon interactions”, Lepley, A.R. ; Thompson, C.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5523-5527.

[Merchant, 2000] ; “Recent advancements in surface-enhanced laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry”, Merchant, M.; Weinberger, S. R., *Electrophoresis*, **2000**, 21, 1164-1167.

[Muller, 1985] ; “Ionization of Organic Crystals with a Tunable Dye Laser Connected to a LAMMA Instrument”, Muller, J. F. ; Krier, G. ; Verdun, F ; Lamboule, M. ; Muller, D., *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes*, **1985**, 64, 127-138

[Mulliken, 1969] ; “Molecular complexes: A Lecture and Reprint Volume”, Mulliken R.S., Person W.B., *Wiley, NY*, **1969**

[Nass, 1995]; "Calculation of the Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by an Incremental Procedure", Nass K., Lenoir D., Kettrup A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1735-1736

[Orchin, 1947]; "Molecular Complexes with 2,4,7-trinitrofluorenone, II", Orchin, M. ; Reggel, L. ; Woolfolk, E. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1225-1227

[Page, 1969]; "Negative ions and the magnetron", Page, F. M. ; Goode, G. C., *Wiley, NY*, **1969**

[Przybilla L., 2000]; "MALDI-TOF Mass Spectrometry of Insoluble Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a New Method of Sample Preparation", Przybilla, L. ; Brand, J-D. ; Yoshimura, K. ; Rader, H. J. ; Müllen, K., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 4591-4597

[Schmitt 1999]; «Etude de l'Ablation/Ionisation Laser de Complexes Donneur-Accepteur d'Electrons Couplée à la Spectrométrie de Masse – Application à l'Analyse des HAP et de leurs Isologues Soufrés », Schmitt, Céline, Thèse de l'Université de Metz, **1999**

[Sunner, 1995]; "Graphite Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Peptides and Proteins from Liquid Solution", Sunner, J. ; Dratz, E. ; Chen, Y.-C., *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 4335-4342

[Tramer, 1998]; "Characterization of Photoinduced Electron Transfer in Jet-Formed Acceptor Donor Complexes. 2. Photoinduced Electron Transfer : Rates and Mechanisms", Tramer, A. ; Brenner, V. ; Millié, P. ; Piuzzi, F., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 2808-2816

[van Stijn, 1996]; "Determination of polycyclic hydrocarbons in edible oils and fats by on-line donor-acceptor complex chromatography and high performance liquid chromatography with fluorescence detection", F. van Stijn, M. A. T. Kerkhoff, B. G. M. Vandeginste, *Journal of Chromatogr. A*, **1996**, 750, 263-273

[Verdun 1984]; Verdun F., Muller J.F., *Colloque C2, supplément au n°2*, vol. 45, 1984

[Verdun, 1986]; « *Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques in Situ et Etude de l'Ionisation en Phase Solide avec Effets de Résonance par Effets de Résonance par Microsonde Laser LAMMA* », Verdun F., Thèse à l'Université de Metz, **1986**

[Wei, 1999]; "Desorption-ionization mass spectrometry on porous silicone"; Wei, J. ; Buriak, J. M. ; Siuzdak, G., *Nature*, **1999**, 399, 243-246

[Weickhardt, 2002]; "Detection and Quantification of Aromatic Contaminants in Water and Soil Samples by Means of Laser Desorption Laser Mass Spectrometry", Weickhardt, C. ; Tönnies, K. ; Globig, D. ; *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 4861-4867

[Yoshihara, 1972]; Yoshihara K., Futamura K., Nagakura S., *Chem Letters*, **1972**, 1234.

Chapitre V

Etude de particules émises par des véhicules équipés d'une motorisation diesel

Chapitre V : Etude de particules émises par des véhicules équipés d'une motorisation diesel

La composition des particules diesel, comme nous l'avons rappelé au chapitre I, dépend de nombreux facteurs. La distribution en hydrocarbures aromatiques polycycliques peut, en particulier varier. Dans cette partie, nous allons développer certaines applications de la méthode de caractérisation des PAC mise en place au chapitre précédent, sur différents échantillons de particules diesel. Parmi ces échantillons, nous tenterons de différencier les particules émises pendant les différentes parties du cycle de conduite normalisé européen en comparant leurs empreintes spectrales que ce soit en mode de détection positif ou négatif. Nous aborderons également la mise en place d'une méthode de quantification des HAP présents sur les particules. Enfin, nous confronterons les résultats obtenus par LDI-FTICRMS en présence de complexant à transfert de charge à ceux obtenus par une technique de référence, la GC-MS.

Des fréquences parasites (radiofréquences ambiantes, bruit de fond électronique) sont malheureusement, également détectées. Elles se traduisent par des pics de masses qui ne correspondent donc à aucun composé réellement présent sur les échantillons. Ces masses apparentes à m/z 153, 184, 236, 243, 249, 270, 278, 285, 319 et 332, sont notées * sur certains spectres reportés dans ce chapitre.

Parmi les échantillons de particules collectées sur le banc moteur, à chaque condition de fonctionnement ou à chaque partie du cycle normalisé européen de conduite correspond une voie de rejet où sont placés en série deux filtres en fibre de verre téflonnée (Pallflex TX40H120WW, $\varnothing=47$ mm). Le premier (filtre primaire) est fortement chargé de particules alors que le second (filtre secondaire) demeure visiblement vierge, seules les analyses du filtre primaire ont été effectuées. Ces échantillons dans le cas des particules collectées pendant le NEDC seront notés sans l'extension relatif à la position du filtre face au rejet comme spécifié dans le chapitre I.

I DIFFERENCIATION DE PARTICULES DIESEL PAR LDI/FTICRMS A 222 NM POUR DIFFERENTS POINTS DE FONCTIONNEMENT

Les échantillons de particules dont les analyses par désorption/ionisation laser couplée à la FTICRMS sont présentées dans cette section, correspondent à trois points de fonctionnements d'un véhicule diesel à injection directe que nous noterons D1 (Tableau V-1). Ces trois points de fonctionnement ont été appliqués successivement pour des durées de prélèvement équivalentes aux trois parties du cycle normalisé européen de conduite défini pour les véhicules légers (ECE-1, ECE-2/3/4, EUDC)(cf. Chapitre I). La mesure de polluants réglementés a été effectuée de la même manière (Tableau V-1). Pour cet essai, les conditions de prélèvement sont reportées dans le Tableau V-2. Pour la suite de ce chapitre, les trois échantillons seront notés :

- P1 : prélevé à 2000 t/min et 2 bar (\equiv ECE-1),
- P2 : prélevé à 2000 t/min et 5 bar (\equiv ECE-2/3/4),
- P3 : prélevé à 2500 t/min et 3 bar (\equiv EUDC).

émissions réglementées D1				
Point de fonctionnement	CO	HC	NOx	PM
	g/km			
2000 t/min, 2 bar	0	0,009	0,36	0,024
2000 t/min, 5 bar	0	0,003	0,782	0,075
2500 t/min, 3 bar	0,001	0,004	0,547	0,036

Tableau 1 Quantité en g/km des polluants réglementés émis par le véhicule D1 suivant trois points de fonctionnement du moteur (PM : particulate matter).

conditions de prélèvement des émissions			
Point de fonctionnement	Facteur de dilution	T° prélèvement (°C)	Hygrométrie (%)
2000 t/min, 2 bar	17,95	31,6	31,5
2000 t/min, 5 bar	12,62	29,3	29,3
2500 t/min, 3 bar	12,52	39,5	28

Tableau 2 Conditions de prélèvement des émissions du véhicule D1 suivant trois points de fonctionnement du moteur.

I.1 Analyse en mode positif

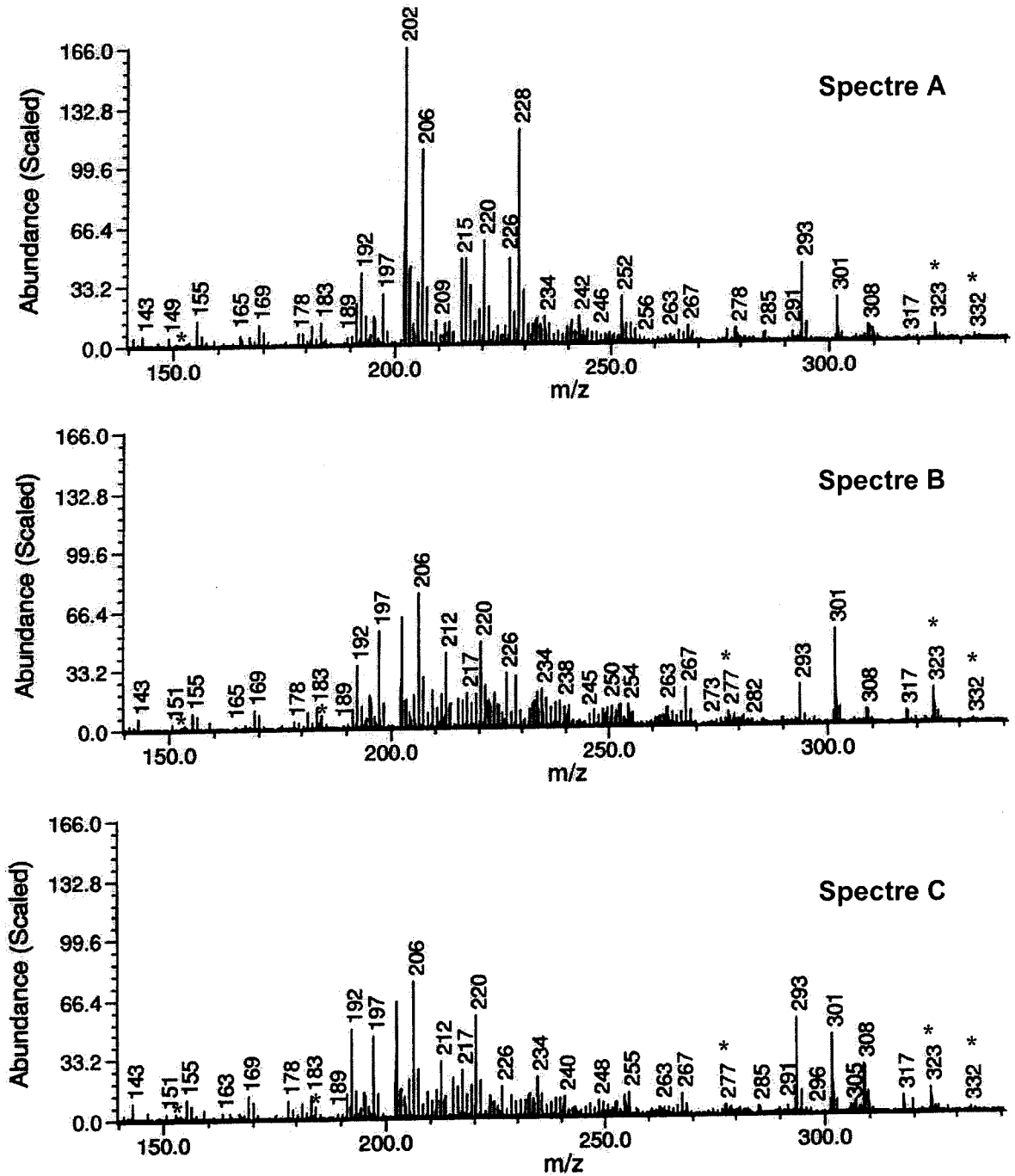


Figure 1 : Comparaison de l’empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 en présence de TCNQ

Spectre A : filtre P1 + TCNQ

Spectre B : filtre P2 + TCNQ

Spectre C : filtre P3 + TCNQ

Les filtres P1, P2 et P3 ont été analysés en présence de TCNQ (Fig. 1) ou de TNF (Fig. 3). Le protocole d'analyse est le même que celui décrit dans le chapitre précédent en utilisant une solution de complexant à 10^{-3} mol.L⁻¹. Les trois filtres ont été analysés dans les mêmes conditions en les plaçant simultanément sur le même porte-échantillon.

En présence de TCNQ, sur les trois spectres correspondant aux trois prélèvements, les ions relatifs aux triaromatiques alkylés sont présents dans des proportions équivalentes ($m/z = 178 ; 192 ; 206 ; 220$ et 234). Le fluoranthène (ou pyrène) à $m/z = 202$ est présent sur tous les filtres mais il est surtout abondant sur le filtre P1. Il en est de même pour la famille de alkylée du chrysène et/ou de ses isomères à $m/z = 228, 242$ et 256 . A plus haute masse, le benzo(a)pyrene et/ou ses isomères à $m/z = 252$ n'est que faiblement détecté sur le filtre P1. Une série de pics apparaît en basse masse à $m/z = 155/156, 169/170, 183$ et 197 . D'après la calibration, cette série correspondrait à la famille de diaromatiques alkylés ($C_nH_{2n-12}, n \geq 10$) présentant un pic intense à $[M-CH_3]^+$ en considérant la formation d'un analogue à l'ion tropylium (Fig. 2). Cette série semble plus intense pour les filtres P2 et P3 que pour le filtre P1.

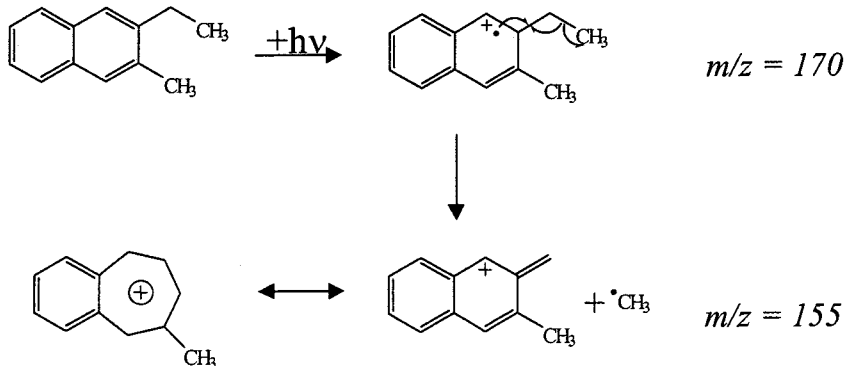


Figure 2 : Exemple du mécanisme de formation des ions $[M-CH_3]^+$ par irradiation laser du 1-éthyl 2-méthyl naphthalène

Des analogues à cette série sont détectés à $m/z = 212, 226$ et 240 pour les filtres P2 et P3. Pour le filtre P1, le pic à $m/z = 212$ est peu intense et marque la fin du développement de cette série. Les pics détectés à $m/z = 226$ et 240 correspondraient au benzo(ghi)fluoranthène et au méthyl-benzo(ghi)fluoranthène. Cependant, la calibration ne permet pas différencier ces composés de la série des dibenzothiophène alkylés (C3-DBT et C4-DBT) qui sont susceptibles de survivre au processus d'hydrodésulfuration lorsque des groupements alkyls se trouvent en position 4 et 6 [Rodgers, 1998].

Une série d'ions semble également intéressante à $m/z=167$; 181 ; 195 et 209, elle peut être attribuée à une famille de biphényles alkylés (biphényle : **Ph-CH₂-Ph**) ou à une famille isomère (C_nH_{2n-14}) présentant un pic intense à [M-H]⁺. En effet, la perte d'un hydrogène sur le carbone en position 7 permet de stabiliser le cation dont la charge est portée par ce carbone alors hybridé sp².

Différents pics restent encore non-attribués à $m/z = 267, 293, 301, 308$. A ces masses, de nombreux composés isobariques sont susceptibles d'apporter une contribution et la résolution atteinte ne permet pas de les distinguer (en mode de détection large bande).

En présence de TNF, les mêmes espèces ont été détectées (Fig. 3). On remarque cependant que les composés aux rapports m/z compris entre 170 et 230 sont plus intenses en présence de TCNQ (Fig. 1), ce qui confirme les observations faites au chapitre précédent.

En recoupant ces résultats aux mesures de polluants réglementés, l'augmentation de la charge du véhicule (de P1 à P2) s'accompagne d'une augmentation de la masse de particules émises mais d'une diminution des composés adsorbés détectés (qui correspond également à une diminution des HC mesurés). Cependant, cette diminution peut également être mise en relation avec la hausse de température du moteur qui, comme nous le verrons, a une influence non-négligeable sur la distribution et la quantité d'espèces présentes sur les particules. Lors de l'augmentation de la vitesse du véhicule (P2 à P3), la quantité d'espèces adsorbées reste constante malgré une diminution de la quantité de particules émises. Cette évolution des espèces adsorbées est également remarquée pour les hydrocarbures imbrûlés (HC). L'analyse de différents types de particules par LDI/MS en mode positif à 222 nm, à faible irradiance et en présence de complexant à transfert de charge, permet de les différencier par leurs empreintes spectrales. Celles-ci sont dominées par différents PAC dont l'évolution est assez cohérente aux mesures effectuées sur les polluants réglementés.

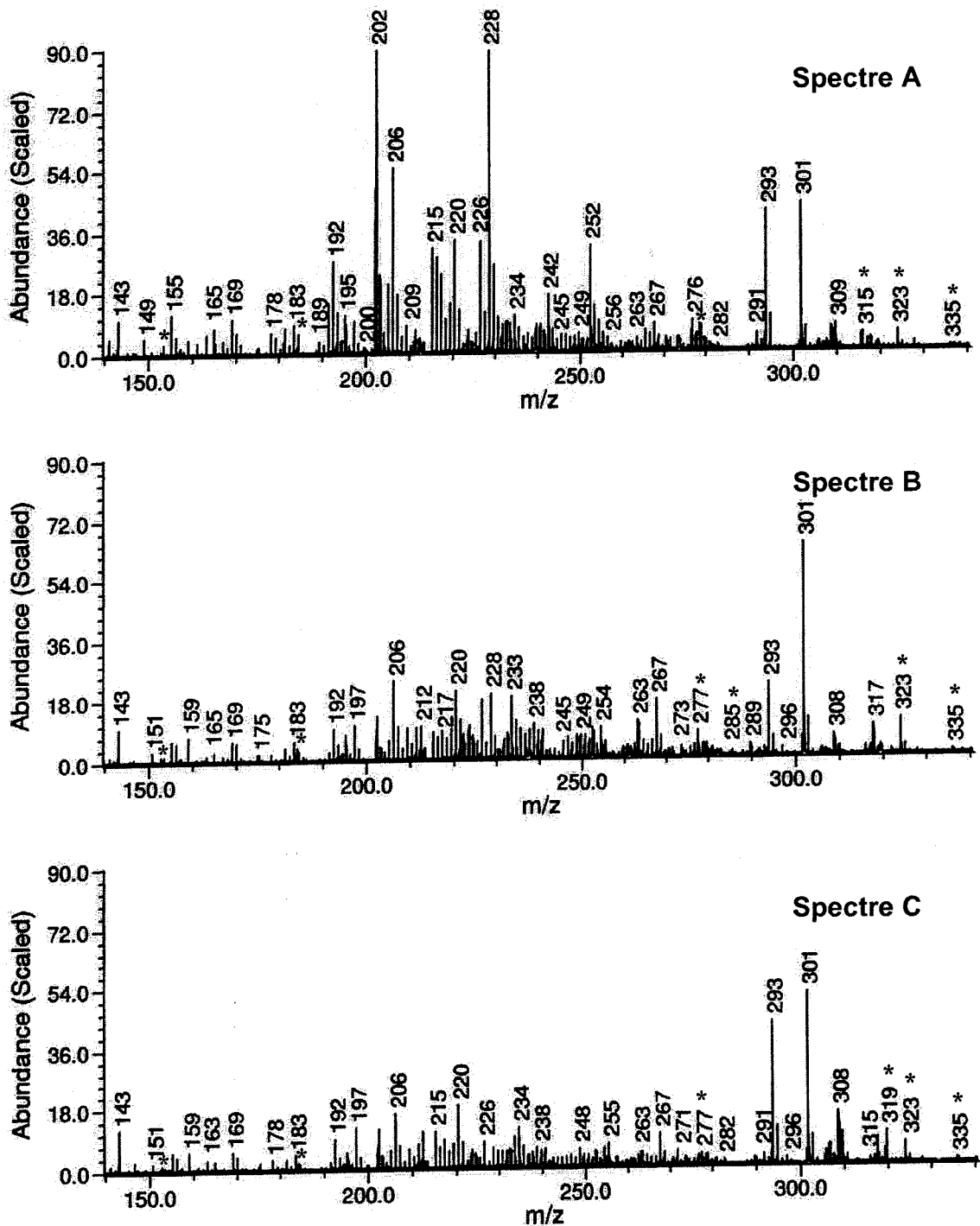


Figure 3 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 en présence de TNF

Spectre A : filtre P1 + TNF

Spectre B : filtre P2 + TNF

Spectre C : filtre P3 + TNF

I.2 Analyse en mode négatif

L'analyse des particules en mode négatif à 221,67 nm dans des conditions d'irradiance faible (10^7 W.cm^{-2}) reportée sur la figure 4 a été réalisée sans complexant à transfert de

charge. Ces derniers conduisent principalement sous irradiation laser à la formation d'ions qui risquent de gêner l'interprétation des spectres.

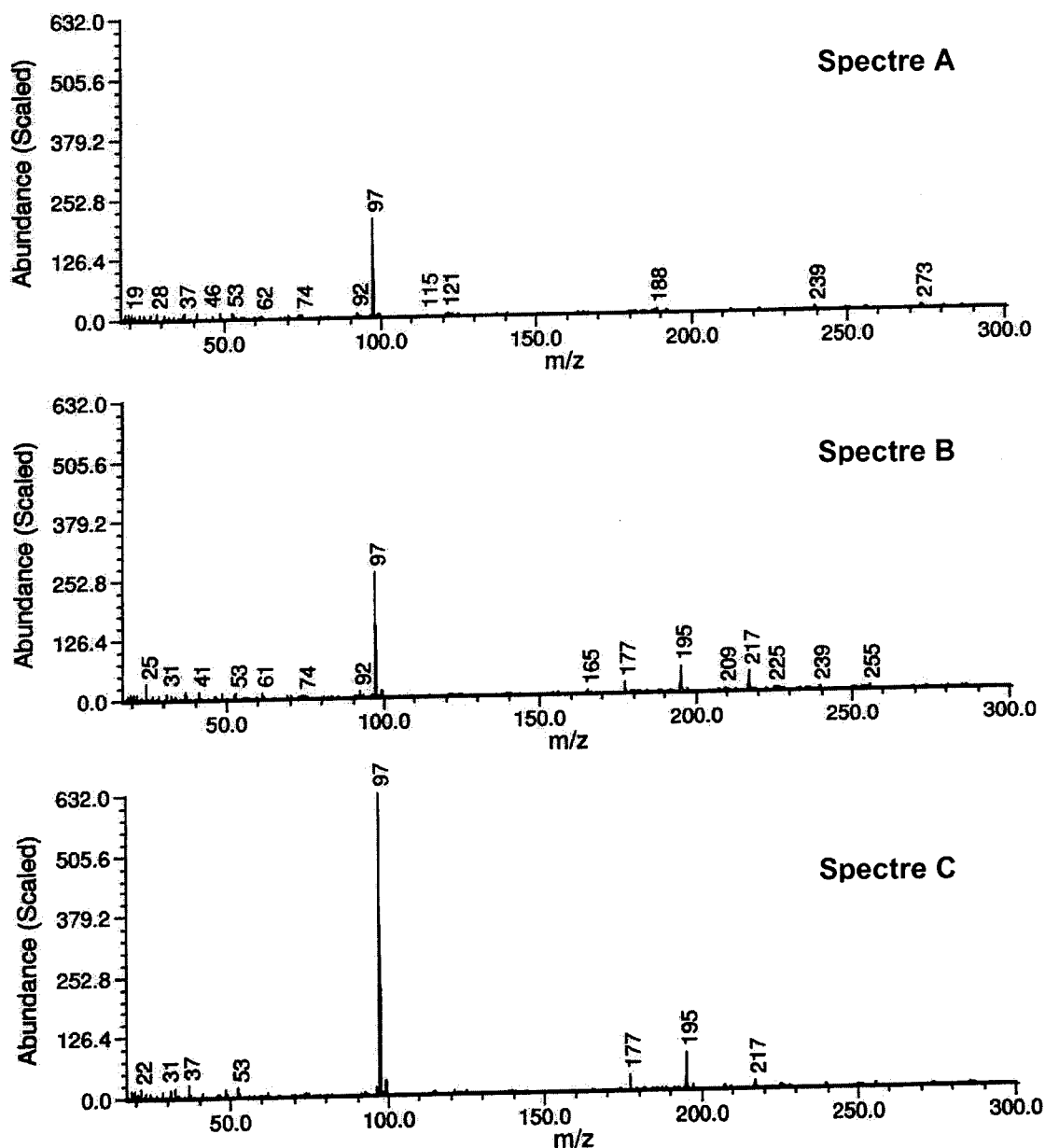


Figure 4 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 à faible irradiance laser (10^7 W.cm^{-2}) et en mode négatif

Spectre A : filtre P1

Spectre B : filtre P2

Spectre C : filtre P3

Les trois spectres correspondant aux analyses des trois échantillons de particules P1, P2 et P3 sont dominés par différents pics relatifs à la présence d'espèces sulfurées.

Pour le filtre P1, l'ion HSO_4^- à $m/z=97$ est deux fois moins intense que sur le filtre P3. Sur les filtres P2 et P3, des agrégats ionisés associés aux sulfates ont également été détectés :

- à $m/z=177$: $\text{HS}_2\text{O}_7^- \equiv (\text{SO}_3)_2\text{OH}^-$;¹
- à $m/z=195$: $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_8^- \equiv (\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$;
- à $m/z=217$: $\text{NaH}_2\text{S}_2\text{O}_8^- \equiv (\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{ONa}^-$.

Ces espèces peuvent être soit produites par dissociation et/ou recombinaison à partir d'espèces sulfatées présentes sur les particules lors de l'interaction laser-matière, soit réellement émises à partir de la surface des particules. La faible irradiance laser utilisée permet de supposer que les processus de recombinaisons sont peu favorisés. Ces sulfates se trouveraient donc réellement présents sur ces deux filtres sous forme combinée et pourraient être issus de processus de nucléation de gouttelettes de sulfate formées au cours du prélèvement. Il pourrait également s'agir de sulfates condensés sur des particules carbonées (Chapitre I).

A forte irradiance laser (10^9 W.cm^{-2}) les processus mis en jeu sont ceux de l'ablation/ionisation (voir Chapitre III), les spectres de masse (Fig. 5) confirment la tendance observée à faible irradiance laser. Le spectre du filtre P1 est dominé par des agrégats carbonés ($\text{C}_n^+/\text{C}_n\text{H}^+$) alors que pour les filtres P2 et P3, même si cette distribution est observée, le pic majoritaire se trouve à $m/z = 97$, ion attribué à HSO_4^- .

Les espèces inorganiques sont donc présentes à une abondance plus importante sur les particules collectées sur les points de fonctionnement P2 et P3, que sur celles collectées au point de fonctionnement P1. Cette différence semble liée à la température du moteur. Nous y reviendrons d'une manière plus détaillée sur d'autres échantillons de particules à la section II.2.

Il est à remarquer qu'aucun ion négatif relatif à la présence d'autres polluants comme les nitro-HAP n'a été observé dans cette étude. Ils sont pourtant fort bien observables par la technique d'ablation/ionisation laser à courte longueur d'onde [Delmas, 1992].

¹ Cette représentation repose sur le modèle des électrons de valence libre proposée par Kinne et al. [Kinne, 1997].

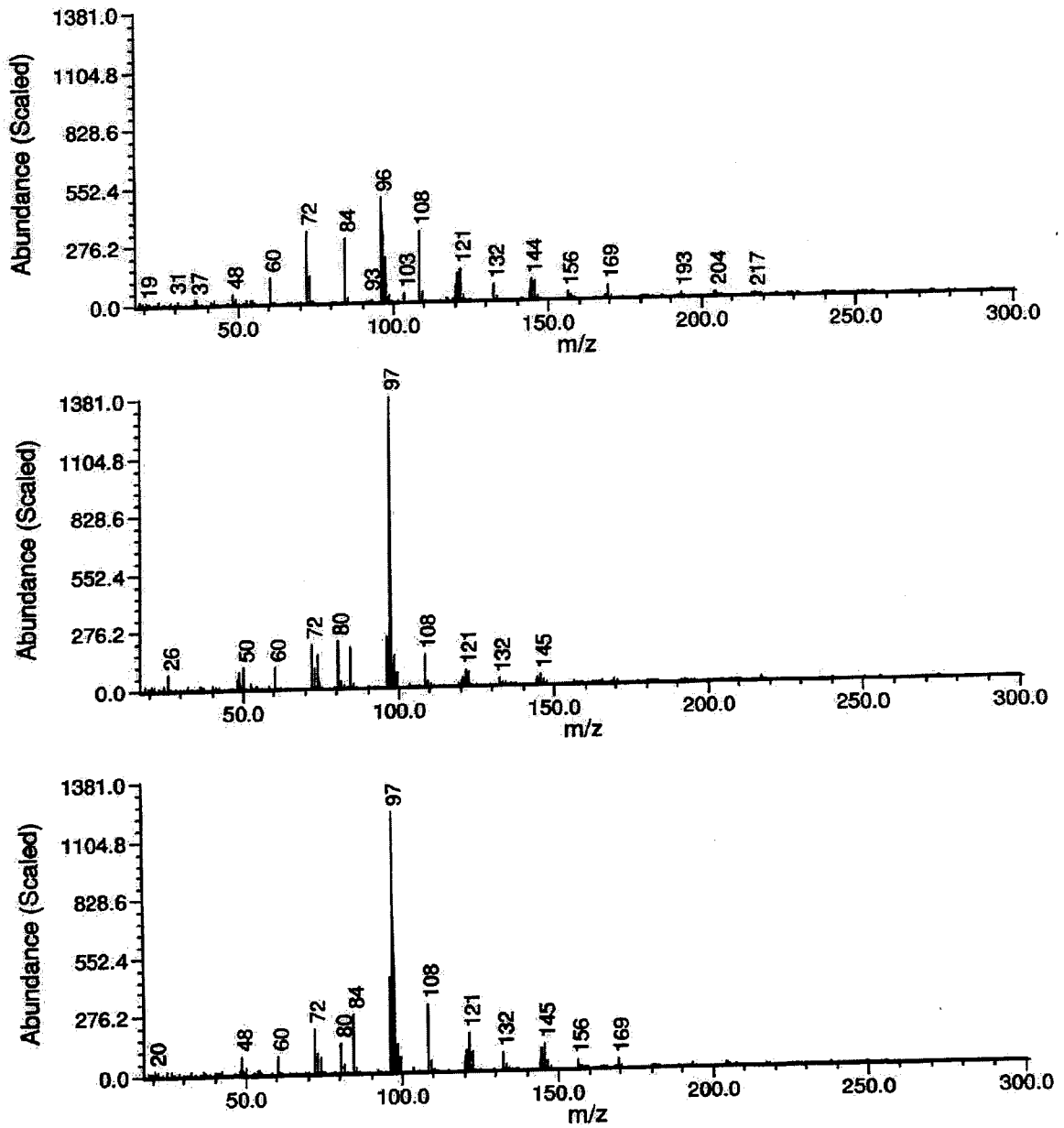


Figure 5 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 à forte irradiance (10^9 W.cm^{-2}) et en mode négatif

Spectre A : filtre P1

Spectre B : filtre P2

Spectre C : filtre P3

I.3 Mise en place d'une approche quantitative

Le but de cette approche est de mettre au point une méthode de quantification et de calibration interne adaptée à notre technique d'analyse des filtres moteur. Une méthode possible est de travailler par ajout de composés étalons directement sur les filtres. Ces composés doivent être choisis tels que :

- ils ne produisent pas d'interférences sur la détection des espèces présentes tant au niveau qualitatif (zone de non-recouvrement) qu'au niveau quantitatif (peu d'effets de charge d'espace dans la cellule FTICRMS)
- ils possèdent une énergie d'ionisation voisine de celle des composés auxquels ils sont comparés.

Pour ces deux raisons, les HAP deutérés semblent les composés les plus appropriés comme standard de calibration et de quantification. En effet, ils possèdent des masses décalées par rapport à leurs isologues hydrogénés et des énergies d'ionisation similaires.

Nous avons utilisé une solution commerciale initialement composée de cinq HAP et PAC deutérés à équiconcentration de 4000 mg.mL^{-1} dans CH_2Cl_2 . Nous avons testé différents protocoles de dépôt de ces composés deutérés sur les filtres moteurs. Sachant que nous utilisons également un complexant à transfert de charge pour l'analyse de PAC, nous avons retenu la méthodologie suivante.

Un dépôt est effectué sur 20 mm^2 de filtre à partir de $1,5 \text{ }\mu\text{L}$ d'une solution de CH_2Cl_2 contenant $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de complexant à transfert de charge et 66 ppt ($10^{-12} \text{ g.g}^{-1}$) de chaque PAC deutéré (Tableau 3). Le choix de ne déposer qu'une seule solution contenant le complexant et les calibrants permet de limiter l'accumulation de dépôt de solvant risquant de « lessiver » les complexes et/ou les PAC dans le volume du filtre.

PAC deutériés	masse (u)	concentration (ppt)
naphtalene-d8	136	66
acenaphtene-d10	164	66
1,4-dichlorobenzene-d4	150	66
phenanthrene-d12	188	66
chrysene-d12	240	66
perylene-d12	264	66
TCNQ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)	204	155000

Tableau 3 : Composition de la solution préparée pour la calibration et la quantification

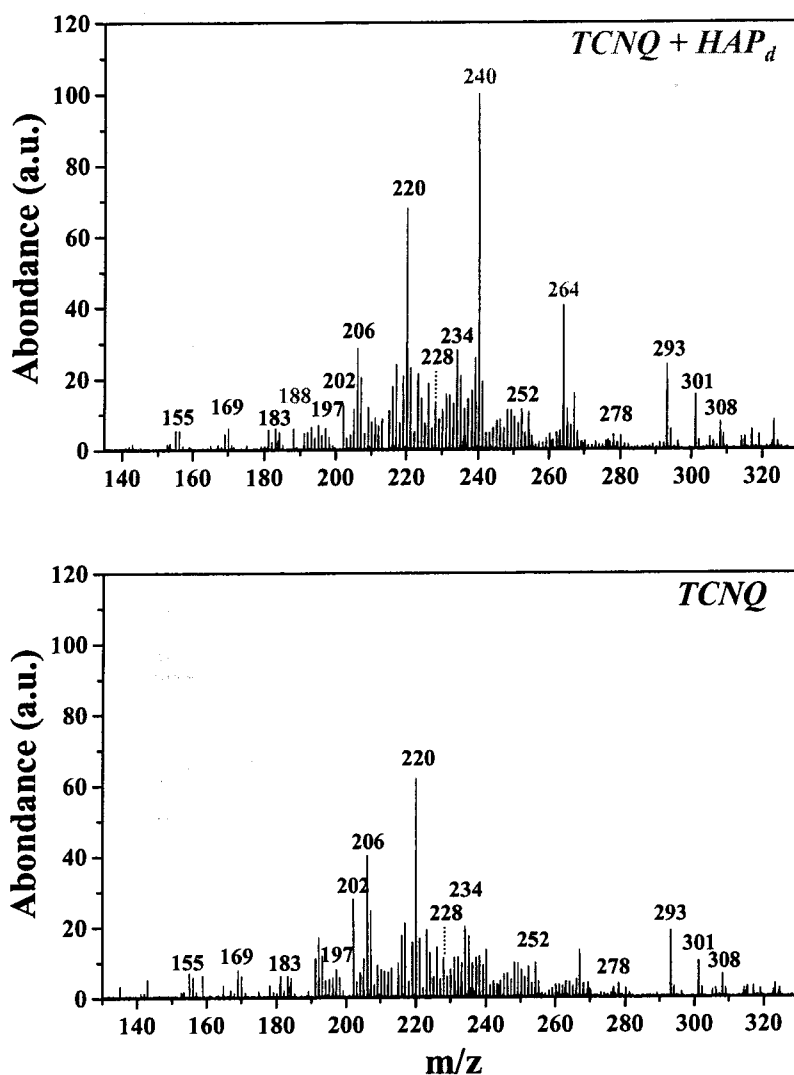


Figure 6 : Influence de la présence de composés étalons sur l'empreinte spectrale du filtre P3 en présence de TCNQ

Spectre du haut : filtre P3 + TCNQ + PAC deutérés

Spectre du bas : filtre P3 + TCNQ

Nous avons comparé dans les mêmes conditions, l'empreinte spectrale de deux parties d'un même filtre P3 de surface équivalente (40 mm^2) où nous avons déposé sur l'une $3 \mu\text{L}$ d'une solution de TCNQ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ seule et sur l'autre $3 \mu\text{L}$ de la solution de TCNQ et de HAP deutérés. Sur les spectres reportés sur la figure 6, plusieurs observations peuvent être effectuées.

(1) seuls les trois PAC deutérés les plus lourds sont détectés ($m/z=188, 240, 264$). Ce résultat montre que les PAC de rapport $m/z < 188$ présentent une pression de vapeur saturante

supérieure à celle du vide d'analyse ne sont pas assez concentrés pour être détectés malgré la présence de complexant.

(2) par ajout de PAC deutériés, l'empreinte spectrale n'est pratiquement pas modifiée. Il en est de même pour l'empreinte spectrale des filtres déposés sur le même porte échantillon et analysés de façon concomitante. Ce point est essentiel. En effet, seule une très forte concentration de la solution de PAC deutériés déposée sur un filtre entraîne une contamination par les PAC de basse masse sur les filtres voisins. De plus, en augmentant la quantité de PAC deutériés déposée pour permettre la détection des PAC deutériés de plus faible masse, les ions détectés aux masses $m/z = 240$ et 264 présentent des abondances tellement supérieures aux abondances des autres espèces qu'ils provoquent leur diminution d'intensité par effet de charge d'espace. L'empreinte spectrale est alors fortement modifiée.

(3) on constate que cette technique d'analyse des PAC est particulièrement sensible. En effet, on peut en effet estimer la quantité maximale de chaque PAC deutérié sur la surface d'un impact laser ($0,053 \text{ mm}^2$) donnant lieu à un spectre de masse est à $0,34 \cdot 10^{-15} \text{ g}$ au maximum, en considérant dans ce cas que tous les PAC deutériés déposés se trouvent à la surface du filtre.

PAC		masse (Da)	intensité absolue	rapport d'intensité	Qté détectée estimée (fg)
pérylène	D	264	2,2	0,27	0,34
	H	252	0,6		0,09
chrysène	D	240	5,35	0,14	0,34
	H	228	0,75		0,05
phénanthrène	D	188	0,05	n.d.	0,34
	H	178	n.d.		n.d.

Tableau 4 : Estimation de la quantité de PAC correspondant aux PAC deutérés détectés (n.d. : non-détecté)

Cette approche quantitative reste cependant limitée aux 3 PAC hydrogénés associés à leurs homologues deutériés détectés (Tableau 4). Pour étendre cette étude à l'ensemble des composés aromatiques polycycliques détectés, il est nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires. En étudiant en particulier, des échantillons possédant des concentrations définies de PAC hydrogénés en présence et en l'absence de PAC deutériés.

(4) les pics de masses de ces trois PAC deutériés peuvent être utilisés comme calibrants internes pour les ions détectés à $188 < m/z < 264$. Pour les ions de rapport $m/z < 188$, les espèces détectées à $m/z = 143, 159$ et 165 peuvent être utilisés pour la calibration puisqu'ils sont attribués respectivement à $\text{Na}_2\text{HSO}_4^+$, NaKHSO_4^+ et Na_3SO_4^+ . Par contre, aux rapports $m/z > 264$, l'utilisation d'au moins deux autres calibrants est nécessaire.

Une dernière observation mérite d'être reportée. Nous avons déposé la solution de calibrant et de complexant sur un filtre vierge et sur un filtre chargé de particules. Nous avons analysés simultanément par LDI/FTICRMS à 222 nm et à faible irradiance ces deux échantillons. Dans ces conditions opératoires, sans présence de particules, nous ne détectons pas de PAC deutériés. Les particules ont par conséquent, un effet sur la détection des calibrants deutériés par LDI/MS. Plusieurs explications sont possibles.

La première concerne le rendement de désorption laser puisqu'il diffère suivant le type de support. En effet, celui-ci est plus important pour des particules carbonées que pour le Téflon qui, à faible irradiance, absorbe peu l'énergie du faisceau laser pour la redistribuer ensuite en énergie thermique.

Il est également possible de considérer que les particules présentes en surface du filtre aient un effet de rétention sur les composés déposés, soit par adsorption, soit en limitant leur passage dans le volume du filtre par colmatage et/ou par formation d'associations avec les PAC déjà présents sur les particules. Dans ce cas, la variation d'intensité des ions moléculaires des PAC deutériés est non seulement fonction de la quantité déposée, mais également de la quantité de particules ainsi que leur composition en PAC et de la morphologie du filtre.

Lors de l'étude de produits carbonés tel que le charbon par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse, l'ajout de graphite à la surface des échantillons a été reporté comme une méthode permettant d'augmenter la sensibilité à la détection des ions moléculaires de PAC [Greenwood, 1990-a]. Dans ce cas, le graphite jouerait le rôle de matrice MALDI au même titre que l'utilisation d'autre forme du carbone comme le C₆₀ pour la détection de composés d'intérêt biologique [Michalak, 1994]. En travaillant à une longueur d'onde infrarouge (1064 nm), avec une durée d'impulsion laser de 230 μ s, et une irradiance de $0,15 \times 10^5$ W.cm⁻², la présence de charbon a pour effet de supprimer d'un ordre de grandeur la formation d'adduits alcalins avec les PAC. Cet effet serait directement lié à la taille de la structure aromatique du charbon puisque le rapport $M^{+}/[M+Na]^{+}$ des PAC purs augmente considérablement avec l'étendue de la structure aromatique. Pour expliquer l'influence des particules diesel sur la détection des PAC deutériés déposés, cette description amène à considérer les particules comme un élément participant à la désorption et à l'ionisation des PAC déposés.

Ces trois possibilités sont susceptibles d'intervenir et donc d'affecter des mesures quantitatives des PAC. La mise en place d'une mesure quantitative est donc encore délicate.

I.4 Conclusion

En présence d'un complexant à transfert de charge, à 221,67 nm et à faible irradiance laser, on obtient une bonne différenciation des cycles moteurs. Ceci confirme qu'à courte longueur d'onde, l'analyse est particulièrement sélective quant aux composés aromatiques polycycliques. D'un point de vue général, on constate en mode positif moins de signal pour les filtres P2 et P3 par rapport au filtre P1. Le filtre P1 est par ailleurs plus chargé en fluoranthène (ou/et pyrène) : $m/z = 202$, et en HAP de plus haute masse : $m/z = 228/$ et 242 (alkyl-chrysène et/ou isomères) et 252 (benzo(a)pyrène et/ou isomères). Dans des proportions équivalentes, on observe sur tous les filtres la série de triaromatiques alkylés et la série de diaromatiques alkylés. On détecte également des pics à $m/z = 212, 226, 240$ et 254 qui peuvent être attribués soit à des diaromatique alkylés, soit à la présence de dibenzothiophènes alkylés. Les ions à $m/z = 293, 301$ et 308 non encore attribués sont également communs aux trois filtres.

En mode négatif, les espèces relatives à la présence de sulfates sont plus abondantes sur les filtres P2 et P3.

D'un point de vue quantitatif, nous avons mis en place une méthode de calibration par ajout de PAC standards deutérés. La quantité de chaque PAC deutéré déposée sur $0,2 \text{ mm}^2$ de filtre (correspondant à la surface de l'impact laser sur le filtre à faible irradiance) permettant leur détection sans modifier l'empreinte spectrale globale a été estimée à $0,34$ femtogramme. Ceci confirme la haute sensibilité de la technique d'analyse employée. Cependant, cette approche quantitative nécessite de nouvelles expériences pour appréhender ce problème avec rigueur étant donné les nombreux paramètres susceptibles d'intervenir. L'optimisation de cette méthode de quantification et de calibration interne est nécessaire à l'exploitation totale des spectres de masse obtenus. Une alternative à la méthode proposée pourrait être de déposer les calibrants sous forme non-solvatée pour contrôler plus aisément leur quantité en surface de l'échantillon. Dans ce sens, une méthode par ajout de calibrant par ESI sur des filtres chargés de particules a été reportée récemment dans le but de quantifier les HAP par L2ToFMS. Lorsque les molécules de calibrants atteignent le filtre, elles sont libres de solvant. En appliquant cette méthode, il a été possible de quantifier les HAP à l'échelle du picogramme [Kalberer, 2002].

Cependant, ce dispositif nécessite l'utilisation d'une sonde ESI, qui représente un coût non-négligeable. Outre cet aspect purement matériel, l'utilisation d'accepteurs d'électrons π pour former des complexes à transfert de charge avec les PAC d'une manière optimale

nécessite une interaction en phase liquide comme nous l'avons reporté dans le chapitre précédent. Cette considération restreint donc l'utilisation de ce dispositif puisque les molécules qui atteignent le porte échantillon par électronébulisation sont pratiquement pas solvatées et ne pourraient donc pas conduire de façon efficace à la formation de complexes à transfert de charge avec les PAC.

II DIFFERENCIATION DE PARTICULES DIESEL PAR LDI/FTICRMS A 222 NM SUR LE NEDC - INFLUENCE DU CARBURANT -

Les échantillons de particules dont les résultats d'analyses par désorption/ionisation laser couplée à la FTICRMS sont présentés dans cette partie ont été prélevées à partir d'un véhicule diesel à injection directe que nous noterons D2 opérant suivant le cycle normalisé européen de conduite défini pour les véhicules légers (Chapitre I). Deux essais ont été réalisés avec deux carburants différents, noté C¹ et C². Pour chaque essai, la mesure de polluants réglementés a été effectuée pour les trois parties de ce cycle de conduite (Tableau 5 et 7). Pour ces essais, les conditions de prélèvement sont reportées dans les tableaux 6 et 8.

Emissions réglementées du véhicule D2				
Phase du cycle	CO	HC	NOx	PM
	g/km			
ECE-1	1,646	0,165	0,566	0,069
ECE-2/3/4	0,296	0,046	0,451	0,06
EUDC	0,006	0,014	0,584	0,046

Tableau 5 : Quantité en g/km des polluants réglementés émis par le véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C¹

Conditions de prélèvement des émissions			
Point de fonctionnement	Facteur de dilution	T° prélèvement (°C)	Hygrométrie (%)
ECE-1	33,65	30,1	23,8
ECE-2/3/4	38,9	30,1	23,8
EUDC	17,54	31,7	23,8

Tableau 6 : Conditions de prélèvement des émissions du véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C¹

Emissions réglementées du véhicule D2				
Phase du cycle	CO	HC	NOx	PM
	g/km			
ECE-1	1,743	0,274	0,604	0,056
ECE-2/3/4	0,228	0,113	0,448	0,053
EUDC	0,007	0,026	0,582	0,042

Tableau 7 : Quantité en g/km des polluants réglementés émis par le véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C²

Conditions de prélèvement des émissions			
Point de fonctionnement	Facteur de dilution	T° prélèvement (°C)	Hygrométrie (%)
ECE-1	33,01	30,4	61,5
ECE-2/3/4	39,23	30	61,5
EUDC	17,36	31,7	61,5

Tableau 8 : Conditions de prélèvement des émissions du véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C²

Les caractéristiques des deux carburants C¹ et C² sont réunies dans le tableau 9. La différence majeure est la teneur en soufre qui est beaucoup plus faible pour le carburant C¹ que pour le carburant C². Il en est de même pour les mono- et diaromatiques mais dans un moindre rapport. Nous essaierons de corrélérer les observations effectuées par LDI/MS à ces caractéristiques. Dans la fin de cette partie, les résultats obtenus par LDI/MS seront comparés à des analyses réalisées suivant une technique standard, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les analyses GC/MS des carburants (20 µL analysé) nous apporteront des éléments complémentaires à l'étude de l'influence du carburant sur la composition en HAP des particules.

		C ¹	C ²
masse volumique -ρ- (15°C) kg/m ³		829,3	836,2
distillation (°C)	PI	159,1	160,5
	PF	378,5	353,1
viscosité à 40°C m ² /s		2,2	2
% aromatiques	total	31,3	35,9
	monoaro.	29,2	32,7
	diaro	1,4	2,5
	triaro	0,7	0,7
teneur en soufre (mg/kg)		<3	37
C %massique		86,3	86,9
H %massique		13,4	13,3
indice de Cétane		52,6	51

Tableau 9 : Caractéristiques des carburants C¹ et C²

Remarque : L'abondance des ions observés sur les spectres de masse qui suivent pour certaines espèces détectées sur les particules a été normalisée par rapport au nombre de kilomètres parcourus pendant le prélèvement. Les comparaisons qui suivent cette opération considèrent que l'intensité des espèces est directement proportionnelle à leur abondance. Ceci n'est pas tout à fait exact puisqu'un certain nombre de paramètres est susceptible d'influer sur l'intensité mesurée, notamment la population des ions présents dans la cellule (effet de charge d'espace) et des énergies d'ionisation différentes.

II.1 Analyse en mode positif

II.1.1 Particules émises par D2 sur NEDC avec carburant C¹

Les échantillons de particules ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC prélevés pendant que la voiture D2 effectuait le NEDC avec le carburant C¹ ont été analysés par LDI/MS en mode positif en présence de TNF (Fig.7). Le protocole d'analyse est le même que celui décrit dans le chapitre précédent en utilisant une solution de complexant à 10⁻³ mol.L⁻¹. Les trois filtres ont été analysés dans les mêmes conditions en les plaçant simultanément sur le même porte-échantillon.

L'empreinte spectrale de l'échantillon ECE-1 est nettement différente de celle des échantillons ECE-2/3/4 et EUDC. On observe en effet pour ECE-1 une distribution en PAC de haute masse, m/z compris entre 252 et 350 alors que pour ECE-2/3/4 et EUDC, la distribution en PAC est située dans la gamme m/z = 155–278.

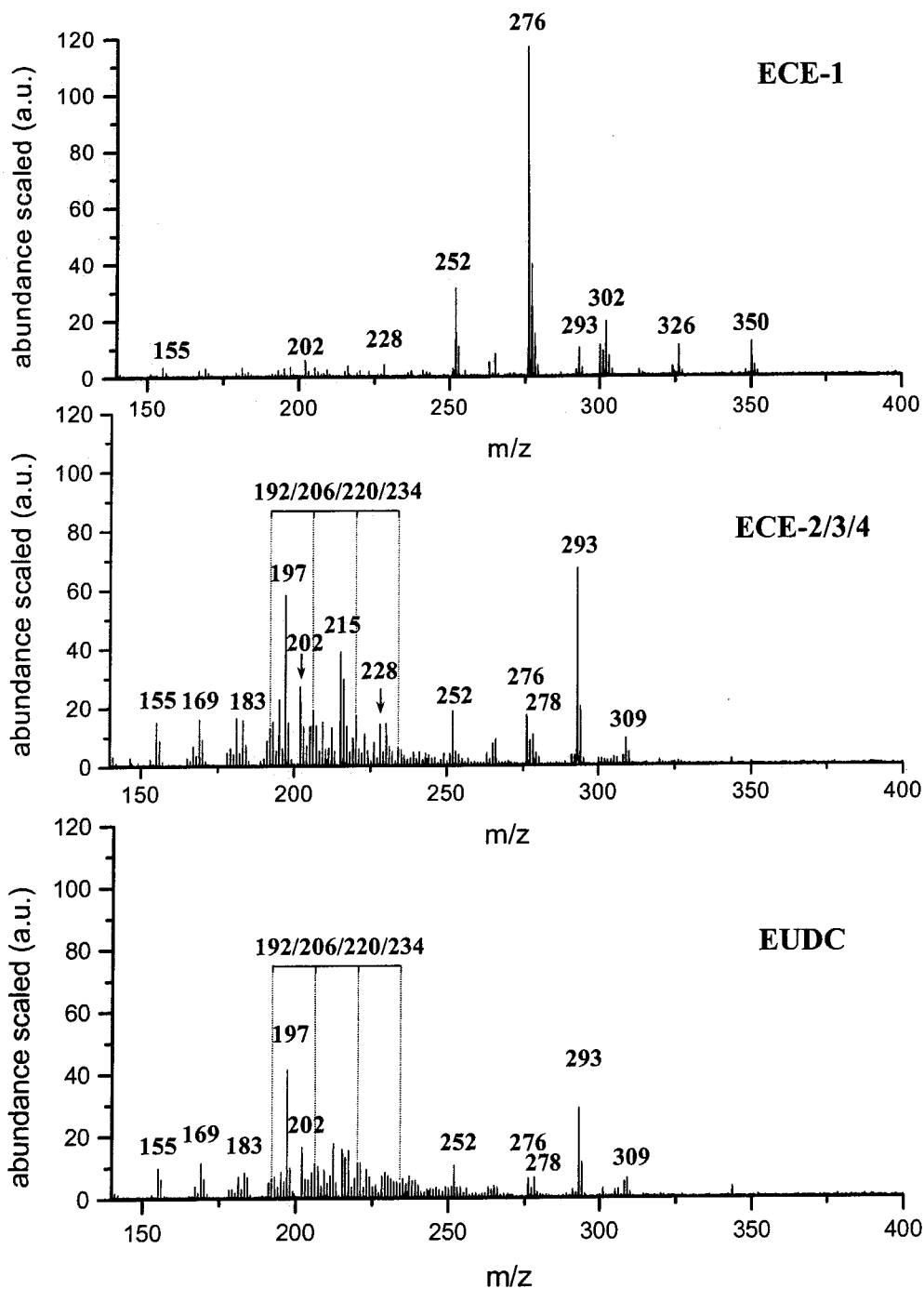


Figure 7 : Comparaison de l’empreinte spectrale des filtres ECE-1, ECE-2/3/4, EUDC en présence de TNF à faible irradiance laser en mode positif (carburant C¹).

Pour l’échantillon ECE-1, on détecte peu de PAC de basse masse comme le fluoranthène (ou pyrène) à $m/z = 202$, le chrysène (et/ou ses isomères) à $m/z = 228$, ou encore d’ions à $m/z=141/142$, $155/156$, $169/170$, 183 et 197 , comme on a pu en observer pour les deux autres filtres. Ces ions sont attribués à la famille de diaromatiques alkylés (C_nH_{2n-12} , $n \geq 10$) en considérant que les pics intenses correspondent à $[M - CH_3]^+$.

Seule l'intensité des ions relatifs à des PAC plus lourds est importante pour ECE-1. C'est le cas pour le benzo(a)pyrene à $m/z = 252$, le benzo(g,h,i)fluoranthène à $m/z = 276$, le coronène à $m/z = 300$, le benzo(a)perylène à $m/z = 302$, l'indéno(1,2,3-cd)perylène à $m/z = 326$ et le benzo(a)coronène à $m/z = 350$. Il faut garder à l'esprit que la LDI/MS ne permet pas de distinguer dans notre cadre (sans expérience MS/MS) des isomères de structure. Il faut donc considérer pour chacun des rapports m/z reportés plus haut, la possibilité d'avoir la présence et la superposition d'isomères.

Pour les deux échantillons ECE-2/3/4 et EUDC, les PAC détectés sont globalement identiques. Aux bas rapports m/z , on détecte la famille de diaromatiques alkylés dont les ions les plus abondants à $m/z = 155, 169, 183$ et 197 , correspondent à la perte d'un groupement alkyl. Le pyrène à $m/z = 202$, le chrysène à $m/z = 228$, le benzo(a)pyrène à $m/z = 252$, le benzo(ghi)perylène à $m/z = 276$ et le dibenzo(a,h)anthracène à $m/z = 278$ (et/ou certains de leurs isomères) sont également détectés. La triade d'ions non-attribués à $m/z = 293, 301$ et 309 est également présente. On détecte de plus, une série d'ions à $m/z = 192, 206, 220$ et 234 correspondant à la famille de triaromatiques alkylés.

Les particules émises pendant le premier cycle de fonctionnement du moteur, démarrage compris, montrent une répartition en PAC différente de celle des deux autres cycles. Le facteur température est, nous l'avons déjà signalé, un paramètre majeur différenciant ce premier prélèvement des suivants. ECE-1 correspond à des particules collectées sur un cycle de conduite élémentaire urbain comprenant le démarrage à froid alors que ECE-2/3/4 correspond à des particules collectées sur l'accumulation de trois cycles de conduite élémentaires urbains. Différentes études ont mis en avant l'influence de la température sur l'émission de particules au démarrage d'un véhicule diesel [Ludykar, 1999] ou d'un moteur essence [Mulawa, 1997]. En diminuant la température extérieure de 22°C à -7°C au démarrage d'un véhicule léger testé sur l'EDC, Ludykar et al. observent une augmentation en masse d'un facteur 19 pour les particules et, d'un facteur 18 pour les PAC.

Dans notre étude, cette augmentation de la quantité de particules émises s'accompagnerait d'une distribution différente en PAC adsorbés. Une étude par LDI/ToFMS à 266 nm a été menée sur des particules issues d'un moteur diesel asservi à un point de fonctionnement [Suro, 2000]. Celles-ci ont été collectées en fonction de leur taille. Ils ont observé une influence de la taille des particules sur leur composition, notamment pour les PAC. Elle se traduit par une empreinte spectrale qui se décale vers les hauts rapports masse sur charge lorsque les tailles de particules diminuent. D'autre part, par une technique

d'analyse standard, l'HPLC couplée à un détecteur à fluorescence (excitation à 265 nm), les HAP présents sur les particules ont été quantifiés suivant différentes coupes de tailles de particules [Miguel, 1998]. Il a été constaté que les HAP les plus lourds benzo(g,h,i)perylène et dibenzo(a,h)anthracène (voir ANNEXE A) ne sont pas détectés dans les fractions de particules de taille supérieure à 500 nm contrairement aux HAP les plus légers. Cette tendance a également été reportée lors de l'étude de l'influence de la taille de particules atmosphériques sur la répartition des HAP en phase gazeuse ou particulaire. En effet, il a été observé une corrélation entre la taille des particules et leur composition en HAP. Elle serait fonction de la pression de vapeur des HAP [Offenberg, 2002]. A faible pression de vapeur, donc globalement de hautes masses (voir ANNEXE 1), les HAP seraient préférentiellement présents sur les plus fines particules alors que les composés présentant une forte pression de vapeur (faible masse) enrichiraient les particules les plus grosses.

En prenant en compte ces observations, il est possible d'émettre une interprétation de nos résultats. Le fait que la température du moteur ne soit pas optimale pendant le premier cycle de conduite comprenant le démarrage à froid conduirait à la formation de particules non seulement en plus grande quantité mais également de plus petites tailles favorables à l'adsorption des HAP.

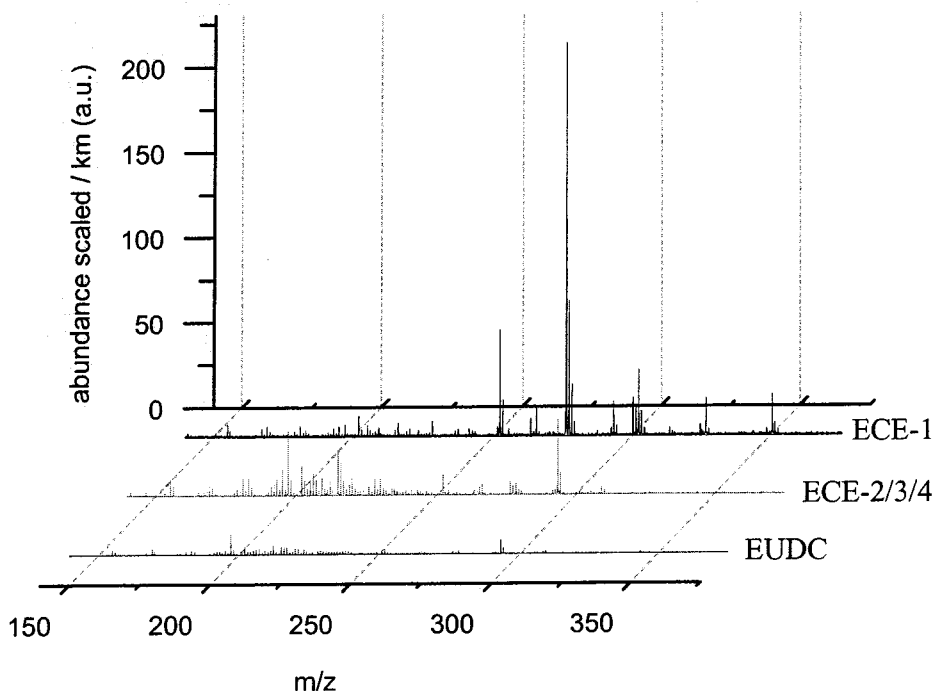


Figure 8 : Comparaison de l'empreinte spectrale par kilomètre parcouru sur les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C¹

Pour comparer les émissions en fonction du régime moteur, il faut comparer l'échantillon ECE-2/3/4 à l'échantillon EUDC. En effet, pendant ces deux prélèvements, la température du moteur est optimale et les différences de composition chimique observées seront essentiellement dues au régime moteur.

Les mêmes espèces sont détectées sur ces deux échantillons. La différence se situe plutôt au niveau de la distribution relative de ces espèces. Le filtre ECE-2/3/4 semble plus chargé en HAP que le filtre EUDC. Cette observation est d'autant plus évidente lorsque l'intensité absolue des espèces détectées est ramenée aux kilomètres parcourus (Fig. 8).

Il apparaît, d'après ces observations, qu'en condition de conduite sur autoroute, la quantité de ces PAC soit nettement moins importante qu'en condition de conduite urbaine bien que le type de PAC adsorbés sur les particules soit le même lorsque la température du moteur est optimale.

II.1.2 Comparaison avec les particules émises par D2 sur NEDC avec carburant C²

Les échantillons de particules ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC prélevés pendant que la voiture D2 effectuait le NEDC avec le carburant C² ont été analysés par LDI/MS en mode positif et en présence de TNF (Fig. 9). Le protocole d'analyse est le même que celui décrit dans le chapitre précédent en utilisant une solution de complexant à 10^{-3} mol.L⁻¹. Les trois filtres ont été analysés dans les mêmes conditions en les plaçant simultanément sur le même porte-échantillon.

Globalement, comme pour le carburant C¹, l'empreinte spectrale de l'échantillon ECE-1 est nettement différente de celle des deux autres échantillons, même si l'intensité de ces PAC est environ deux fois plus élevée que dans le cas du carburant C¹. On observe en effet une distribution en PAC au haut rapport m/z, compris entre 252 et 374 (m/z = 374 : dibenzo(bc,kl)coronène ou un de ses isomères) pour ECE-1 alors que pour ECE-2/3/4 et EUDC, la distribution en PAC est située sur la gamme de m/z 155–278. Sur ces gammes de masses, les différents ions observés sont attribués aux espèces déjà détectées lors de l'utilisation du carburant C¹. Une première différence peut être cependant remarquée. L'intensité des ions relatifs à la famille de triaromatiques alkyllés (C_nH_{2n-18} - m/z = 178, 192, 206, 220 et 234) est beaucoup plus importante pour le carburant C².

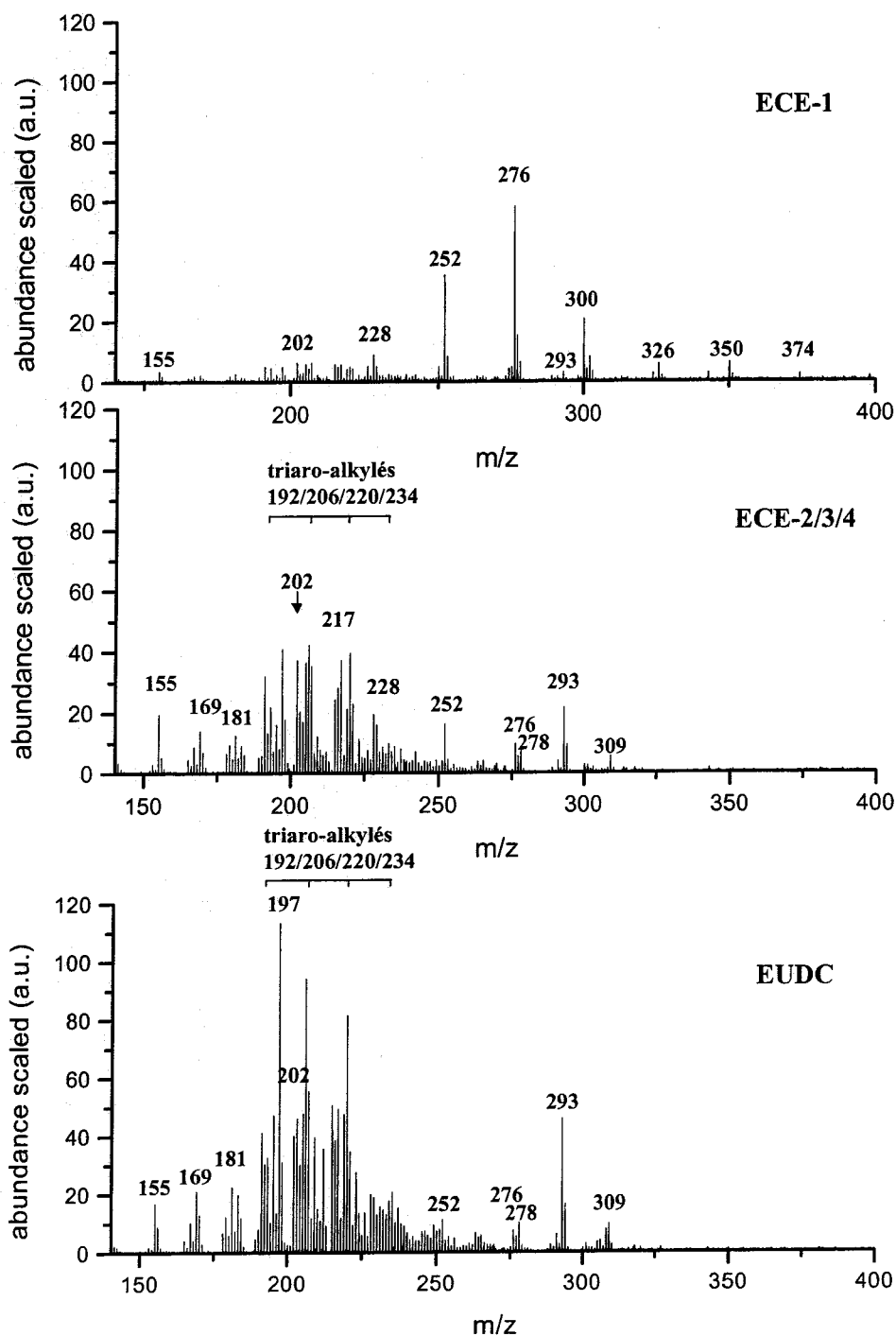


Figure 9 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres ECE-1, ECE-2/3/4, EUDC en présence de TNF à faible irradiance laser en mode positif (carburant C²)

Cependant, la différence majeure avec les résultats obtenus avec le carburant C¹ concerne les échantillons ECE-2/3/4 et EUDC. En effet, les PAC détectés à $197 \leq m/z \leq 220$ sur l'échantillon EUDC ont une intensité relativement plus importante que sur l'échantillon ECE-

2/3/4. Lorsque l'intensité absolue des PAC détectés est ramenée aux kilomètres parcourus, des quantités comparables voire inférieures sont détectées.

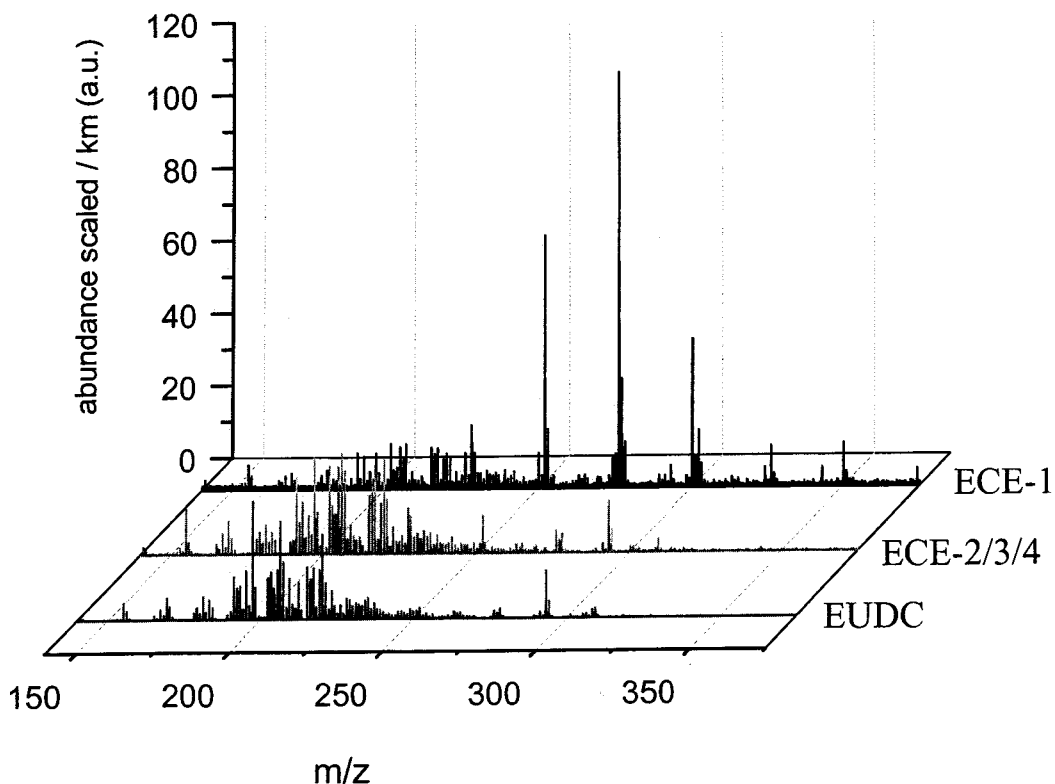


Figure 10 : Comparaison de l’empreinte spectrale par kilomètre parcouru sur les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C²

II.1.3 Comparaison à une méthode de référence – la GC/MS

Les trois échantillons collectés sur le NEDC ont également été étudiés par une technique de référence, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. En pratique, chaque filtre primaire correspondant aux trois parties du NEDC (ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC) pour les deux carburants C¹ et C² a été séparé en deux parties de surfaces équivalentes. L’une est dédiée à l’analyse par LDI/MS et l’autre envoyée à un laboratoire privé *MicroPolluants Technologie*. Ce laboratoire accrédité pour l’analyse de poussières atmosphériques a effectué la quantification des 17 HAP par GC/MS après extraction Soxhlet au dichlorométhane.

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus par LDI/MS à 222 nm en présence d’un complexant à transfert de charge avec les résultats GC/MS communiqués par ce laboratoire.

Les résultats obtenus par GC/MS sur les 17 HAP définis comme prioritaires par l'EPA sont répertoriés en ng/échantillon (l'échantillon étant équivalent à un demi-filtre) dans les tableaux 10 et 11 pour les trois échantillons de particules ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC collectés pendant que le véhicule D2 opérait respectivement avec le carburant C¹ et C². Dans ces tableaux, les valeurs [$< x$], avec $x = 4$ ou 10 ng, correspondent soit à la valeur inférieure de quantification, soit à la valeur inférieure de détection.

Il apparaît à la vue de ces résultats que le naphthalène a été détecté sur certains des échantillons de particules par analyse GC/MS. La LDI/MS, malgré la présence de complexant à transfert de charge, ne permet pas de détecter le naphthalène du fait de sa trop forte pression de vapeur (10 Pa à 298 K). Les résultats GC/MS obtenus sur le naphthalène ne peuvent donc pas être comparé avec les mesures LDI/MS.

véhicule D2 - carburant C1		ECE-1	ECE-2/3/4	EUDC
HAP	m/z	ng/éch.	ng/éch.	ng/éch.
naphtalène	128	13,85	< 10	< 10
acénaphylène	152	< 4	< 4	< 4
acénaphène	154	< 4	< 4	< 4
fluorène	166	< 4	< 4	< 4
phénanthrène	178	10,48	16,13	23,75
anthracène	178	< 4	< 4	< 4
fluoranthène	202	< 10	< 10	< 10
pyrène	202	16,45	14,46	10,35
benzo(a)anthracène	228	< 4	< 4	< 4
chrysène	228	< 10	< 4	< 4
benzo(b)fluoranthène	252	10,44	< 4	< 4
benzo(k)fluoranthène	252	< 10	< 4	< 4
benzo(e)pyrène	252	< 4	< 4	< 4
benzo(a)pyrène	252	< 10	< 4	< 4
indéno(1,2,3-cd)pyrène	276	10,15	< 4	< 4
Dibenzo(a,h)anthracène	278	< 4	< 4	< 4
benzo(g,h,i)perylène	276	20,15	< 4	< 4

Tableau 10 : Résultats GC/MS pour 17 HAP de particules prélevées pendant que le véhicule D2 opérait l'EDC avec le carburant C¹

véhicule D2 - carburant C2		ECE-1	ECE-2/3/4	EUDC
HAP	m/z	ng/éch.	ng/éch.	ng/éch.
naphtalène	128	< 10	< 10	< 10
acénaphylène	152	< 4	< 4	< 4
acénaphène	154	< 4	< 4	< 4
fluorène	166	< 4	< 4	< 4
phénanthrène	178	< 10	12,2	< 10
anthracène	178	< 4	< 4	< 4
fluoranthène	202	< 10	< 10	< 4
pyrène	202	10,36	< 10	< 4
benzo(a)anthracène	228	< 4	< 4	< 4
chrysène	228	< 4	< 4	< 4
benzo(b)fluoranthène	252	< 4	< 4	< 4
benzo(k)fluoranthène	252	< 4	< 4	< 4
benzo(e)pyrène	252	< 10	< 4	< 4
benzo(a)pyrène	252	< 10	< 4	< 4
indéno(1,2,3-cd)pyrène	276	< 4	< 4	< 4
Dibenzo(a,h)anthracène	278	< 4	< 4	< 4
benzo(g,h,i)perylène	276	10,16	< 4	< 4

Tableau 11 : Résultats GC/MS pour 17 HAP de particules prélevées pendant que le véhicule D2 opérant le NEDC avec le carburant C²

On constate que peu de HAP ont pu être détectés sur ces échantillons par GC/MS alors que la LDI/MS assure la détection de très nombreux HAP et PAC. La quantification de HAP de masse 228 (chrysène et/ou isomères), n'a en particulier pas pu être réalisée par GC/MS. Cependant, par LDI/MS il n'est pas possible de différencier les isomères de PAC et en particulier des HAP. L'ensemble de ces isomères est donc susceptible d'apporter une contribution à l'intensité de chaque pic observé sur le spectre de masse. Cette contribution dépend de leur abondance sur les particules mais également d'autres facteurs :

- la longueur d'onde : certaines études par L2MS ont mis en évidence l'influence de la longueur d'onde sur l'ionisation préférentielle de certains isomères [Rink, 2003], [Haefliger, 1998] ;
- l'interaction avec le complexant : nous avons vu dans le chapitre 4 que l'interaction complexant HAP dépend du recouvrement géométrique. La stabilité des complexes peut alors varier d'un isomère à l'autre ;
- la pression résiduelle d'analyse : les composés les plus volatils sont difficilement analysables et certains isomères possèdent une pression de vapeur plus forte que d'autres (pour les ions apparaissant à m/z=178 : $P_{\text{vap}(298\text{K})}[\text{phénanthrène}] = 2,57 \cdot 10^{-2}$ Pa et $P_{\text{vap}(298\text{K})}[\text{anthracène}] = 1,21 \cdot 10^{-3}$ Pa [Nass, 1995]) ;
- l'énergie d'ionisation des HAP ;

- le nombre d'ions dans la cellule ICR : les ions majoritaires perturbent le signal des ions minoritaires par des effets de charges d'espace.

Il est donc complexe d'établir pour chaque HAP une comparaison rigoureuse entre les intensités des pics de masses et les résultats obtenus par analyse GC/MS. Cependant, il est possible de retrouver une tendance sur l'évolution de la teneur en HAP des particules en fonction des régimes moteurs et du carburant par ces deux techniques d'analyse.

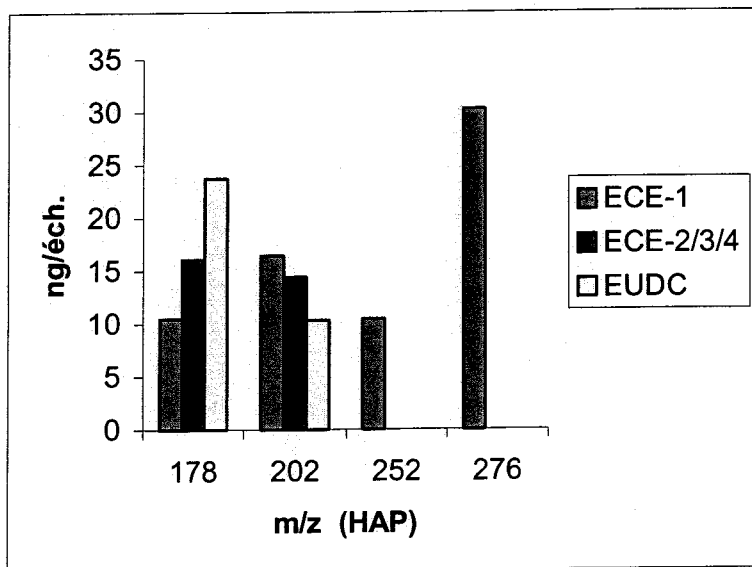


Figure 11 : Récapitulatif des résultats pour les HAP de même m/z quantifiés par GC/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C¹)

En effet, avec le carburant C¹, d'après le tableau récapitulatif des espèces quantifiées sur les échantillons ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (Fig 11), l'évolution de la teneur en HAP en fonction des cycles de fonctionnement est assez similaire à ce que nous avons obtenu par LDI/MS (Fig. 12). Cette évolution s'illustre par la détection des HAP les plus lourds majoritairement sur le premier cycle ECE-1 (démarrage à froid). Les différences observées concordent assez bien avec les points développés précédemment quant à l'influence du vide résiduel sur les HAP de basse masse et l'effet de charge d'espace induit par les HAP de haute masse sur les HAP de basse masse pour ECE-1.

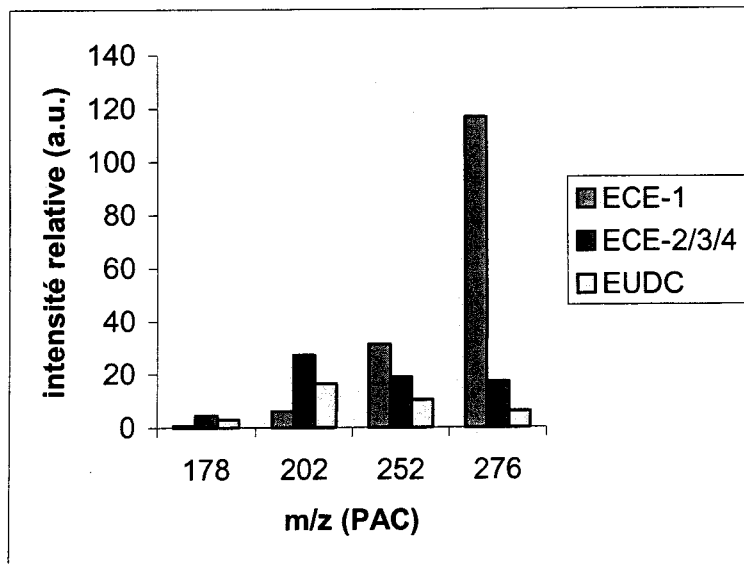


Figure 12 : Récapitulatif des résultats pour les PAC de même m/z détectés par LDI/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C¹).

Avec le carburant C², peu d'espèces ont été détectées et quantifiées par GC/MS (Fig. 13). Il est donc difficile de trouver des éléments de comparaison avec les HAP détectés par LDI/MS (Fig. 14).

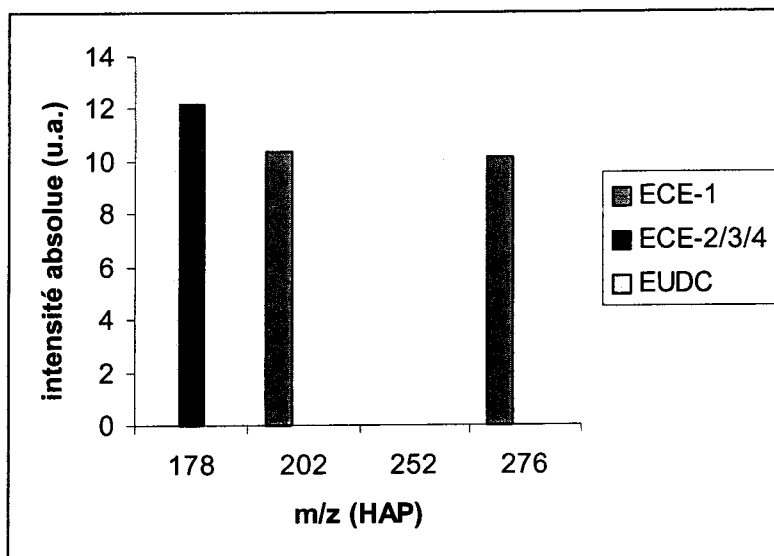


Figure 13 : Récapitulatif des résultats pour les HAP de même m/z quantifiés par GC/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C²).

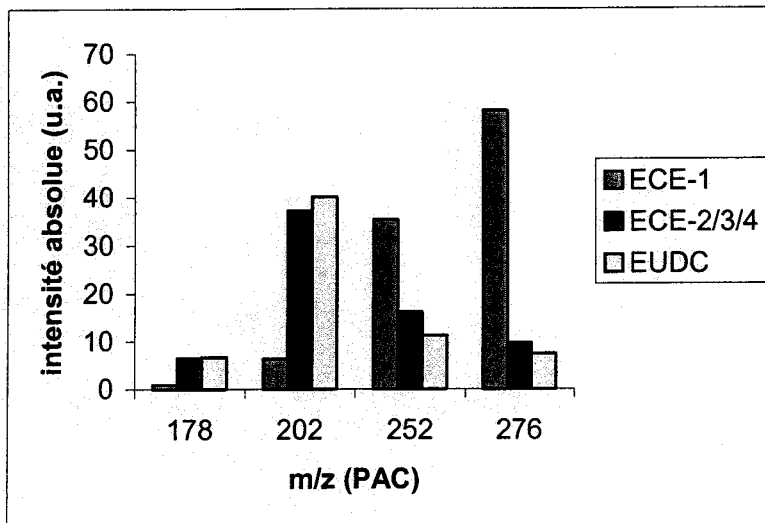


Figure 14 : Récapitulatif des résultats pour les PAC de même m/z détectés par LDI/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C²).

L'étude des 17 HAP des carburants à également été conduite par GC/MS. Les résultats sont reportés dans le tableau 12.

véhicule D2		C1	C2
HAP	m/z	µg/L	µg/L
naphtalène	128	212,5	347,9
acénaphylène	152	1,12	5,19
acénaphène	154	43,29	16,54
fluorène	166	307,4	82,44
phénanthrène	178	41,13	96,02
anthracène	178	7,49	19,38
fluoranthène	202	3,88	2,8
pyrène	202	61,96	28,66
benzo(a)anthracène	228	< 0,05	0,19
chrysène	228	< 0,05	0,42
benzo(b)fluoranthène	252	1,71	0,26
benzo(k)fluoranthène	252	< 0,05	< 0,05
benzo(e)pyrène	252	< 0,05	< 0,05
benzo(a)pyrène	252	< 0,05	< 0,05
indéno(1,2,3-cd)pyrène	276	< 0,05	< 0,05
Dibenzo(a,h)anthracène	278	2,12	< 0,05
benzo(g,h,i)perylène	276	9,34	< 0,05
Somme des HAP		692	599,8

Tableau 12 : Teneur en HAP des carburants C¹ et C² obtenue GC/MS.

La somme de la concentration des 17 HAP en µg.L⁻¹ de carburant pour les deux carburants indique que C¹ est légèrement (~15%) plus chargé en HAP que le carburant C². La

différence majeure tient en leur distribution relative. C² est en effet, plus chargé en naphthalène, phénanthrène et anthracène. A l'inverse, C¹ est plus riche en fluorène et en HAP plus lourds comme le pyrène et le benzo(g,h,i)pérylène. Si on relie la teneur en HAP des carburants à la composition en HAP des particules émises, sans tenir compte d'autres facteurs, il semblerait qu'une corrélation existe pour les HAP de haute masse entre les HAP associés aux particules et les HAP présents dans les carburants. Il est par contre plus difficile d'établir ce type de corrélation pour les petits HAP, notamment pour le naphthalène. Il a en effet été reporté que seuls 24% du naphthalène du carburant contribue au naphthalène émis par un véhicule diesel [Rhead, 1996].

II.1.4 Conclusion

Les PAC présents sur les particules émises sur les trois parties du cycle européen de conduite normalisé, ECE-1, ECE-2, EUDC avec les carburants C¹ et C² ont été étudiés en mode positif par LDI/MS à 222 nm, à faible irradiance en présence d'un complexant à transfert de charge, la trinitro-9-fluorénone (TNF). Ces analyses ont permis de différencier les émissions de PAC en fonction des régimes moteurs. Nous avons pu mettre en évidence que le facteur température est influent sur la distribution en PAC. De plus, entre les régimes de conduites urbaine et périurbaine, la quantité de PAC détectés diminue avec le nombre de particules émises.

Les empreintes spectrales en mode positif des particules émises lors de l'utilisation de deux carburants différents ont été comparées. Nous avons pu constater premièrement qu'à même régime de conduite, la distribution en PAC est similaire, quel que soit le carburant. Cependant, en terme de quantité, le carburant C¹ semble engendrer une plus grande proportion de PAC sur les particules. Cette augmentation s'accompagne également d'une augmentation de la quantité de particules produites.

L'utilisation d'une méthode quantitative de référence, la GC/MS, a permis de développer un regard critique sur notre méthode. Nous avons pu constater une meilleure sensibilité aux HAP en LDI/MS par rapport aux analyses GC/MS notamment pour des rapports m/z supérieurs à 178. Une différence majeure entre ces deux méthodes est la capacité pour la GC/MS à différencier les isomères. En effet, par LDI/MS, cette différenciation n'est pas possible sauf en utilisant le mode MS/MS. Les intensités des pics sur le spectre de masse correspondant aux HAP résultent par conséquent des contributions de différents isomères (HAP et PAC) sachant que cette proportion dépend de nombreux facteurs. Malgré ces

limitations, une même tendance a été dégagée pour ces deux techniques quant à l'évolution de la teneur en HAP en fonction du régime moteur, de la température du moteur et du carburant. L'influence des caractéristiques et de la teneur en PAC de ces carburants sur la composition en PAC des particules est encore difficile à comprendre de par notamment leur composition complexe et les conditions auxquelles ils sont soumis lors de la combustion et pendant le prélèvement.

La méthode d'analyse par LDI/FTICRMS assistée par complexant à transfert de charge a permis de caractériser en mode positif certains PAC sur des particules émises par un moteur diesel collectées suivant les trois parties du cycle européen normalisé de conduite. Ces informations obtenues en mode de détection positif peuvent également être complétées par une analyse en mode négatif.

II.2 Analyse en mode négatif

Les analyses des échantillons de particules ont également été réalisées en mode négatif, à une irradiance « moyenne » de 10^8 W.cm^{-2} , sans complexant à transfert de charge qui, nous l'avons déjà reporté, risque de perturber la détection d'autres espèces et de compliquer l'interprétation des spectres. Cette irradiance a été choisie de manière à obtenir le maximum d'informations en terme de critères de différenciation.

II.2.1 Particules émises par D2 sur NEDC avec le carburant C¹

Sur tous les spectres réalisés en mode négatif sur les trois échantillons ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC prélevés pendant que la voiture D2 opérait avec le carburant C¹, on détecte une distribution d'agrégats carbonés (C_n^-) avec $2 \leq n \leq 14$ et repérés par le signe * sur les spectres de la figure 15. Ces espèces peuvent être issues de la structure carbonée des particules après fragmentation et/ou recombinaison dans le nuage gazeux et peuvent également être issues de fragments de PAC. Il est intéressant de remarquer que les agrégats hydrogénés C_nH^- ne sont détectés que dans les cas où le nombre de carbone n est pair. Il est difficile de donner une explication à cette observation. Différentes publications reportent des spectres de masse de composés carbonés de type charbon qui présentent ce même comportement [Greenwood, 1990-b]. La modélisation de la structure d'agrégats neutres

carbonés a pu montrer qu'en terme de stabilité, la plupart de ces espèces dans leur état fondamental ont une géométrie cyclique lorsque le nombre d'atomes de carbone n est pair et linéaire lorsque n est impair [Chen, 2003].

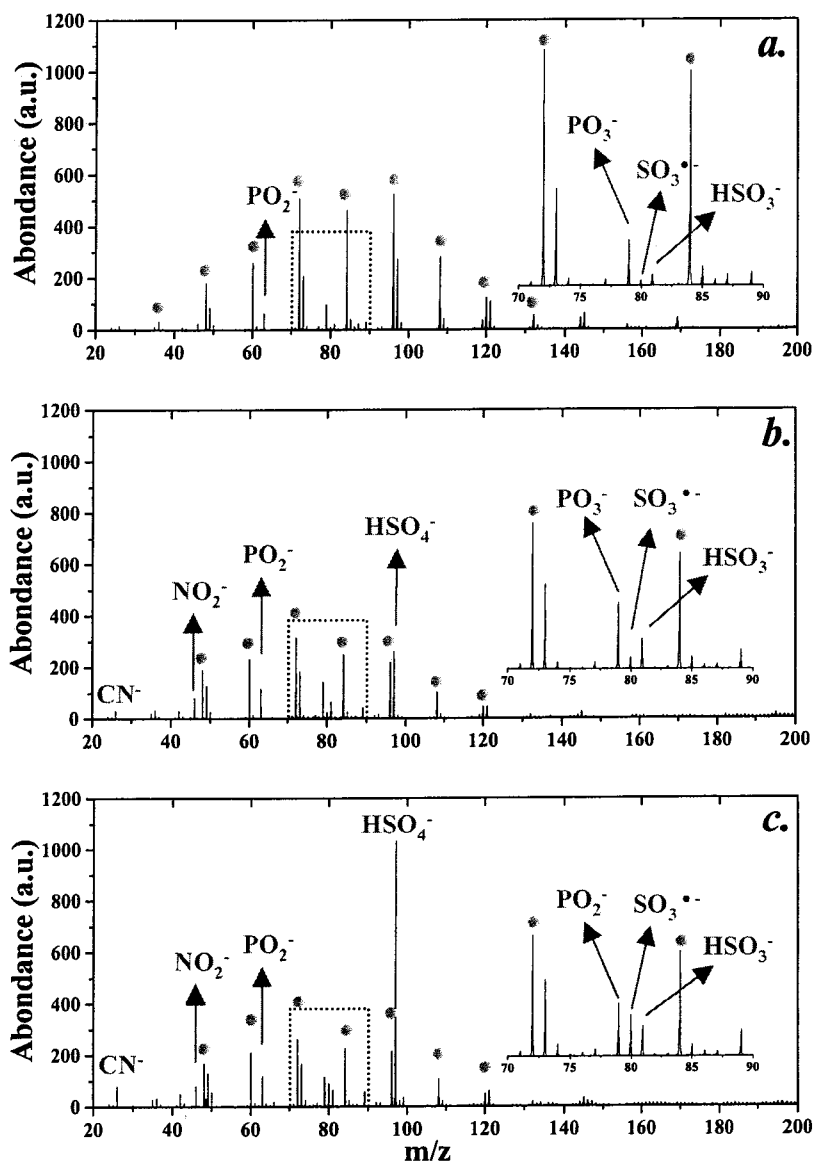


Figure 15 : Comparaison de l’empreinte spectrale négative pour les cycles ECE-1 (a), ECE-2/3/4 (b) et EUDC (c) pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C¹

Ces agrégats carbonés sont plus intenses pour l'échantillon ECE-1 que pour les échantillons ECE-2/3/4 et EUDC. A l'inverse, les ions NO_2^- (m/z=46) et CN^- (m/z=26) sont détectés avec des intensités plus importantes pour ECE-2/3/4 et EUDC que pour ECE-1. Sur tous les spectres de masse, des pics détectés à m/z=63 et 79 sont relatifs à la présence de

phosphates, et sont attribués respectivement à PO_2^- et PO_3^- . Ces espèces sont détectées en quantité équivalente sur tous les spectres. De même, trois ions ont pu être attribués à la présence de sulfates à $m/z = 80, 81$ et 97 et respectivement assignés à $\text{SO}_3^{\bullet-}$, HSO_3^- et HSO_4^- (ou H_2PO_4^-). Pour l'ion à $m/z=97$, la résolution ($R_{50\%}\approx 2000$) ne permettait pas de distinguer HSO_4^- à $m/z=96,96222$ de H_2PO_4^- à $m/z=96,96555$. Nous avons donc modifié la séquence de manière à atteindre une résolution permettant de différencier ces deux composés. Dans les mêmes conditions d'analyse que précédemment, nous avons atteint une résolution à mi-hauteur d'environ 20000 à $m/z = 97$. Dans ces conditions, nous avons détecté un pic unique, sans épaulement, qui après calibration correspond à HSO_4^- . De plus, l'analyse du dihydrogénophosphate de potassium pur conduit majoritairement à la formation de PO_2^- , PO_3^- alors que le pic de masse à $m/z = 97$ correspondant à H_2PO_4^- est largement minoritaire. Ces deux expériences permettent de conclure que le pic de masse détecté en mode négatif sur les particules peut être attribué sans ambiguïté à l'ion HSO_4^- . A $m/z = 97$, lorsqu'on tient compte de la contribution isotopique du ^{13}C , de la possible présence de C_8H^- et en extrapolant les rapports d'intensité $\text{C}_n^-/\text{C}_n\text{H}^-$ à partir des rapports à n pair encadrant $n=8$, la contribution de HSO_4^- a été recalculée. De ces calculs et mesures, il apparaît que l'espèce HSO_4^- n'est pratiquement pas détectée pour ECE-1, et présente une abondance absolue 9 fois plus importante pour l'échantillon EUDC que pour l'échantillon ECE-2/3/4.

Il apparaît donc que l'échantillon ECE-1, riche en HAP, présente en ions négatifs, de forte proportion d'agrégats carbonés. Ces espèces seraient donc issues de l'irradiation laser des particules elles-mêmes, mais aussi de celle des PAC présents à leur surface.

D'autre part, les espèces soufrées sont détectées en plus grande abondance sur l'échantillon collecté lorsque le véhicule diesel circule en zone périurbaine, le moteur étant chaud. Normalisé au nombre de kilomètres parcourus, cette abondance est encore 3 fois plus importante que lorsque le véhicule diesel circule en zone urbaine le moteur étant chaud (Fig. 16)

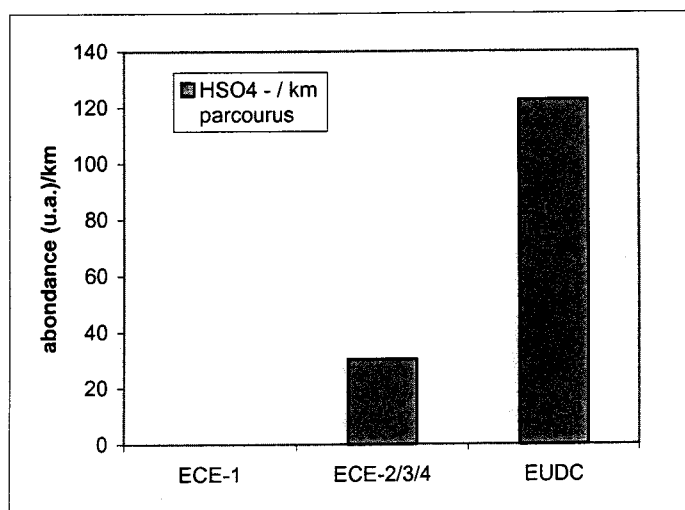


Figure 16 : Abondance de l'ion HSO_4^- rapportée au nombre de km parcourus pour les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C¹

Ces espèces indicatrices de la présence de sulfates sur les particules peuvent être issues de la teneur en soufre du carburant et du lubrifiant du moteur. Le soufre et ces composés possèdent en effet, des propriétés de lubrification. La diminution de la teneur en soufre des carburants a d'ailleurs posé un certain nombre de problèmes à ce niveau. Bien que le carburant C¹ possède une teneur en soufre inférieure à 3 ppm, il conduit à la formation de particules riches en espèces sulfates. On peut donc supposer que la contribution du lubrifiant dans l'émission de sulfates est prépondérante, notamment lorsque le moteur est chaud et qu'il est soumis à un régime de conduite sur autoroute.

On peut également mentionner un facteur susceptible d'influencer la quantité de sulfates émis. Le premier est lié au nombre de particules carbonées émises. Il est clair que moins de particules carbonées par nombre de kilomètres parcourus sont émises pour le cycle EUDC. Lors du prélèvement, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, s'il y a moins de particules carbonées, la surface disponible pour l'adsorption est abaissée, le taux de condensation des gaz augmente par rapport au taux d'adsorption. De nouvelles fines particules sont alors générées par nucléation. Ces conditions sont donc favorables à la production de particules riches en sulfates.

II.2.2 Comparaison avec les particules émises par D2 sur NEDC avec carburant C²

Tous les spectres de masse réalisés en mode négatif sur les trois échantillons ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC prélevés pendant que la voiture D2 opérait avec le carburant C², conduisent à l'observation d'agrégats carbonés (C_n⁻) avec $2 \leq n \leq 14$, annotés par le signe * sur les spectres de masse de la figure 17.

Ces agrégats carbonés sont plus intenses pour l'échantillon ECE-1 que pour les échantillons ECE-2/3/4 et EUDC. Les intensités de ces agrégats restent inférieures à celles observées en utilisant le carburant C¹. L'ion NO₂⁻ (m/z = 46) est détecté avec une plus forte intensité pour ECE-2/3/4 et EUDC que pour ECE-1. Les espèces suivantes sont comme pour le carburant C¹ détectées : à m/z = 63 et 79, (PO₂⁻ et PO₃⁻, respectivement) et à m/z = 80, 81 et 97 (SO₃⁻, HSO₃⁻ et HSO₄⁻, respectivement). A m/z = 97, lorsqu'on tient compte de la contribution isotopique du ¹³C, de la possible présence de C₈H⁻ et en extrapolant les rapports d'intensité C_n⁻/C_nH⁻ à partir des rapports à n pair encadrant n = 8, la contribution de HSO₄⁻ a été recalculée.

A partir de cette procédure, cette espèce est détectée sur tous les échantillons notamment sur ECE-1 alors qu'elle était quasiment absente du filtre ECE-1 pour les essais menés avec le carburant C¹. HSO₄⁻ présente de plus, une abondance 3 et 30 fois plus importante pour l'échantillon ECE-2/3/4 et EUDC, respectivement par rapport à l'échantillon ECE-1.

Des conclusions identiques à celles données pour les essais menés avec le carburant C¹ peuvent être tirées sur la contribution du corps des particules et des PAC présents en surface à la forte production d'agrégats carbonés observés lors de l'irradiation laser de particules produites après combustion du carburant C² pour ECE-1. En ce qui concerne les espèces détectées relatives à la présence de sulfates comme l'ion à m/z = 97, le comportement est identique quel que soit le carburant. Les espèces soufrées sont détectées en plus grande abondance sur l'échantillon collecté lorsque le véhicule diesel circule en zone périurbaine, le moteur étant chaud.

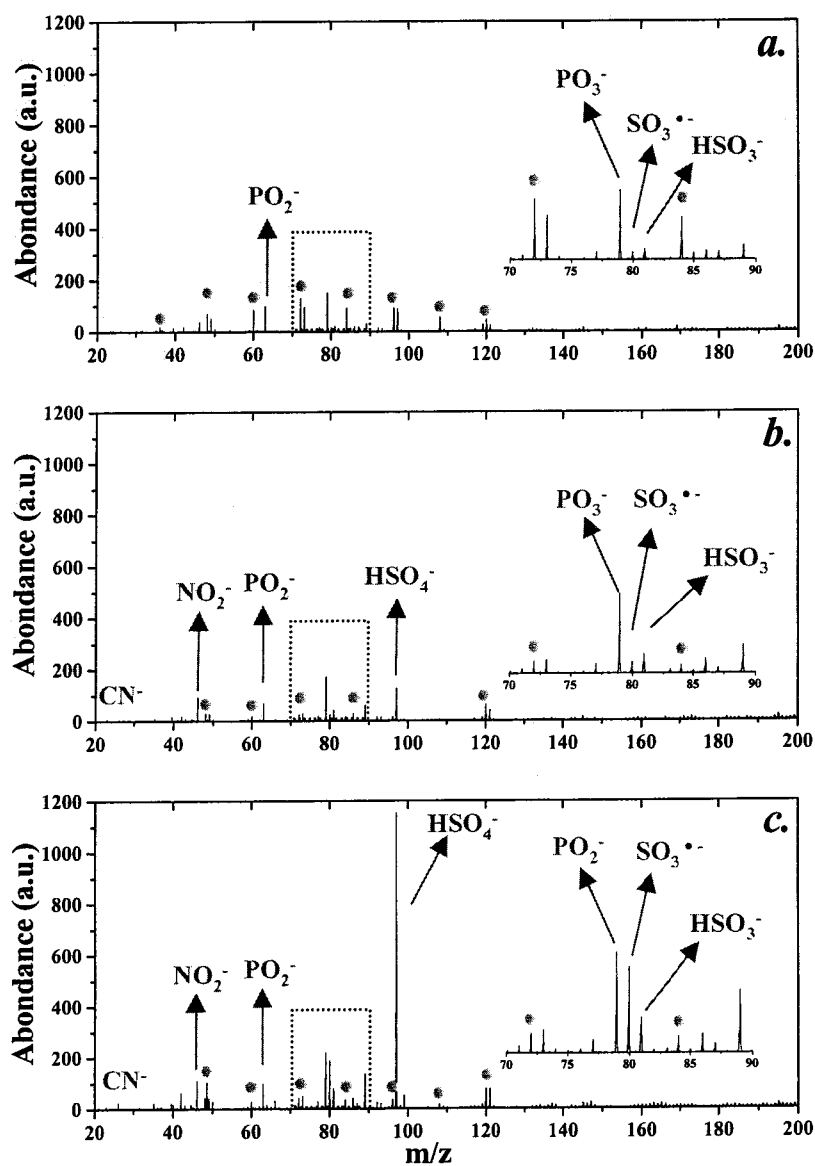


Figure 17 : Comparaison de l’empreinte spectrale négative pour les cycles ECE-1 (a), ECE-2/3/4 (b) et EUDC (c) pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C²

Normalisé au nombre de kilomètres parcourus, cette abondance est même 4 fois plus importante lorsque le véhicule diesel circule en zone urbaine le moteur étant chaud. Un facteur 3 avait été obtenu avec le carburant C¹ (Fig. 18). Il apparaît donc qu’en conditions de conduite périurbaine, plus d’espèces sulfate sont émises par combustion du carburant C². On observe également une nette différence entre ces deux carburants pour des conditions de conduite urbaine au démarrage. En effet, avec le carburant C², les quantités de sulfates détectés sur un cycle élémentaire urbain sont sensiblement identiques que le moteur soit froid

ou chaud. Pour mémoire, avec le carburant C¹, aucun sulfate n'est détecté de façon significative lorsque le moteur est froid.

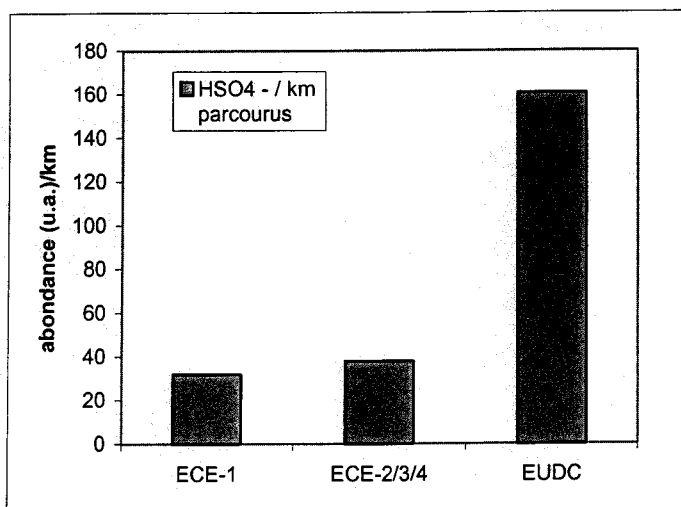


Figure 18 : Abondance de l'ion HSO_4^- rapportée au nombre de km parcourus pour les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C²

Les émissions de sulfates lors des deux essais réalisés avec les deux carburants C¹ et C², peuvent à première vue être corrélées à la teneur en soufre des carburants. Celle-ci est inférieure à 3 ppm pour C¹ et égale à 37 ppm pour C². Il apparaît donc qu'en diminuant la teneur en soufre du carburant, les émissions particulières auraient une composition en sulfates beaucoup plus faible lorsque le moteur est froid. Ces émissions sont, par ailleurs, non modifiées en conduite urbaine mais diminuées d'un quart en conduite périurbaine. Le carburant n'est donc pas le seul responsable de l'émission de sulfate. Une autre source, dépendante de la température du moteur est donc à rechercher. Ces caractéristiques permettraient de considérer le lubrifiant du moteur comme source secondaire potentielle de sulfates sachant qu'un certain nombre d'additifs de ces lubrifiants sont généralement à base de soufre (*antioxydants* : dialkyl-dithiophosphate de zinc ; *détergents* : alkylphénate de calcium sulfuré, salicylate de calcium sulfuré ; *anti-usure et extrême pression* : dithiophosphomolybdate, dithiophosphate)[Sillion, 2003].

Cependant, la comparaison de ces échantillons est encore soumise à quelques réserves puisque les conditions de prélèvement diffèrent. L'hygrométrie de l'air pendant l'essai avec le carburant C² était environ 2,5 fois plus importante que pendant l'essai avec le carburant C¹. La formation de sulfates lors du prélèvement, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, nécessite la présence d'eau. L'augmentation de l'humidité relative peut affecter les caractéristiques des particules notamment la proportion de sulfates qui tendrait à augmenter.

Une étude de Kreso a porté sur l'effet de l'humidité relative de l'air de dilution sur la nucléation des espèces soufrées condensables en utilisant un carburant diesel à 31 ppm de soufre [Kreso, 1998]. En faisant varier l'hygroscopie de 10 à 30 % dans le tunnel de dilution aucun effet n'a été observé sur le nombre de particules émises. Mais aucune donnée n'est fournie en terme de composition des particules. Pour une modification de 23,8 à 60 % de l'humidité relative, on peut éventuellement s'attendre à une augmentation du nombre de particules par une formation accrue de sulfates.

II.3 Conclusion

Les particules émises sur les trois parties du cycle européen de conduite normalisé, ECE-1, ECE-2, EUDC avec les carburants C¹ et C² ont été étudiés en mode positif et négatif par LDI/MS à 222 nm. En mode positif, et en présence d'un complexant à transfert de charge, la trinitro-9-fluorénone (TNF), ces analyses ont permis de détecter des familles de composés aromatiques polycycliques et de différencier les particules sur lesquels ils sont adsorbés en fonction des régimes moteur, de la température du moteur et du carburant. En mode négatif, ces analyses conduites sans complexant à transfert de charge ont permis essentiellement la détection d'espèces relatives à la présence de sulfate. Nous avons vu que l'intensité de ces espèces évolue en fonction du régime moteur et de la teneur en soufre du carburant. Cependant, les conditions de prélèvement notamment l'hygroscopie, n'étant pas rigoureusement les mêmes lors des essais avec les deux carburants différents, il reste des incertitudes sur l'origine des sulfates. L'évolution de l'intensité des espèces sulfates en fonction des régimes moteur semble refléter l'influence d'une autre source de soufre que le carburant. Sachant qu'une partie du lubrifiant peut contribuer aux émissions des véhicules et sachant que la température de l'huile augmente à haut régime de fonctionnement, il est possible de suspecter le lubrifiant comme étant une source secondaire potentielle de soufre. Il serait intéressant par la suite d'obtenir des informations sur la teneur en soufre du lubrifiant ainsi que sur l'évolution de son comportement avec la température.

La comparaison de nos résultats sur les HAP par LDI/MS en présence d'un complexant à transfert de charge aux résultats obtenus par une technique quantitative de référence, la GC/MS, a permis de développer un regard critique sur notre méthode. D'un point de vue qualitatif, nous avons pu constater une meilleure sensibilité aux HAP par analyse LDI/MS que par analyse GC/MS notamment pour des HAP de masses supérieures à 178.

Cependant, d'un point de vue quantitatif pour la LDI/MS, nous avons pu constater qu'il est encore délicat de relier l'intensité des espèces observées à l'abondance réelle de ces espèces sur les échantillons, étant donnés les nombreux facteurs susceptibles d'intervenir au cours de la désorption et de l'ionisation des HAP. En vue du contrôle de ces paramètres, il sera nécessaire de mettre en place des expériences complémentaires. En particulier, à la longueur d'onde utilisée, de connaître le coefficient d'absorption de chaque HAP en phase gazeuse, y compris des isomères et l'influence des espèces présentes sur la détection de chacun des HAP.

Une différence majeure entre ces deux méthodes est la capacité à différencier les isomères. En effet, par LDI/MS, sans mode MS/MS cette différenciation n'est pas possible. Les intensités des pics de masse correspondant aux HAP résultent par conséquent de la superposition des contributions des différents isomères. Malgré ces limitations, une même tendance a été dégagée pour ces deux techniques en ce qui concerne l'évolution de la teneur en HAP en fonction du régime moteur, de la température du moteur et du carburant. L'influence des caractéristiques et de la teneur en PAC de ces carburants sur la composition en PAC des particules est encore difficile à appréhender étant donnée leur composition complexe ainsi que les conditions auxquelles ils sont soumis lors de la combustion et pendant le prélèvement.

Bibliographie

- [Chen, 2003] : "First-principles simulations for structures and optical spectra of carbon cluster C₈", Chen, X.-R.; Bai, Y.-L. ; Zhou, X.-L. ; Yang, X.-D., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 380, 330–336
- [Delmas, 1992] : « Use of FTMS Laser Microprobe for the In-Situ Characterization of Nitro-PAHs on Particles », Delmas S., Muller, J. F. ; *Analisis*, **1992**, vol. 20, 165)
- [Greenwood, 1990-a] : "Laser-Induced Molecular Ion Formation and Gas-Phase Ion Formation from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Coals, Coal Products Detected by Fourier Transform Mass Spectrometry", Greenwood, P. F. ; Strachan, M. G. ; Willett, G. D. ; Wilson, M. A. ; *Org. Mass Spectrom.*, **1990**, vol. 25, 353-362
- [Greenwood, 1990-b] ; "Laser Ablation Fourier Transform Mass Spectrometric Investigation of Coals and Model Materials", Greenwood, P. F. ; Strachan, M. G. ; El-Nakat, H. J. ; Willett, G. D. ; Wilson, M. A. ; Attalla, M. L., *Fuel*, **1990**, 69, 257-260
- [Haefliger, 1998] ; "Laser Mass Spectrometric Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Wide Wavelength Range Laser Multiphoton Ionization Spectroscopy", Haefliger, O. P. ; Zenobi, R. ; *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2660-2665
- [Kalberer, 2002] ; "Picogram Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Aerosol Particles by Two-Step Laser Mass Spectrometry", Kalberer, M. ; Morrical, B.D. ; Sax, M. ; Zenobi, R., *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 3492-3497
- [Kinne, 1997] ; Kinne, M. ; Bernhardt, T.M. ; Kaiser, B. ; Rademann, K., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 167/168, 161
- [Kreso, 1998] ; "A Study of the Vapor- and Particle-Phase Sulfur Species in the Heavy-Duty Diesel Engine EGR Cooler", Kreso, A. J., *SAE Paper n° 981423*, **1998**
- [Ludykar, 1999] ; "Cold Start Emissions at +22, -7 and -20°C Ambient Temperatures from a Three-Way Catalyst (TWC) Car : Regulated and Unregulated Components"; Ludykar, D. ; Westerholm, R. ; Almen, J., *Sci. Total Environ.*, **1999**, 235, 65-69
- [Michalak, 1994] ; "C₆₀-assisted Laser Desorption-Ionization Mass Spectrometry", Michalak, L. ; Fisher, K. J. ; Alderdice, D. S. ; Jardine, D. R. ; Willett, G. D., *Org. Mass Spectrom.*, **1994**, 29, 512-515
- [Miguel, 1998] ; "On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles", Miguel, A. H. ; Kirchstetter, T. W. ; Herley, R. A. ; Hering, S. V., *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 450-455
- [Mulawa, 1997] ; "Effect of Ambient Temperature and E-10 Fuel on Primary Exhaust Particulate Matter Emissions from Light-Duty Vehicles", Mulawa, P. A. ; Cadle, S. H. ;

Knapp, K. ; Zweidinger, R. ; Snow, R. ; Lucas, R. ; Goldbach, J., *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31, 1302-1307

[Nass, 1995] ; Nass, K. ; Lenoir, D. ; Kettrup, A., *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1735-1736

[Offenberg, 2002] ; "The Influence of Aerosol Size and Organic Content on Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)" ; Offenberg, J. H. ; Baker, J. E., *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, 1205-1220

[Rhead, 1996] ; "Sources of Naphtalene in Diesel Exhaust Emissions", Rhead, M. M. ; Pemberton, R. D., *Energ. Fuel*, **1996**, 10, 837-843

[Rink, 2003] ; "Mass-selected Resonance-Enhance Multiphoton Ionisation Spectra of Laser-Desorbed Molecules for Environmental Analysis : 16 representative polycyclic aromatic compounds", J. E. Rink, U. Boesl, *Eur. J. Mass Spectrom.*, 9, **2003**, 23-32

[Rodgers, 1998] ; "Resolution, elemental composition, and simultaneous monitoring by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of organosulfur species before and after diesel fuel processing", Rodgers, R. P. ; White, F. M. ; Hendrickson, C. L. ; Marshall, A. G. ; Andersen, K. V., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 4743-4750

[Sillon, 2003] ; « Les lubrifiants pour automobiles pour le bon fonctionnement et la longévité des moteurs », Sillon, B., *L'Actualité Chimique*, **2003**.

[Suro, 2000] ; "Characterization of Chemical Composition and Size of Diesel Exhaust Particulate Matter by LDITOF/MS", Suro, J. ; Chen, Q. ; Kennedy, C. T. A. ; Kelly, P. B., *219th ACS National Meeting*, **2000**, 45, 294-298

Chapitre VI

**Analyse par spectrométrie de masse
de suies formées dans un tube à choc**

Chapitre VI : Analyse par spectrométrie de masse de suies formées dans un tube à choc

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre I, les particules émises par un véhicule sont des systèmes très complexes. Nous avons également pu constater dans le chapitre V qu'il nécessite des précautions méthodologiques pour relier la composition en PAC des particules à celle du carburant. En effet, entre le moment où le carburant est introduit dans la chambre de combustion et celui où les particules sont générées, de nombreuses étapes se sont succédées. Dans la compréhension de ces mécanismes, il est nécessaire d'étudier des cas simples, capables de simuler la formation de ces particules. Dans ces conditions, l'influence de chaque paramètre peut être appréhendée isolément de manière à générer un modèle de formation des particules prenant en compte l'influence des paramètres étudiés, liés à la structure complexe des carburants.

Cette approche est menée par l'équipe du Pr. Paillard au laboratoire de combustion et des systèmes réactifs (LCSR-Université d'Orléans, CNRS). Ces études sur les précurseurs de suies ont été réalisées dans un tube à choc système idéal dont le principe sera décrit succinctement. Une première thèse soutenue en 2001 par Françoise Douce a porté sur l'influence de différents paramètres sur la formation des suies à partir des composés représentatifs des grandes familles chimiques des gazoles. Plus récemment, une thèse a été soutenue par Delphine Ladril en 2003 sur une problématique équivalente concernant les essences.

Dans ce contexte, il a été intéressant de croiser nos compétences pour d'une part produire des particules de suies modèles à partir de différents précurseurs et, d'autre part, les analyser par LDI/MS de manière à apporter une information complémentaire sur les HAP adsorbés. Les premiers travaux de collaboration ont consisté à analyser les suies formées dans un tube à choc à partir de quatre molécules caractéristiques de certaines familles présentes dans les essences. La formation des suies issues de ces molécules ne nécessite pas de modifications du dispositif expérimental (notamment de chauffage). Différentes méthodes de prélèvement ont été évaluées. L'analyse des échantillons a été réalisée par différentes techniques complémentaires, disponibles au laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser. La méthodologie impliquant la formation de complexes à transfert de charge

entre les PAC et des accepteurs d'électron π a également été utilisée au moment de l'analyse LDI/MS mais également dès l'étape de prélèvement.

I FORMATION ET PRELEVEMENT DES SUIES A PARTIR DE QUATRES MOLECULES REPRESENTATIVES DE FAMILLES CHIMIQUES PRESENTES DANS LES ESSENCES

Cette partie de l'étude a été réalisée au LCSR qui poursuit des recherches sur la formation des suies à partir de composés représentatifs des familles des gazoles [Douce, 2001] et des essences [Ladril, 2003]. L'étude de la formation des suies par pyrolyse d'hydrocarbures dans un tube à choc a été reportée dans de nombreuses publications. Frenklach et al. l'ont exploitée notamment avec l'acétylène, l'allène et le 1,3-butadiène pour étudier l'influence de la température, la pression et les concentrations initiales sur la formation de suies [Frenklach, 1983]. Cette approche leur a permis de proposer un modèle, le modèle HACA¹ que nous avons décrit dans le chapitre I.

De manière à mieux comprendre la physique mise en jeu lors de la formation de suies à partir d'un gaz dans un tube à choc, le principe du tube à choc et la description du dispositif expérimental utilisé dans cette étude seront détaillés. Nous mentionnerons les différentes méthodes de prélèvement de particules mises en œuvre en vue de l'analyse des suies par LDI/MS.

I.1 Formation de suies dans un tube à choc à partir d'un précurseur

Différents dispositifs expérimentaux permettent l'étude de la formation des suies à partir d'hydrocarbures (flammes de diffusion, systèmes de combustion avec prémélange, tubes à choc). Pour l'étude de la formation des suies dans les conditions de fonctionnement des moteurs automobiles, la technique du tube à choc est une technique de choix puisqu'elle permet de porter quasi-instantanément un gaz à des températures et pressions voisines de celles rencontrées dans les cylindres des moteurs. Une revue sur le principe du tube à choc et ses applications en études cinétiques a été publiée par Bhaskaran et al. en 2002 [Bhaskaran, 2002].

¹ Hydrogen Abstraction C₂H₂ Addition

I.1.1 Principe du tube à choc

I.1.1.1 Principe d'une expérience

Le tube à choc (Fig. 1) est constitué de deux parties (tube moteur et tube de travail) séparées soit par une simple membrane, soit par un double diaphragme constitué de deux membranes. Dans la partie haute pression (tube moteur), un gaz inerte est introduit, généralement de l'hélium, à la pression P_4 et à la température T_4 . Ce dernier est appelé gaz moteur ou gaz piston. Dans la partie basse pression (tube de travail), le gaz ou mélange à étudier est introduit à une pression P_1 et à une température T_1 .

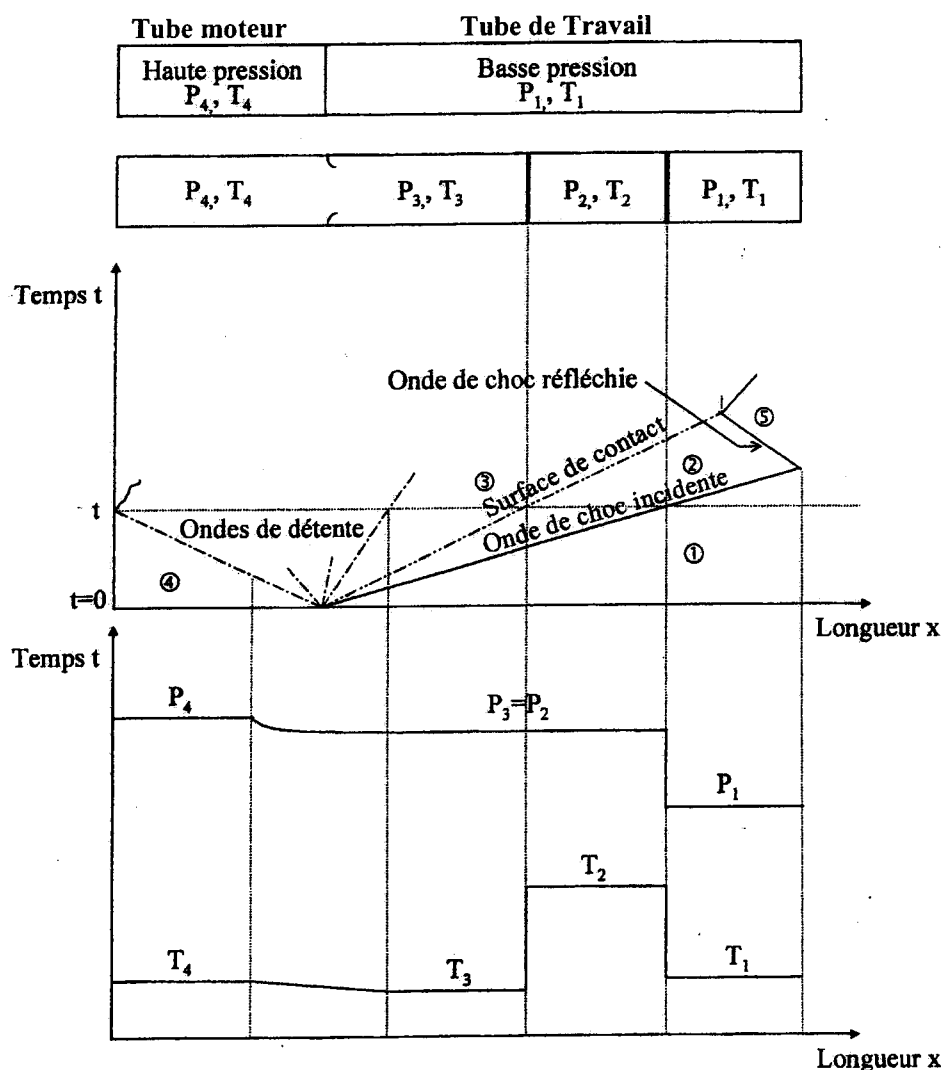


Figure 1 : Schéma de principe du tube à choc

Remarque : Il faut également considérer T_5 et P_5 qui correspondent respectivement à la température et la pression derrière l'onde de choc réfléchie

Une brusque rupture de la membrane ou du double diaphragme conduit à la formation d'une onde de choc plane. Dans le cas d'un double diaphragme, après la rupture successive des deux membranes, le gaz piston, qui se détend brutalement dans la partie basse pression, joue le rôle d'un piston brusquement accéléré. Un paquet d'ondes de compression est ainsi formé et se propage dans le mélange gazeux à étudier. Après un parcours égal à quelques diamètres de tube de travail, toutes les ondes de compression se rejoignent pour former une onde de choc, qui se présente comme une surface de discontinuité en température et pression, séparant les gaz frais des gaz dits "choqués". La pression et la température derrière l'onde de choc incidente sont respectivement P_2 et T_2 (voir Figure 1). Dans le même temps, des ondes de détente se propagent en sens opposé dans le gaz piston et créent un abaissement de la température ($T_3 < T_4$) et une égalisation de la pression ($P_2 = P_3$).

L'onde de choc plane se propage dans le mélange étudié à une vitesse supersonique constante. Le front de choc séparant les gaz frais en aval (état indicé 1) des gaz choqués en amont (état indicé 2) se sépare progressivement de la surface de contact séparant le gaz piston des gaz frais. La surface de contact se propage à une vitesse subsonique. L'onde de choc séparant les gaz dans l'état 1 de ceux dans l'état 2 est appelée onde de choc incidente.

Cette dernière porte les gaz à étudier à une température T_2 et une pression P_2 . A l'extrémité du tube, l'onde choc incidente se réfléchit et se propage dans les gaz préalablement chauffés et comprimés. L'onde choc réfléchie ainsi formée porte les gaz à une température T_5 et une pression P_5 supérieures aux précédentes valeurs T_2 et P_2 . La figure 1 permet d'illustrer les différents phénomènes décrits précédemment.

Les gaz derrière l'onde de choc réfléchie sont considérés comme étant au repos ainsi les températures et pressions atteintes derrière l'onde de choc réfléchie restent relativement constantes tant que l'onde de choc n'a pas rencontré la surface de contact. Ainsi la durée d'observation à température et pression constantes dépend de la longueur du tube, des propriétés thermodynamiques des gaz et de la célérité du choc.

I.1.1.2 Les avantages de la technique

Le tube à choc permet le chauffage adiabatique, homogène et quasi-instantané d'un gaz ou d'un mélange de gaz à étudier, par une onde de choc. Il est donc considéré comme un moyen efficace de production d'ondes, permettant une rapide élévation de température et de

pression. L'élévation de température relative à la formation de l'onde de choc, est trop rapide pour que les molécules puissent diffuser vers la paroi froide du tube. Les effets de transfert d'énergie aux parois sont négligeables durant l'observation limitée à la milliseconde : le réacteur est parfaitement adiabatique et les réactions hétérogènes négligeables.

I.1.1.3 Calcul des paramètres thermodynamiques

Derrière l'onde de choc incidente :

Le calcul des paramètres thermodynamiques derrière une onde de choc incidente repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits :

$$PV=nRT$$

- ✓ les effets de paroi sont négligeables :

- viscosité nulle ;
- conductivité thermique négligeable ;
- pas d'échange de chaleur entre le gaz et le milieu extérieur.

Ce calcul utilise les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. En considérant le coefficient isentropique γ constant (cas d'un gaz monoatomique), et en combinant ces trois équations, on établit la relation d'Hugoniot. Cette relation permet de déterminer les paramètres thermodynamiques derrière l'onde choc incidente (P_2 , T_2 , ρ_2), à partir des conditions initiales (P_1 , T_1 , composition) et de la vitesse de l'onde de choc incidente.

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad \text{Équation 1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2})(\frac{\gamma - 1}{2} M_1^2 + 1)}{\frac{\gamma + 1}{2} M_1^2} \quad \text{Équation 2}$$

γ : Coefficient isentropique, supposé constant ($\gamma = C_p/C_v$)

M_1 : Nombre de Mach de l'onde de choc incidente (qui est en fait celui de l'écoulement des gaz frais dans le repère lié à l'onde).

Derrière l'onde de choc réfléchi :

Lorsque l'onde de choc se réfléchit à l'extrémité du tube, elle se propage dans les gaz préalablement chauffés et comprimés par l'onde de choc incidente. L'onde de choc réfléchi a donc pour effet d'élever à nouveau la température et la pression des gaz. Les paramètres thermodynamiques derrière l'onde de choc réfléchi sont indicés 5. Les rapports P_5/P_1 et T_5/T_1 sont obtenus comme précédemment ce qui revient à exprimer P_2 , T_2 et ρ_2 en fonction de P_1 , T_1 et ρ_1 , on obtient :

$$\frac{P_5}{P_1} = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right] \left[\frac{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \right] \quad \text{Équation 3}$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{2(\gamma - 1)M_1^2 + (3 - \gamma) \left[(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1) \right]}{(\gamma - 1)^2 M_1^2} \quad \text{Équation 4}$$

Les équations (1), (2), (3) et (4) ne sont rigoureusement valables que pour un gaz parfait, à coefficient isentropique γ constant, ce qui n'est le cas que pour un gaz monoatomique, à pression modérée. Le programme utilisé pour calculer les paramètres de choc tient compte de la variation de γ avec la température.

La précision sur T_5 et P_5 dépend de celle sur la mesure de célérité de l'onde de choc. La température T_5 et la pression P_5 sont déterminées respectivement à 0,9 et 2% près.

I.1.2 Description du tube à choc utilisé pour l'étude

Le tube à choc utilisé pour l'étude est schématisé sur la figure 2. Il est en acier inoxydable et possède la particularité de pouvoir être chauffé (130°C), afin d'étudier la formation et la croissance des suies à partir d'hydrocarbures ayant une faible pression de vapeur saturante à température ambiante.

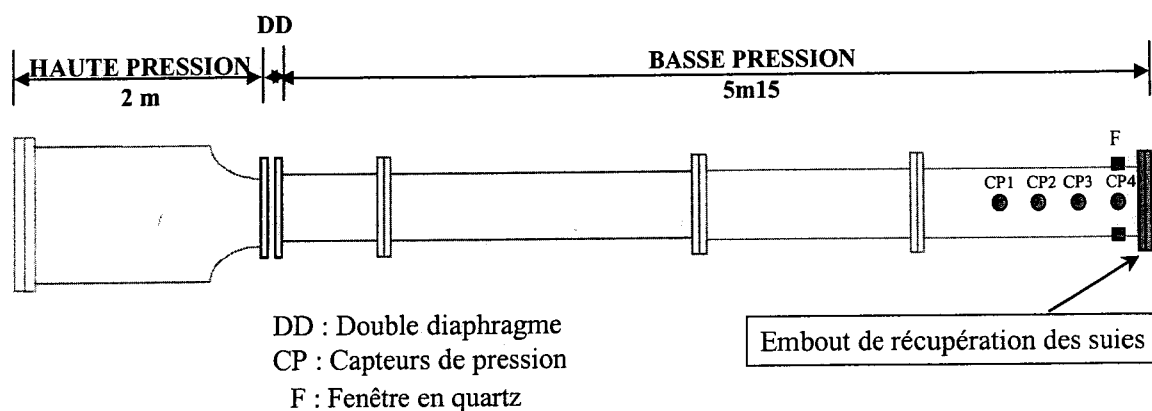


Figure 2 : Schéma du tube à choc

Le temps d'observation, dans ces conditions expérimentales, peut atteindre 3 ms. Il correspond au temps pendant lequel la réponse des différents capteurs de pressions (CP1, CP2, CP3 et CP4) peut être considérée comme linéaire.

La vitesse de l'onde de choc est déterminée à partir des signaux délivrés à partir des 4 capteurs de pression piézo-électriques. Le passage de l'onde de choc devant un capteur se manifeste par un front très rapide de montée en pression. Cette vitesse permet de calculer la température T_5 et la pression P_5 derrière l'onde de choc.

I.1.2.1 La partie haute pression

La longueur de la partie haute pression du tube est de 2 mètres. Elle possède un diamètre intérieur de 114,3 mm. Elle est reliée à une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire.

I.1.2.2 Le double diaphragme

Le tube à choc utilisé dans notre étude possède un double diaphragme constitué de deux membranes en terphane (polytéréphtalate d'éthylène glycol) permettant de mieux contrôler la rupture entre partie haute et basse pression et d'éviter les problèmes mécaniques d'une installation à une membrane nécessitant un système de perforation. L'épaisseur des membranes varie de 12 à 200 μm selon le domaine de pression étudié. Elles sont montées sur support métallique et tendues entre 2 joints toriques viton. Une brusque dépressurisation de l'espace compris entre les deux membranes provoque les ruptures successives des feuilles, conduisant à des séries d'ondes de compression puis à la formation de l'onde de choc plane.

I.1.2.3 La partie basse pression

Cette partie du tube mesure 5,15 mètres de long et possède un diamètre intérieur de 52,5 mm. La paroi interne du tube a été polie de façon à limiter l'adsorption de molécules et d'éviter les perturbations dans l'écoulement derrière l'onde de choc. Elle a également été noircie dans la section de mesure afin d'éviter les réflexions multiples.

A l'extrémité de la partie basse pression du tube, sont placés quatre capteurs de pression piézoélectriques CP1, CP2, CP3 et CP4 permettant de détecter le passage des ondes incidente et réfléchie. Ils affleurent la paroi interne du tube et ne perturbent donc pas le passage de l'onde de choc. Le dernier capteur de pression est situé à 10 mm du fond du tube. Sur la même section sont situées trois fenêtres en quartz, à 90° les unes des autres permettant la mise en place d'un dispositif d'extinction laser.

La partie basse pression est également reliée à une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire.

I.1.3 Informations apportées par les différents diagnostics de pression et de température

Les capteurs de pression permettent de suivre l'évolution de la pression en cours du temps d'expérience jusqu'à environ 3 ms. Ce signal est enregistré et représenté sur la figure 3. Le faisceau d'un laser continu He:Ne traverse la section du tube à choc au niveau du capteur de pression CP4 via les fenêtres de quartz. A la sortie, l'énergie laser est mesurée par une photodiode. La formation des particules provoque l'extinction de ce faisceau laser. Il est donc possible de suivre cette extinction en cours du temps pendant une expérience.

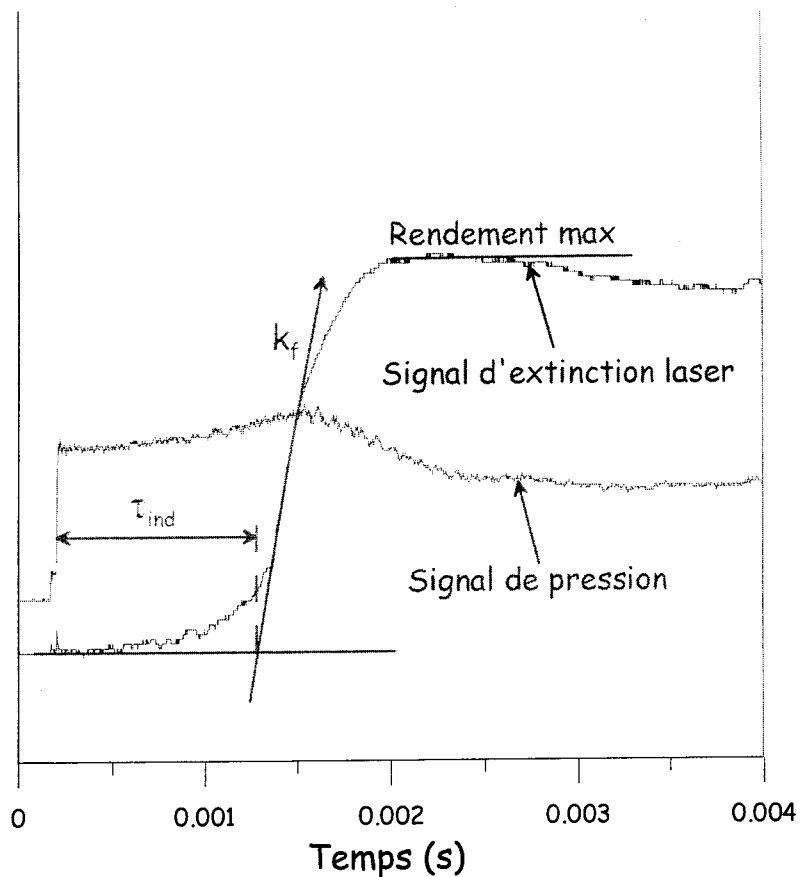


Figure 3 : Evolution typique des signaux du capteur de pression C4 et d'extinction laser en fonction du temps pendant une expérience dans un tube à choc [LADRIL, 2003]

A chaque expérience, il est possible, à partir de ces diagnostics, de calculer certains paramètres caractéristiques. Une information peut-être obtenue sur le temps d'induction des suies appelé délai d'induction (τ_{ind}). Il correspond au temps nécessaire entre le passage de l'onde de choc, marqué par une augmentation soudaine de la pression, et la formation des premières particules de suie, extrapolée au croisement entre la ligne de base et la tangente à la courbe du signal d'extinction laser lors de sa brusque augmentation. La pente de cette tangente (k_f) donne également une information sur la vitesse de croissance des suies. Le rendement de production des suies est calculé par rapport au maximum atteint par le signal d'extinction laser. Il correspond au pourcentage d'atomes de carbone transformés en suies en fin de réaction par rapport au nombre d'atomes de carbone présents au début de la réaction sous forme de carburant.

L'évolution de ces différentes valeurs caractéristiques est étudiée en fonction de différents facteurs. Dans le but de simuler la formation de suies dans un moteur, la nature du carburant, la concentration en atomes de carbone [C_5], la température, la pression, et la proportion d'oxygène par rapport au carburant sont plus particulièrement considérées. Ces

différents facteurs ont été étudiés par F. Douce et D. Ladril sur des composés représentatifs des familles des gazoles [Douce, 2001] et des essences [Ladril, 2003].

I.2 Application à la formation de suies à partir de quatre précurseurs en vue d'une analyse détaillée

La mise en place de techniques de caractérisation de suies a été réalisée sur quelques échantillons. Nous avons choisi d'analyser les suies formées par pyrolyse dans un tube à choc de quatre précurseurs représentatifs de composants des essences (Tableau 1).

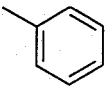
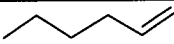
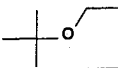

Formule Développée	Hydrocarbure
	Toluène
	1-hexène
	éthyl-tert-butyl éther (ETBE)
	2-méthyl-2-butène (2M2B)

Tableau 1 : Précurseurs de suies étudiés

I.2.1 Conditions expérimentales

Pour chaque précurseur, des conditions expérimentales ont été fixées afin qu'il y ait formation d'un maximum de suies. Ces conditions sont reportées dans le tableau 2. Ainsi, pour chaque précurseur étudié, trois expériences ont été réalisées de manière à tester différentes méthodes d'échantillonnage. D'un point de vue pratique, pour chaque hydrocarbure, les expériences ont été réalisées en préparant un mélange à 2% d'hydrocarbure dans l'argon dans la partie basse pression et en introduisant dans la partie haute pression, 10 bars d'hélium.

Hydrocarbure	Exp n°1	Exp n°2	Exp n°3
Toluène	$P_5 = 1526 \text{ kPa}$ $T_5 = 1926 \text{ K}$ $C_5 = 8,21 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1464 \text{ kPa}$ $T_5 = 1848 \text{ K}$ $C_5 = 8,21 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1495 \text{ kPa}$ $T_5 = 1907 \text{ K}$ $C_5 = 8,12 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$
1-hexène	$P_5 = 1500 \text{ kPa}$ $T_5 = 1832 \text{ K}$ $C_5 = 7,27 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1513 \text{ kPa}$ $T_5 = 1873 \text{ K}$ $C_5 = 7,17 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1526 \text{ kPa}$ $T_5 = 1926 \text{ K}$ $C_5 = 8,21 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$
ETBE	$P_5 = 1526 \text{ kPa}$ $T_5 = 1781 \text{ K}$ $C_5 = 7,61 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1454 \text{ kPa}$ $T_5 = 1920 \text{ K}$ $C_5 = 6,73 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1526 \text{ kPa}$ $T_5 = 1926 \text{ K}$ $C_5 = 8,21 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$
2M2B	$P_5 = 1471 \text{ kPa}$ $T_5 = 1908 \text{ K}$ $C_5 = 5,58 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1425 \text{ kPa}$ $T_5 = 1908 \text{ K}$ $C_5 = 5,58 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$P_5 = 1407 \text{ kPa}$ $T_5 = 1859 \text{ K}$ $C_5 = 5,48 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$

Tableau 2 : Conditions expérimentales pour les différents échantillons de suies formés dans un tube à choc

I.2.2 Prélèvement des suies

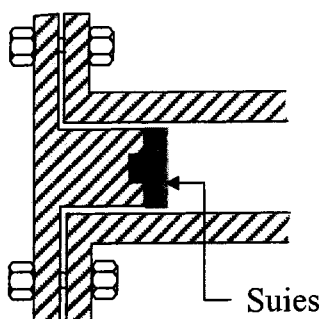


Figure 4 : Schéma de l'extrémité démontable du tube à choc de la partie basse pression

Après chaque expérience, un vide primaire permet l'extraction des espèces résiduelles en phase gazeuse dans le tube à choc alors que les particules de suies restent collées aux parois. Le vide est ensuite cassé de manière à démonter l'extrémité de la partie basse pression amovible (Fig. 2). L'embout de cette pièce, représenté en rose sur la figure 4 en contact avec le mélange réactif lors de la propagation de l'onde de choc est chargé de particules de suies. Cet embout peut également se désolidariser de la partie amovible de manière à prélever les suies. Différentes méthodes de prélèvement des suies ont été mises en place. Nous allons en détailler trois :

Méthode de prélèvement n°1 (exp.n°1)

Sachant que le support sur lequel les particules diesel sont prélevées n'apportent aucune interférence lors des analyse de particules par LDI/MS, nous avons choisi de prélever les suies présentes sur l'embout du tube à choc par contact avec un demi-filtre en fibres de verre téflonnées (cf. Chap. 4). Ce demi-filtre est ensuite placé dans une boîte de Pétri. Nous avons constaté que dans ce cas, le demi-filtre est chargé de manière inhomogène et qu'une faible quantité de suies est récupérée.

Méthode de prélèvement n°2 (exp. n°2)

Le but de cette méthode de prélèvement est de récupérer les suies dans un solvant. Ce mode d'échantillonnage a déjà été utilisé au LCSR dans le but d'analyser les suies par microscopie électronique à transmission (MET) (Fig. 5). Il consiste à plonger l'embout chargé de particules de suie dans une solution d'éthanol anhydre. Le transfert des particules de suies de l'embout vers l'éthanol est assisté par sonication.

Une partie de la solution « éthanol anhydre + suies » est placée dans un tube à essai en vue d'analyses par microscopie électronique à transmission (MET). Quelques microlitres de cette solution sont également déposés sur un filtre Téflon en vue d'une analyse par LDI/MS.

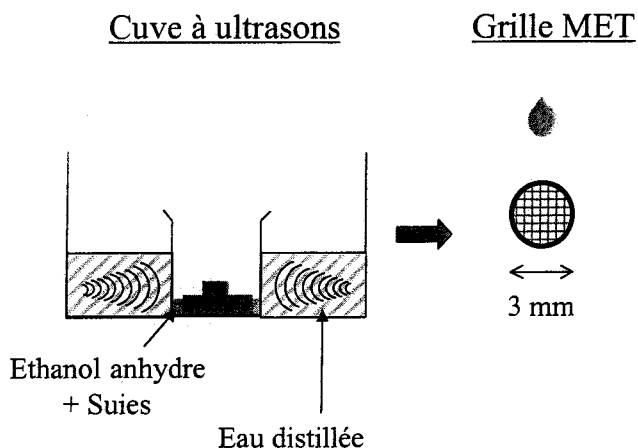


Figure 5 : Méthode d'échantillonnage des suies formées en tube à choc en fin de réaction

Ces filtres sont ensuite placés dans des boîtes de Pétri. Il a été observé pour certains échantillons, la formation d'un film fin autour de particules de suies. Nous avons également

observé la formation de ce film lorsque nous avons tenté de récupérer des particules de moteur dans un solvant polaire comme l'eau.

Méthode de prélèvement n°3 (exp. n°3)

Cette méthode de prélèvement est une extension de la première méthode. Les suies sont récupérées par contact entre l'embout et un demi filtre Téflon qui lui-même est séparé en deux parties équivalentes. Sur l'une, on dépose une solution de TCNQ à 10^{-3} mol.L⁻¹. Sur l'autre, on réalise le même type de dépôt avec une solution de TNF à 10^{-3} mol.L⁻¹. Les échantillons ainsi obtenus sont placés dans une boîte de Pétri. Deux remarques doivent être faites. En premier lieu, comme pour la méthode de prélèvement n°1, une distribution inhomogène de suies est observée et une faible quantité de suies est récupérée. D'autre part, nous avons observé après dépôt de TNF ou de TCNQ l'apparition de traînées orange-marron relatives à la formation de complexes à transfert de charge.

Nous avons également tenté de récupérer des suies formées dans le tube à choc en introduisant un film de 125 μ m d'épaisseur en Terphane sur la paroi du tube à choc. Ce film étant trop fin a été éjecté par l'onde de choc. En augmentant l'épaisseur de ce film, des problèmes de fuites sont apparus. Par conséquent, ce mode de prélèvement a été abandonné.

I.3 Résultats et conclusion

La description du fonctionnement du tube à choc nous a permis de nous initier à la physique impliquée. Ce réacteur utilisé pour l'étude de la formation de particules de suie est équipé de différents dispositifs de mesure qui permettent de déterminer certains paramètres tels que le rendement de production de suies, le temps caractéristique d'induction et la vitesse de croissance des suies. L'étude de quatre précurseurs différents, le toluène, le 1-hexène, l'ETBE, et le 2M2B dans des conditions expérimentales similaires, nous a permis d'observer des comportements différents quant à la formation de particules pour ces précurseurs [Ladril, 2003].

En effet, dans le cas de l'ETBE, une faible quantité de suies est récupérée en comparaison des expériences effectuées avec les autres précurseurs. A l'inverse, dans le cas du toluène, la production de suie a été beaucoup la plus importante. Ces constatations sont

cohérentes avec la composition et la structure de chaque précurseur. En particulier, la diminution de rendement de formation des suies observée pour l'ETBE par rapport aux autres hydrocarbures s'explique par la présence d'un atome d'oxygène dans la molécule. Les processus d'oxydation entrent alors en compétition avec les processus de formation des suies par pyrolyse. Le toluène possédant une structure aromatique nécessite moins d'étapes que les autres hydrocarbures étudiés pour conduire à la formation de particules de suies. Cet aspect cinétique s'accompagne d'une augmentation de la quantité de particules de suies émises.

Jusqu'à présent, en terme de caractérisation des particules formées, les analyses étaient limitées à l'étude de leur morphologie (distance inter-plans) et de leur taille par la technique MET. Pour compléter cette approche, nous avons tenté d'apporter des informations complémentaires sur la composition chimique des particules, notamment sur les composés adsorbés. Ceux-ci pourraient en effet donner des renseignements sur les intermédiaires et/ou sur produits de réaction mis en jeu lors de la formation de particules de suies.

II ANALYSES DES SUIES FORMÉES DANS UN TUBE A CHOC

Différentes techniques analytiques ont été utilisées de manière à apporter des éléments complémentaires tant en terme de prélèvement qu'en terme de caractérisation.

Nous allons donc dans cette partie décrire brièvement ces techniques et les informations que l'on peut obtenir. Celles-ci seront interprétées à l'échelle des échantillons étudiés puis recentrées dans le contexte général de cette étude.

II.1 Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, est une technique qui permet d'identifier les composants d'un mélange complexe en phase gazeuse ou liquide en les séparant en fonction de leur point d'ébullition et leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne. Dans notre cas, cette technique va nous permettre de contrôler la viabilité du mode de prélèvement n°2 en vérifiant que l'éthanol dans lequel les suies ont été prélevée ne conduit pas à une solubilisation partielle des PAC. D'autre part, un dispositif d'introduction par désorption thermique de composés à l'état solide (Chromatoprobe) a été couplé à la GC/MS. L'utilisation de ce dispositif a nécessité le prélèvement de suies dans un flacon. Ceci

n'a pu être réalisé que sur les suies issues du toluène pour lesquelles le rendement de formation est le plus important.

Les analyses ont été conduites sur un chromatographe (Varian CP 3800) couplé à un spectromètre de masse de type piège à ions (Varian Saturn 2000). Nous avons travaillé suivant deux modes d'ionisation : l'ionisation par impact électronique à 70 eV et l'ionisation chimique en présence d'un gaz réactif (Acétonitrile, $\text{Affinité}_{\text{protonique}} = 798,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Afin de mettre en place les paramètres d'analyse, 1 μL d'une solution contenant 16 HAP standard référencés par Environmental Protection Agency (ANNEXE 1) en concentrations variables de 10 à 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Supelco EPA 610 PAH Mix) a été injecté puis analysé en impact électronique (Fig. 6). Une rampe de température classique a été appliquée de manière à identifier les différents HAP présents en solution. Les chromatogrammes présentés correspondent au courant ionique total mesuré dans le piège ionique. La masse de l'ion moléculaire (M^+) observé est indiquée pour chaque pic chromatographique.

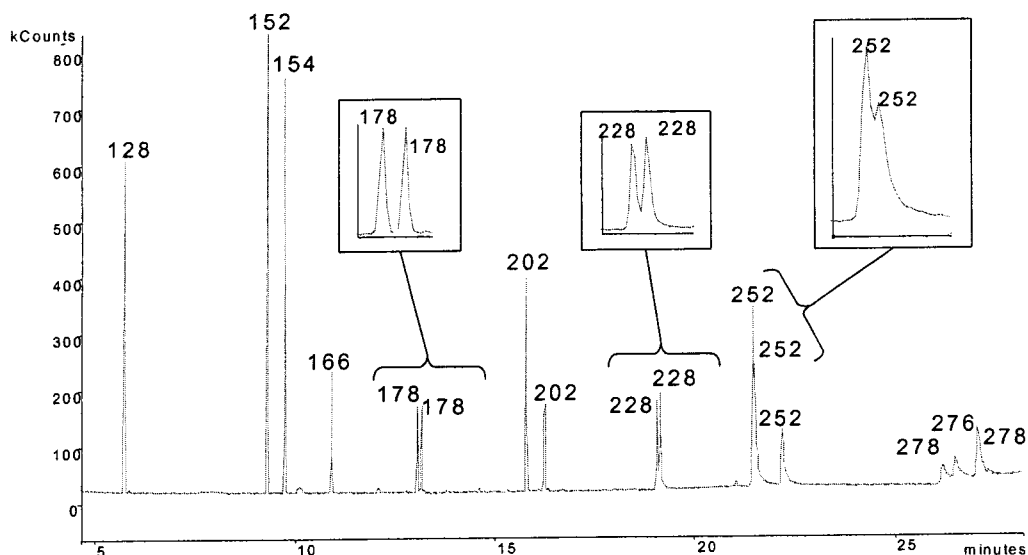


Figure 6 : Chromatogramme de la solution contenant les 16 HAP standards (EI)

L'ionisation chimique a également été testée sur le même mélange de HAP. Dans ce cas, un chromatogramme similaire est observé mais les spectres de masse correspondant sont différents puisque le pic majoritaire détecté n'est plus l'ion moléculaire M^+ mais les ions $[M+H]^+$ et/ou $[M+CH_2CN]^+$.

II.1.1 Etude par GC/MS des solutions de récupération de suies (exp. n°2)

Les solutions d'éthanol contenant les suies ont été récupérées après filtration sur un filtre en PTFE (Nalgène, 0,45 μm). Elles ont ensuite été analysées en GC/MS, afin de déterminer si une fraction des HAP adsorbés sur les suies avait été solubilisée dans l'éthanol.

Les quatre fractions solubles ont été étudiées à la fois en impact électronique (IE) (Fig. 7) et en ionisation chimique.

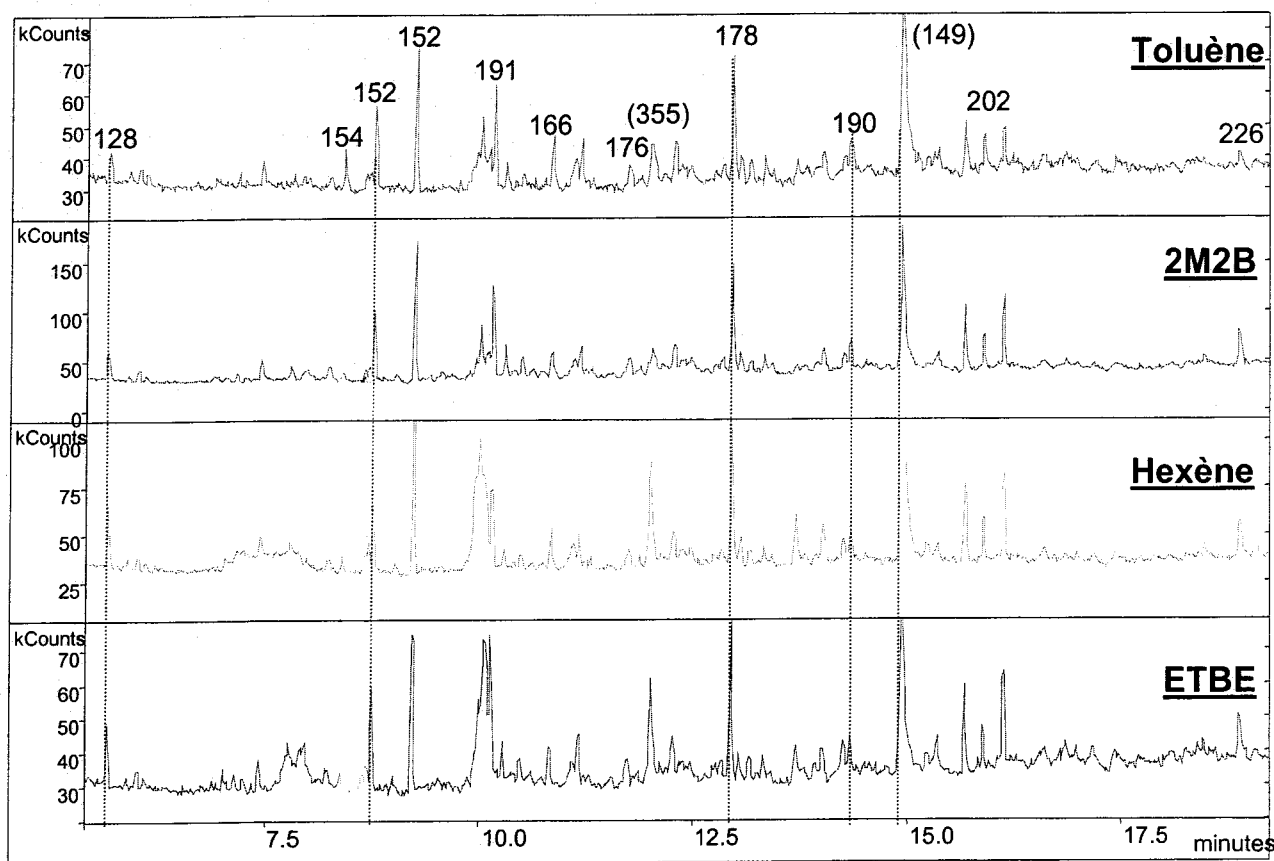


Figure 7 : Chromatogrammes obtenus en EI pour les différentes suies formées par ondes de choc. La masse de l'ion moléculaire (M^+) observé est indiquée pour certains pics chromatographiques.

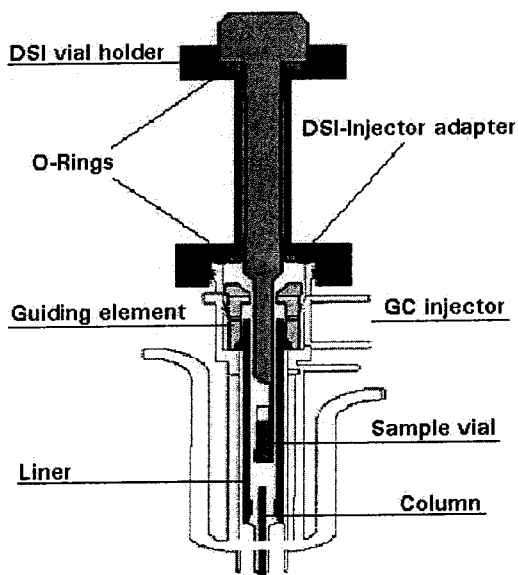
L'analyse GC/MS des solutions d'éthanol ayant contenu les différents types de suies conduit à des résultats similaires. Différents PAC de basses masses ont pu être identifiés : naphthalène (m/z 128), biphenyl ou acénaphène (m/z 154), biphenylène ou acénaphtylène (m/z 152), phénalène ou fluorène (m/z 166), anthracène ou phenanthrène (m/z 178), pyrène (m/z 202).

Cependant, aucune interprétation quantitative comparative n'a pu être effectuée puisque d'une part, la quantité d'éthanol pour récupérer les suies n'était pas identique pour

tous les échantillons et d'autre part, chaque précurseur a un rendement de formation de suies différent.

Cette méthode de prélèvement des suies conduit donc à une solubilisation partielle des PAC dans l'éthanol. Par conséquent, elle ne permet a priori pas une analyse détaillée de la composition chimique des espèces adsorbées. Cependant, des expériences quantitatives sont nécessaires pour évaluer la proportion de PAC solubilisés dans l'éthanol et ainsi définir dans quelles mesures cette solubilisation peut être négligée. Dans le cas d'une solubilisation non-négligeable, il serait utile de choisir un solvant de récupération dans lequel les PAC se solubiliseraient plus difficilement.

II.1.2 Analyse par désorption thermique (Chromatoprobe) couplée à la GC/MS



La chromatoprobe est un dispositif d'introduction d'espèces solides dans l'insert de l'injecteur GC (type 1079) (Fig. 8).

On procède à une désorption thermique des espèces présentes en phase solide (suies) par élévation de la température de l'injecteur.

Lors de la mise en place du porte échantillon, la température de l'injecteur est basse (60°C). Après stabilisation, on impose une rampe de température à 200°C/min jusqu'à 350°C. Puis, l'injecteur est refroidi pour stopper le processus de désorption.

Figure 8 : Schéma de la Chromatoprobe

En début d'analyse, le four est à 40°C pendant 6,25 min, pour condenser les molécules désorbées en tête de colonne et éviter un étalement trop important des pics, puis une rampe de température est appliquée au four à 5°C/min jusqu'à 280°C (Fig. 9). Un palier est maintenu à cette température pendant 5 min en fin de programmation. L'analyse dure environ une heure.

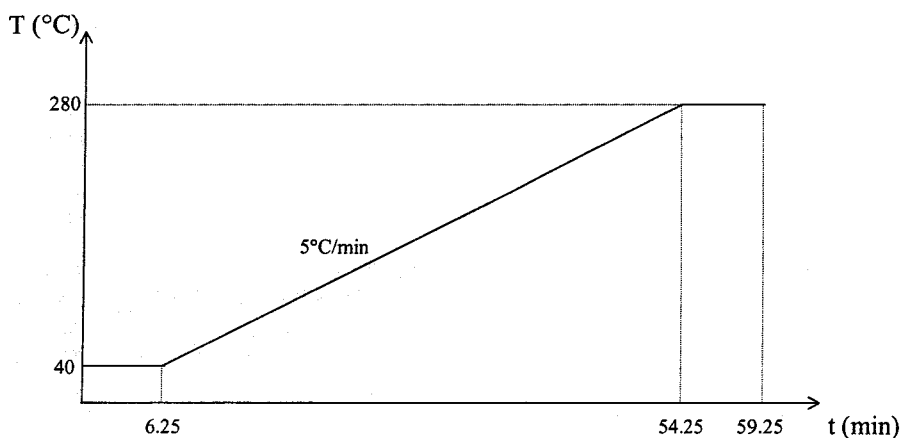


Figure 9 : Evolution de la température du four chromatographique en fonction du temps d'analyse

Le toluène a un rendement de formation de suies suffisamment important pour que l'on puisse prélever les suies directement dans un flacon, à la différence des suies produites à partir des 3 autres précurseurs étudiés. C'est donc celui-ci qui a permis de tester les potentialités du dispositif Chromatoprobe à l'étude de suies.

Différents essais ont été réalisés au niveau de l'injection. La diminution de la quantité injectée et un split élevé, ont permis d'optimiser la séparation chromatographique. Une intensité importante des pics chromatographiques est obtenue pour des quantités de suies ne dépassant pas 25 μg (Fig. 10).

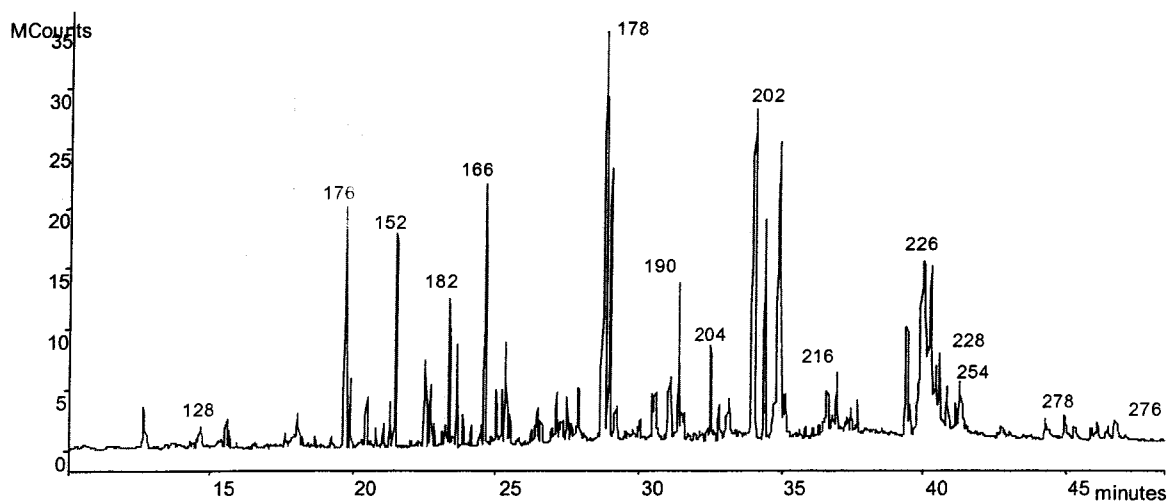


Figure 10 : Chromatogramme obtenu par désorption thermique de 80 μg de suies issues du toluène. La masse de l'ion moléculaire (M^{*+}) observé est indiquée pour certains pics de rétention.

Afin de ne pas surcharger le chromatogramme, tous les pics de rétention n'ont pas été annotés. Les espèces suivantes ont été identifiées : naphthalène (m/z 128), heptylbenzène (m/z 176), biphényl ou acénaphène (m/z 154), biphénylène ou acénaphtylène (m/z 152), diméthylnaphthalène, diphénylméthane (m/z 168), dibenzyl (m/z 182), phénalène ou fluorène

(m/z 166), diméthylbiphényle (m/z 182), anthracène ou phenanthrène (m/z 178), méthylfluorène (m/z 180), phénylnaphtalène (m/z 204), pyrène (m/z 202), méthylpyrène (m/z 216), triphénylène ou benzanthracène ou chrysène (m/z 228), méthylbenzophénanthrène, benzylfluorène, phénylfluorène, benzo[ghi]fluoranthène (m/z 226), benzopyrène ou pérylène ou benzo[e]fluoranthène ou benzo[a]pyrène (m/z 252), benzo[ghi]pérylène (m/z 276), benzotriphénylène ou pentacène (m/z 278).

La technique de désorption thermique directement dans l'injecteur du chromatographe (Chromatoprobe) constitue donc une méthode efficace d'analyse directe de composés en phase solide sans avoir recours à des procédures d'extraction, concentration et purification. La désorption thermique permet d'observer les espèces présentes sur les suies mais avec une sensibilité très importante (moins de 25 µg de suies) sur une gamme de composés aux masses comprise entre 128 et 278 Da. L'intérêt de cette technique, outre sa sensibilité, est la durée de préparation de l'échantillon quasi nulle. Dans le but de compléter ces premiers résultats obtenus sur les suies du toluène, ces analyses pourront être élargies à l'étude des autres précurseurs de suies étant données les faibles quantités d'échantillons nécessaires à cette technique.

II.2 Analyse des suies issues des quatre précurseurs par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse

II.2.1 Techniques expérimentales

Les suies échantillonnées suivant les méthodes 1 et 3 ont été analysées par désorption/ionisation laser couplée à un spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier. Cette technique a été décrite et appliquée à l'analyse de PAC sur des particules moteur réelles dans les chapitres précédents. Dans ce cas, l'analyse à faible irradiance et à courte longueur d'onde (222 nm) semble être les meilleures conditions pour obtenir des informations sur les PAC adsorbés. Nous avons donc étudié les différents échantillons de suies par cette technique et dans des conditions proches de celles utilisées lors de l'étude des particules diesel.

De manière à comparer nos résultats, nous avons également conduit des analyses sur les échantillons de suie par LDI/MS sur un analyseur de masse à temps de vol (MALDI-TOF). Cependant, le laser qui équipe cet instrument est un laser à azote qui émet à 337 nm ($E_v=3,68$ eV). A cette longueur d'onde et faible irradiance, les HAP étudiés absorbent peu et

sont ionisés par l'absorption d'au moins trois photons. Par contre, comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents, ils sont sélectivement ionisés par absorption biphotonique à plus faible longueur d'onde (222 nm où $E_v=5,59$ eV / 266 nm où $E_v=4,66$ eV) [Rink, 2003]. Pour étudier les espèces adsorbées sur les particules de suies, il a donc été nécessaire de modifier la configuration du spectromètre de masse à temps de vol de manière à pouvoir coupler un laser Nd:YAG (quadruplé en fréquence à 266 nm) à la place du laser à azote (ANNEXE B) [Frache, 2003].

II.2.2 Résultats

II.2.2.1 Analyses par LDI/FTICRMS à 222 nm

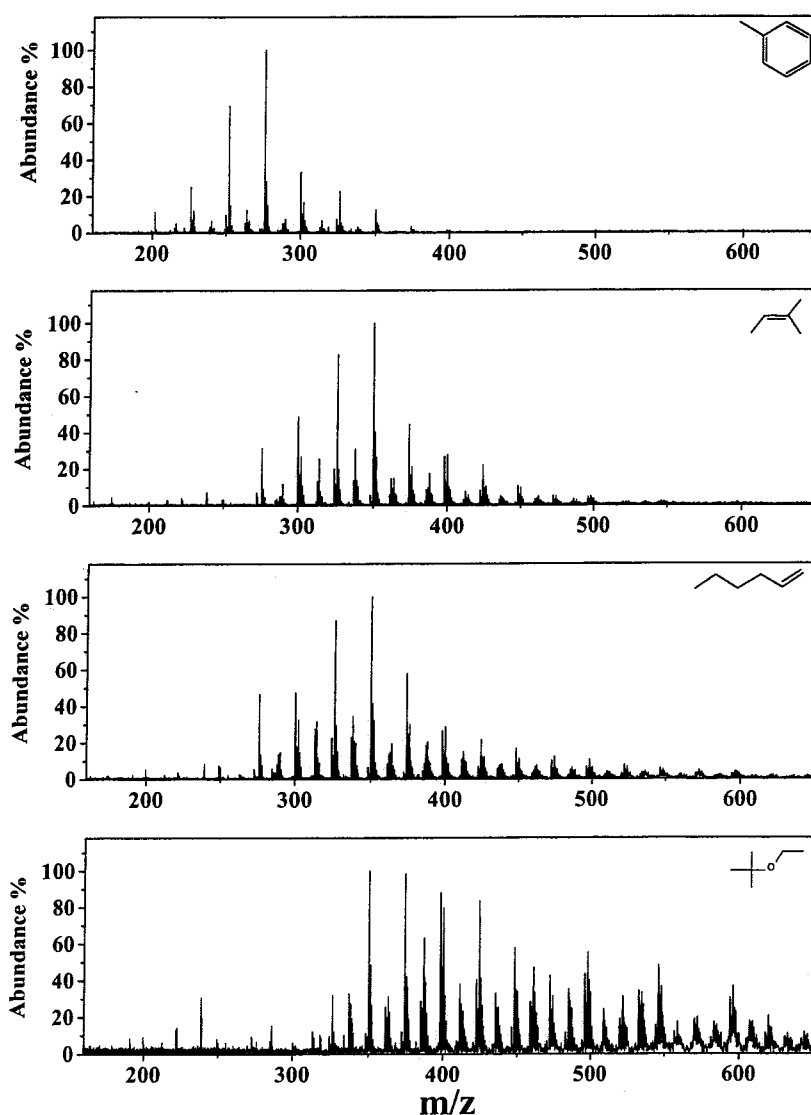


Figure 11 : Spectre LDI-FTICRMS des suies pour les 4 types de précurseurs

Les spectres de masse des suies sur filtres réalisés à une irradiance proche de 5.10^6 $W.cm^{-2}$ sont dominés par des pics de masses relatifs à des ions moléculaires positifs de PAC. Ces spectres calibrés en basses masses présentent un décalage en masse pour les hauts rapports m/z . Ils montrent cependant des empreintes différentes selon les précurseurs considérés (Fig. 11). En effet, pour le 1-hexène et l'ETBE, les espèces relatives à des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont détectées à des rapports $m/z > 300$ alors que pour le 2-méthyl-2-butène (2M2B) et le toluène, les PAC sont détectés à des masses plus faibles comprises entre 202 et 448.

Le dépôt de complexant à transfert de charge directement sur les suies a permis de détecter des PAC de plus faible masses. Cependant, la répartition inhomogène des suies sur les filtres a conduit à des dépôts de complexant non-homogènes. Ce dépôt affectant la reproductibilité des spectres, l'analyse en présence de complexes à transfert de charge a été abandonnée sur ce type de prélèvement. Il pourra être appliqué lorsque les échantillons présenteront une répartition homogène de particules de suies.

II.2.2.2 Analyses par LDI/TOFMS à 266 nm

Les quatre types de suies, collectées suivant la méthode n°1 ont été analysés à 266nm, à faible irradiance ($5.10^6 W/cm^2$). Le même type de spectre a été obtenu pour les quatre type de suies, tel qu'il est illustré pour les suies issues du 1-hexène sur la figure 12.

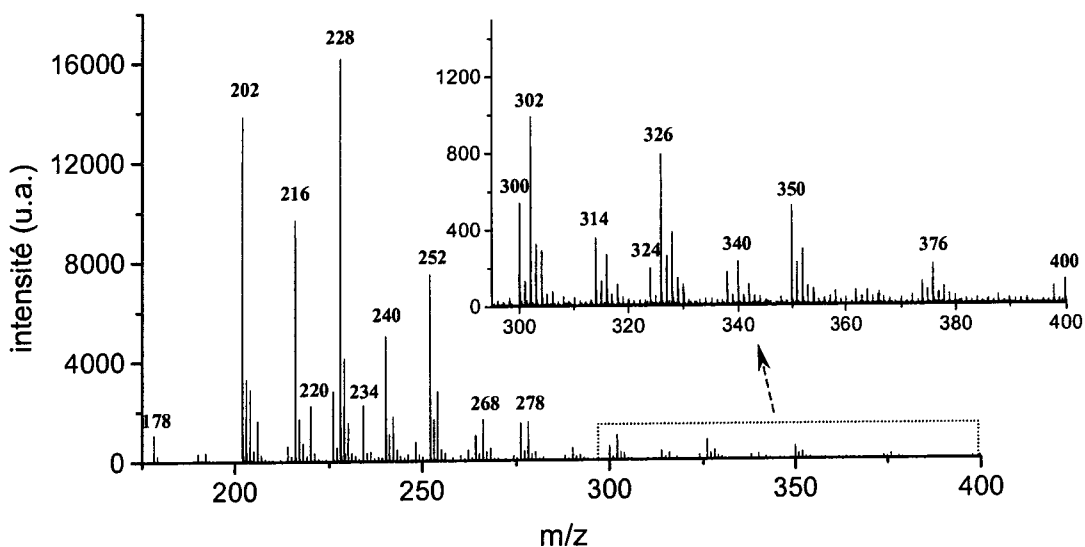


Figure 12 : Spectre de masse LDI/ToFMS à 266 nm et à $I \approx 5.10^6 W/cm^2$ de suies issues du 1-hexène

Les différentes espèces détectées sont majoritairement les PAC de rapport m/z compris entre 178 et 278. Seules des variations dans la distribution relative de ces PAC ont pu être mises en évidence pour les quatre types de précurseurs.

II.2.3 Discussion

Il apparaît nettement une influence de l'analyseur en masse sur l'obtention de l'empreinte spectrale des quatre échantillons de suies. Globalement, les PAC de haut rapport m/z sont favorisés en LDI/FTICRMS à 222 nm alors que les analyses menées à 266 nm en LDI/ToFMS conduisent à la détection de PAC de plus bas poids moléculaire. D'autres part, alors que des différences très significatives entre les empreintes spectrales LDI/FTICRMS sont obtenues pour les quatre types de suies, peu de différences apparaissent en LDI/ToFMS.

Ces différences ne peuvent pas être mises en relation avec l'influence de la longueur d'onde puisque les PAC s'ionisent aisément à 266 ou 222 nm. Le fait que les basses masses soient faiblement détectées en FTICRMS pourrait provenir en partie du vide résiduel qui est plus faible de pratiquement un ordre de grandeur (7.10^{-8} mbar) que dans la partie source du ToF (7.10^{-8} mbar). Cependant, les différences observées entre les quatre échantillons portent sur les PAC de hautes masses qui présentent une pression de vapeur inférieure à la pression résiduelle dans la chambre du spectromètre. Par conséquent, l'effet de sublimation des espèces de basses masses n'explique pas les différences de comportement observées en LDI/FTICRMS et LDI/ToFMS.

Nous avons alors supposé que le contrôle de l'irradiance n'était pas optimal lors des manipulations sur la FTICRMS. L'irradiance aurait été plus importante que celle mesurée ce qui aurait eu pour effet de provoquer des fragmentations et des recombinaisons de PAC ainsi que l'ablation du corps carboné des particules. Après réoptimisation du système de mesure de l'irradiance, des résultats similaires aux précédents ont été observés. D'autre part, aucune espèce relative à des PAC n'a été détectée par analyse d'un graphite pur dans ces mêmes conditions. C'est à dire qu'aucun PAC ne peut-être formé par ablation de matière carbonée dans nos conditions d'analyse.

Par contre, une caractéristique directement liée à la séquence de manipulation des ions différencie ces deux techniques. Sur le ToF, avec le retard à l'extraction, les ions sont extraits de la zone source 200 ns après formation par irradiation laser, alors que sur la FTICRMS, un délai est nécessaire entre la formation des ions et leur excitation dans la cellule. Ce délai est voisin de la milliseconde dans les conditions usuelles de manipulation. Pendant cette période,

différentes réactions peuvent avoir lieu. En particulier, étant donné le nombre d'espèces neutres par rapport au nombre d'ions formés lors de l'irradiation laser, des réactions ions-molécules peuvent se produire. Nous avons étudié l'influence de ce délai sur les intensités relatives des ions $M^{+\bullet}$ de PAC détectés sur des particules de suies issues du toluène (Fig. 13). Le délai minimum étant incompressible, nous avons commencé cette étude avec le plus faible délai possible (0,2 ms) qui reste encore 1000 fois supérieur au délai d'extraction des ions de la partie source du spectromètre de masse à temps de vol.

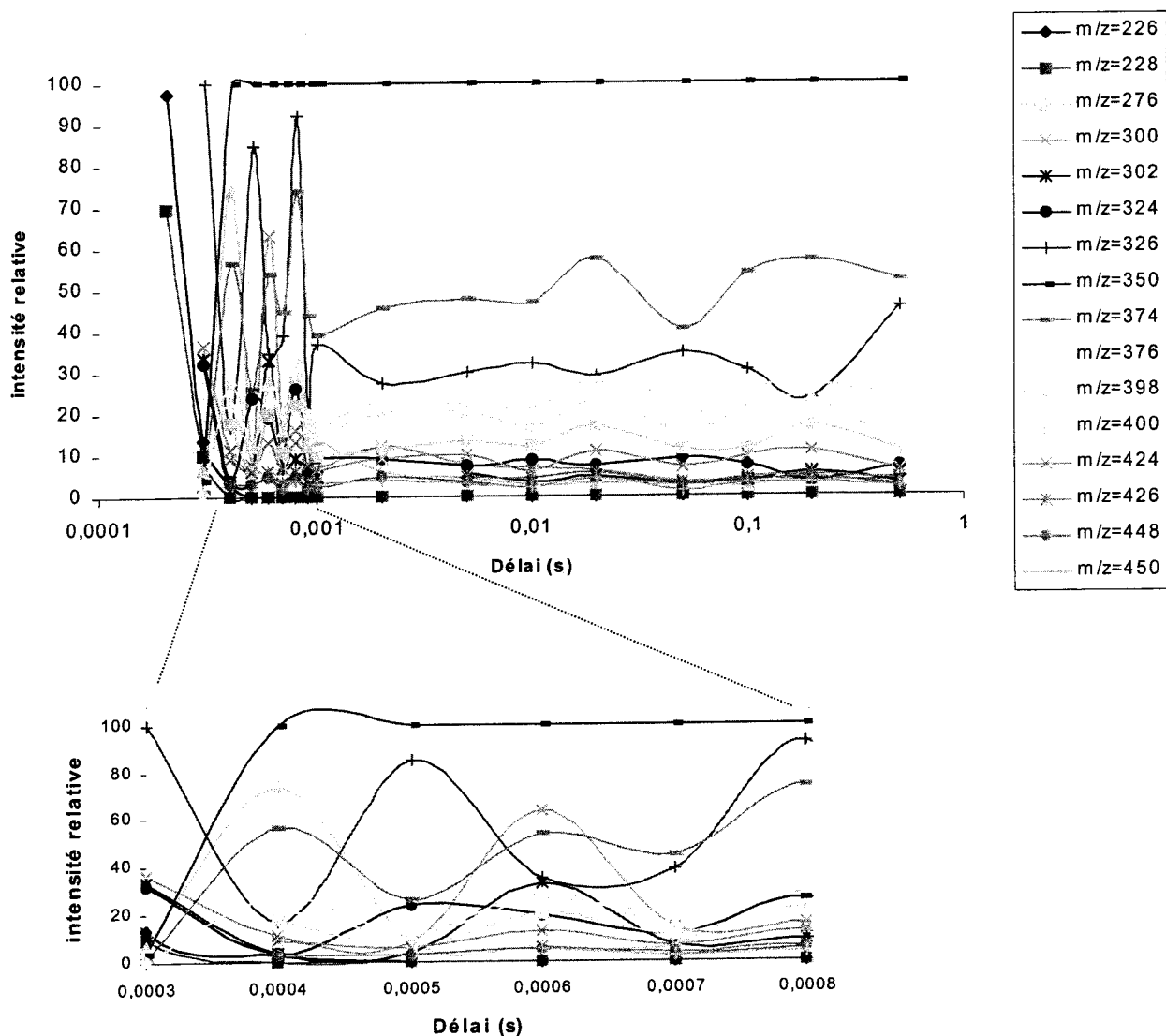


Figure 13 : évolution des espèces détectées sur des suies issues du toluène en fonction du délai d'ionisation

On distingue trois zones sur ce schéma qui correspondent à trois régimes de réaction en phase gazeuse. A un délai minimum, proche de 0,2 ms, on détecte les PAC de basses masses qui sont issus directement de processus de désorption/ionisation à la longueur d'onde

222 nm. Ces espèces tendent à devenir minoritaires lorsque ce délai augmente de quelques dixièmes de millisecondes. Cette évolution s'accompagne de l'apparition de PAC de masses élevées avec des distributions très fluctuantes jusqu'à un délai de l'ordre de 1 ms (cf. insert Fig. 13). Ces observations indiquent que dans cet intervalle de temps, de nombreuses réactions ions-molécules ont lieu. Elles ont pour effet de favoriser l'ionisation des composés de haute masse. Ceci peut se comprendre assez aisément d'un point de vue thermodynamique. Lorsque les PAC ionisés de basse masse, qui possèdent une énergie d'ionisation de l'ordre de 7,5 eV entrent en collision avec le nuage gazeux constitué en majorité d'espèces neutres, des collisions efficaces conduisent à l'ionisation des PAC de plus haute masse qui possèdent des énergies d'ionisation plus faibles. Dans ce cas, on peut considérer que les premiers PAC ionisés jouent le rôle de sonde des PAC de plus haute masse désorbés et présents dans le nuage gazeux. Nous observons en effet que ces PAC de hautes masses sont détectés par LDI/TOF mais à des intensités très faibles comparées à celles des PAC de basses masses (cf. insert dans la figure 12).

En augmentant ce délai, l'évolution des intensités relatives des PAC détectés reste à peu près constante. Un régime de stabilité est donc atteint. C'est dans ce régime que nous avons travaillé de manière à conserver une empreinte spectrale reproductible.

Ces expériences sur l'évolution des signaux de PAC en fonction du délai semble donner une explication acceptable aux différences observées entre les techniques LDI/ToFMS et LDI/FTICRMS. D'après ces considérations, il est possible d'interpréter les spectres FTICRMS obtenus sur les échantillons de suies formées dans un tube à choc à partir des quatre précurseurs. Les suies issues du toluène et du 2M2B posséderaient une distribution en PAC adsorbés moins étendue vers les hautes masses que les suies issues de l'ETBE et du 1-hexène. Plus la nature aromatique du précurseur est importante, moins la distribution en PAC adsorbés est étendue vers les hautes masses.

III CONCLUSION

Les suies étudiées ont été formées dans un tube à choc à partir de quatre hydrocarbures (1-hexène, ETBE, 2M2B et toluène) à des pressions et températures équivalentes, sans présence d'oxygène (hormis la présence d'un atome d'oxygène dans la molécule d'ETBE) et à des concentrations en atome de carbone sensiblement équivalentes. Pour caractériser ces particules de suies, différentes techniques ont été associées.

Par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de ces échantillons de suies récupérés sur des filtres de fibres de verre téflonnées, nous avons pu observer que la distribution en PAC adsorbée est plus ou moins étendue en haute masse suivant le type de précurseur considéré. En particulier, pour des précurseurs possédant une structure aromatique (toluène) ou s'en approchant (2M2B), la distribution en PAC adsorbés est moins développée vers les hautes masses que pour les précurseurs nécessitant plus d'étapes pour former un premier noyau aromatique (1-hexène, ETBE).

Ces observations peuvent être corrélées aux résultats obtenus en tube à choc [Ladril, 2003]. En effet, les rendements les plus faibles et les délais les plus longs ont été observés pour les suies issues de l'ETBE et le 1-hexène. La quantité de carbone permettant la formation des suies est donc faible pour ces hydrocarbures. Ainsi, la quantité de carbone responsable de la formation de PAC lourds est importante. En revanche, pour le 2M2B et le toluène, les rendements en suies obtenus sont élevés et les délais sont courts. Une faible quantité de carbone entraîne la formation de PAC, ce qui peut expliquer le faible nombre de pics observés. D'autre part, l'étude par FT-LMMS de PAC adsorbés sur des particules de suies produites par combustion de bois dans une usine d'incinération a permis de constater que l'augmentation du temps de réaction conduit à la formation de PAC de plus hautes masses [Zimmermann, 2000].

En parallèle à ces études, la détermination des diamètres moyens des quatres types de suies récupérées dans l'éthanol a été réalisée par microscopie électronique à transmission au centre de recherche de Solaize de la société TOTAL (CReS). Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

ETBE

 $T_5 = 1907 \text{ K}$; $P_5 = 1484 \text{ kPa}$

Fonction statistique	Diamètre circulaire
Unité de base	nm
Moyenne	30,56
Minimum	18,94
Maximum	43,72
Ecart-type	4,44
Nombre	188

1-Hexène

 $T_5 = 1818 \text{ K}$; $P_5 = 1360 \text{ kPa}$

Fonction statistique	Diamètre circulaire
Unité de base	nm
Moyenne	30,23
Minimum	18,83
Maximum	45,81
Ecart-type	4,62
Nombre	328

2-Méthyl-2-Butène

 $T_5 = 1859 \text{ K}$; $P_5 = 1407 \text{ kPa}$

Fonction statistique	Diamètre circulaire
Unité de base	nm
Moyenne	30,12
Minimum	15,06
Maximum	42,67
Ecart-type	4,51
Nombre	294

Toluène

 $T_5 = 1907 \text{ K}$; $P_5 = 1495 \text{ kPa}$

Fonction statistique	Diamètre circulaire
Unité de base	nm
Moyenne	23,05
Minimum	13,84
Maximum	33,52
Ecart-type	3,50
Nombre	230

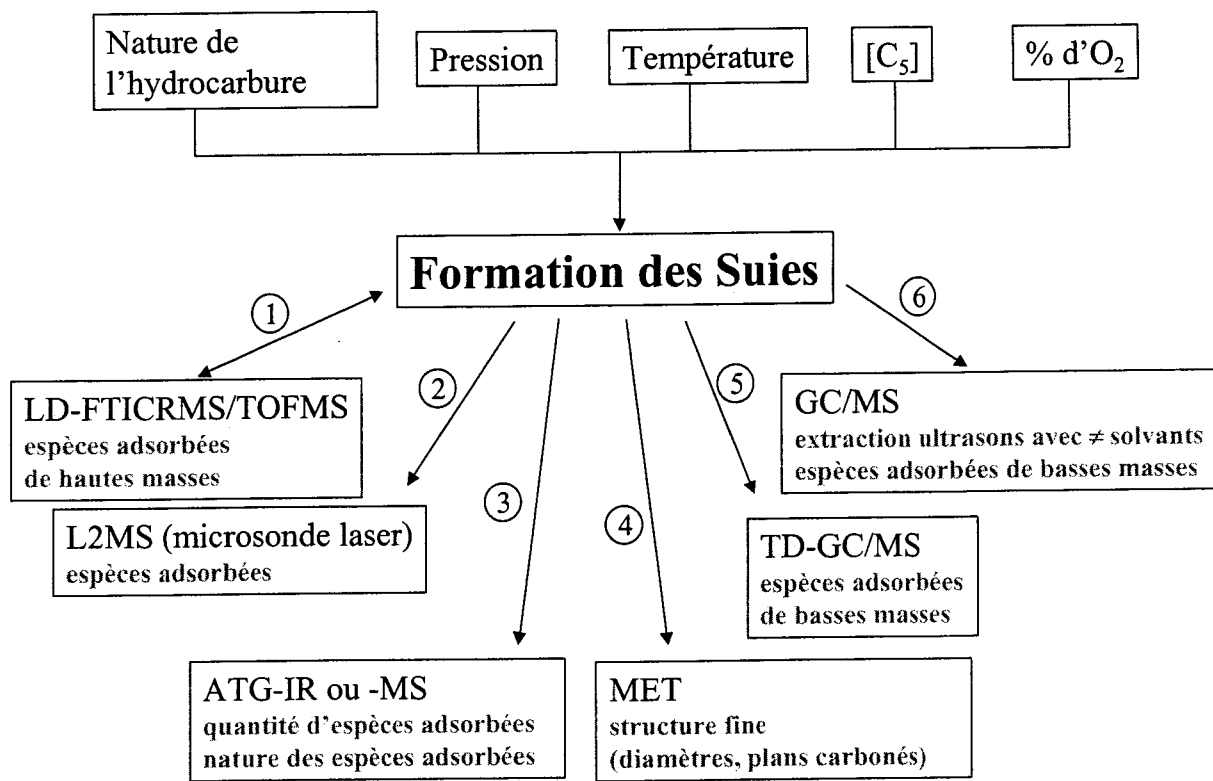
Tableau 3 : Diamètre moyen des suies formées à partir de différentes molécules déterminé par MET

Ces résultats montrent que le diamètre moyen des microsphères de suies issues du toluène se différencie de celui des trois autres échantillons par une valeur plus faible. Ces résultats confirment ce qu'avait observé F. Douce sur les suies du toluène [Douce, 2001] expliquant ce phénomène comme un rapprochement des plans carbonés conduisant à une structure quasi-graphitique. Il apparaît alors que la nature aromatique du précurseur a pour effet de générer des suies plus compactes (diamètres des particules de suies plus petites et plans carbonés rapprochés), avec une structure graphitique mieux développée.

Dans les conditions expérimentales que nous nous sommes fixées, la structure du précurseur semble jouer un rôle déterminant sur les propriétés des suies formées. Si cette structure s'approche d'un système aromatique, les suies formées sont produites en plus grande quantité, plus rapidement, avec une structure plus dense et une distribution en PAC adsorbés faiblement développés. Cependant, concernant ce dernier point, nous n'avons aucune information quantitative étant donné les modes de prélèvements effectués.

A partir de ces études préliminaires, différentes expériences pourraient être mises en place. Le diagramme suivant rassemble les différents paramètres qui sont susceptibles

d'influer sur la formation des suies dans un tube à choc ainsi que les différentes techniques analytiques pouvant être mises en œuvre.



Les analyses peuvent être considérées suivant six axes.

1. Analyse par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse (FTICR ou ToF)

Cette technique est particulièrement sensible pour la détection de PAC de masse > 200 Da adsorbés sur les suies. Elle permet d'appréhender les PAC adsorbés de bas poids moléculaire par LDI/ToF et de hauts poids moléculaire par LDI/FTICRMS. Les prélèvements pour ce type d'analyse réalisés par contact entre l'embout du tube à choc et un petite partie d'un filtre Téflon vierge conduisent à un dépôt inhomogène. Il pourrait être développé un support amovible, premièrement solidaire de l'embout du tube à choc (sans perturber l'onde de choc) de manière à collecter directement les suies formées lors d'une expérience de tube à choc, et deuxièmement, adaptable aux porte-échantillons classiquement utilisés en LDI/MS (opercule de quartz par exemple).

2. Analyse par désorption laser et ionisation laser couplée à un analyseur ToF – (L2MS)

Cette technique, en cours de mise en place au laboratoire, combine l'utilisation de deux lasers : le premier délivrant une impulsion laser qui permet la désorption, et le second décalé de quelques μs dans le temps qui permet la post-ionisation sélective en fonction de la longueur d'onde utilisée des espèces désorbées. Cette technique présente l'intérêt de pouvoir optimiser les étapes de désorption et de post-ionisation du nuage gazeux formé par l'impact laser. Le prélèvement des suies pourra être similaire à la technique précédente.

3. Analyse Thermogravimétrique couplée à un détecteur IR

Cet outil analytique permettrait de fournir des informations sur la quantité d'espèces adsorbées sur les suies ainsi que sur leur nature (détecteur infrarouge). Cependant, ce type d'analyse nécessite une quantité de suies assez importante (quelques centaines de μg pour les instruments classiques) et restreint l'étude aux suies possédant un rendement de formation élevé (composés aromatiques).

4. Analyse structurale des suies par microscopie électronique à transmission (MET)

La technique MET peut-être mise à profit dans l'étude des suies pour déterminer les diamètres des sphères composant les suies ainsi que les distances entre les plans carbonés. Le protocole de prélèvement utilisé jusqu'à présent nécessite la sonication des suies dans l'éthanol pour les déposer d'une manière dispersée sur les grilles de microscopie. Cependant, l'analyse des extraits de suies dans l'éthanol a montré la présence de PAC. Il serait donc préférable d'utiliser un autre solvant que l'éthanol pour extraire ces suies (par exemple le méthanol tridistillé dans des conditions opératoires bien définies) et de limiter l'utilisation d'ultrasons susceptibles d'induire des modifications.

5. Analyse par désorption thermique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse

Cette technique semble particulièrement sensible aux PAC de basses masses adsorbés sur les suies. Le prélèvement de quelques μg de suies peut s'effectuer directement dans les fioles qui servent de contenant pendant la désorption thermique.

6. Analyse par chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse

Cette technique nécessite l'extraction des espèces adsorbées sur les suies dans un solvant. Les espèces détectées pourraient ainsi être corrélées à celles obtenues par désorption thermique (Chromatoprobe). Elle permettrait également de contrôler le solvant utilisé pour le prélèvement des suies pour l'analyse par MET.

Sur la base de cette stratégie analytique, l'étude des différents facteurs influençant la formation des particules de suies pourra être envisagée. Etant donné le nombre de facteurs entrant en jeu, un plan d'expérience permettra de limiter le nombre de manipulations sur le tube à choc et le nombre d'analyses.

Les informations tirées de l'analyse de ces échantillons pourront d'une part être corrélées aux facteurs influençant la formation des suies et d'autre part être recoupées aux caractéristiques de formation des suies (délai d'induction, rendement) afin de mieux appréhender les processus de formation des particules diesel.

Bibliographie

[Bhaskaran, 2002] ; “The Shock Tube as Wave Reactor for Kinetic Studies and Material Systems”, Bhaskaran, K. A. ; Roth, P., *Prog. Energ. Combust.*, **2002**, 28, 151-192

[Douce, 2001] ; « Etude de la Formation des Particules de Suie à Partir de Constituants Représentatifs du Gazole », Douce, F., *Thèse de Chimie à l'Université d'Orléans*, **2001**.

[Frache, 2003] ; « Analyse de particules émises par des moteurs diesels par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse », Gilles Frache, *rapport de DEA, LSMCL, Université de Metz*, **2003**

[Frenklach, 1983] ; “Soot Formation in Shock Tube Pyrolysis of Acetylene, Allene and 1,3-butadiene”, Frenklach, M., Taki, S., *Combust. Flame*, **1983**, 54, 81-101.

X [Ladril, 2003] ; « Etude de la Formation des Particules de Suie à Partir de Constituants Représentatifs des Essences », Ladril, D., *Thèse de Chimie à l'Université d'Orléans*, **2003**

[Rink, 2003] ; “Mass-selected Resonance-Enhance Multiphoton Ionisation Spectra of Laser-Desorbed Molecules for Environmental Analysis: 16 representative polycyclic aromatic compounds”, Rink, J. E. ; Boesl, U., *Eur. J. Mass Spectrom.*, 9, **2003**, 23-32

[Zimmermann, 2000] ; “Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Particles by Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry (FT LMMS) : Variation of the PAH Patterns at Different Positions in the Combustion Chamber of an Incineration Plant”, Zimmermann, R. ; Van Vaeck, L. ; Davidovic, M. ; Beckmann, M. ; Adams, F., *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 4780-4788

**Conclusion Générale
et
Perspectives**

Conclusion Générale et Perspectives

Mon travail de thèse a permis de mettre en place un protocole d'analyse directe des PAC (dont des HAP) absorbés sur des particules diesel émises dans différentes conditions, ou des suies produites à partir de différents précurseurs dans un tube à choc. Cette méthodologie repose sur la désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (LDI/FTICRMS) de complexes à transfert de charge PAC – accepteurs d'électrons π . Depuis, une vingtaine d'années, le laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser (LSMCL) a montré toutes les potentialités de l'analyse de PAC par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse (LDI/MS) lorsque l'irradiation laser est pratiquée à courte longueur d'onde. Un abaissement notable des seuils de détection, d'une part et de désorption, d'autre part est observé à 193 ou 222 nm. Plus récemment, il a été montré, dans le cadre de l'analyse de HAP purs, que leur volatilisation dans la chambre d'analyse pouvait être fortement diminuée (voire évitée) par l'emploi de complexes à transfert de charge entre HAP et accepteurs d'électrons π .

Nous avons transposé et adapté ces deux concepts à l'analyse des PAC présents sur particules diesel et sur suies. Le protocole d'analyse décrit dans ce mémoire assure l'analyse des particules diesel directement sur leur filtre de prélèvement. La formation de complexes à transfert de charge PAC–accepteurs d'électrons π est réalisée par dépôt d'une solution de ces derniers directement sur les particules. La LDI/MS des filtres ainsi traités à 222 nm assure la détection spécifique des ions moléculaires M^{*+} des PAC, notamment ceux de faibles masses moléculaires non détectés dans les conditions d'analyse standard. Cette méthodologie permet également de rendre accessibles à l'irradiation laser les PAC présents dans les structures poreuses des particules et par conséquent, d'augmenter largement la sensibilité de leur détection. Cette étude a montré des réponses sensiblement équivalentes pour les deux accepteurs d'électrons π testés : la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF) et la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ). Il semble cependant que la TCNQ conduise à une meilleure détection des PAC de par un meilleur recouvrement géométrique avec les PAC de basse masse.

L'application de ce nouveau protocole à des particules diesel produites par un véhicule diesel à injection direct dans différentes conditions de régime ou de température moteur a permis d'obtenir, en mode de détection positif, des empreintes spectrales spécifiques. La distribution et les intensités relatives des PAC détectés sur des particules diesel ont pu être mises en relation avec les régimes moteurs au cours des différents cycles de conduite définis par la communauté européenne (NEDC). Nous avons alors pu constater une influence significative de la température sur la distribution en PAC (PAC de plus hautes masses à basse température) et des régimes de conduite (urbain et périurbain) sur la quantité relative de PAC détectés (en cycle urbain, plus de PAC adsorbés).

L'influence de la teneur en soufre du carburant a également été évaluée. En mode de détection négatif, sans complexant à transfert de charge, des espèces principalement liées à la présence de sulfates sont détectées. Leur intensité évolue avec le régime moteur et la teneur en soufre du carburant. Des conditions de prélèvement légèrement différentes pour les essais avec les deux carburants étudiés (notamment l'hygroscopie) compliquent l'interprétation des résultats. Cependant, la température du moteur joue un rôle déterminant sur la quantité de sulfates émise. Cette évolution a permis de montrer qu'outre la présence de soufre dans le carburant, ces sulfates peuvent avoir pour origine les huiles du moteur. Dans ce cas, une augmentation de la température du moteur lors de la montée en régime aurait pour effet d'augmenter la volatilité des lubrifiants au sein de la chambre de combustion.

Nous avons comparé les résultats obtenus par la technique LDI/FTICRMS à ceux d'une méthode quantitative de référence, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Nous avons constaté une meilleure sensibilité aux HAP par analyse LDI/MS, notamment pour les HAP de masse supérieure à 178 Da. La GC/MS permet néanmoins, à la différence de la LDI/MS, de différencier les isomères de structure. Il apparaît cependant, une évolution similaire de la teneur en HAP en fonction du régime moteur, de la température du moteur et du carburant par ces deux techniques.

L'influence des caractéristiques et de la teneur en PAC des carburants sur les quantités de particules formées et sur leur teneur en PAC a pu être entreprise. Même si cette étude est rendue délicate par la nature complexe des carburants et des processus associés à leur combustion et au prélèvement des particules résultantes, il semblerait qu'une teneur plus importante en PAC de haute masse dans le carburant soit favorable à une plus grande formation de particules et à une plus grande émission de PAC.

L'étude de particules de suies formées à partir de différents précurseurs dans un tube à choc pour simuler la formation de particules diesel, a été menée en collaboration avec le laboratoire de combustion et des systèmes réactifs (CNRS - Orléans). La structure du précurseur joue un rôle déterminant sur les propriétés et la nature des suies formées. Lorsque le précurseur possède déjà une structure aromatique (toluène), les suies sont produites en plus grande quantité, plus rapidement, avec une structure plus dense (plus graphitique d'après la microscopie électronique) et une distribution en PAC adsorbés plus resserrée.

L'ensemble des résultats obtenus, nous ont permis de mieux comprendre et appréhender l'influence de chacun des paramètres impliqués dans la combustion diesel (nature du carburant, régime et température du moteur, lubrifiant) sur la nature, la distribution et l'abondance des émissions. Afin d'affiner et de confirmer nos conclusions et analyses, un certain nombre de développements à cette étude sont envisagés.

D'un point de vue fondamental, l'étude des processus d'ionisation des PAC piégés au sein des complexes à transfert de charge pourra être entreprise en étudiant de façon plus détaillée l'influence de la longueur d'onde, du rapport PAC/accepteur d'électrons π ou bien encore du recouvrement géométrique entre les molécules accepteur et donneur d'électrons.

Dans ce cadre, le développement au laboratoire d'un dispositif L2ToFMS (post-ionisation laser) pourrait permettre un certain nombre d'avancées, en permettant de façon détaillée d'étudier les processus en phase gazeuse. La L2ToFMS permettrait par ailleurs, d'augmenter la sensibilité de la détection. Un dispositif combinant la sensibilité et la sélectivité de la L2MS et l'analyse en haute résolution avec mesure de masse exacte (FTICRMS) pourrait à terme être envisagé.

L'impossibilité actuelle de distinguer les isomères de structure pourra être levée par des expériences de spectrométrie de masse en tandem. Une démarche alternative serait de modifier la longueur d'onde d'ionisation. Des différences de section efficace d'ionisation pour certains PAC isomères structurellement reportées dans la littérature, pourront être mises à profit pour obtenir des processus d'ionisation sélectifs.

Enfin, une démarche de quantification pourra être entreprise à l'aide de composés marqués isotopiquement. A ce niveau, une attention toute particulière devra être portée à l'échantillonnage et aux techniques de dépôt de ces composés marqués (électronébullition, dépôt liquide).

**Tables des Figures
et
des Tableaux**

Chapitre I

Figure 1: Schéma de la structure d'une particule diesel	12
Figure 2: Mélange combustible aux suies	14
Figure 3 : Diagramme de répartition des sources du Naphtalène émis par un véhicule diesel à injection directe [Rhead, 1996]	18
Figure 4 : Composition d'une particule issue d'un moteur diesel d'un poids lourd	20
Figure 5 : distribution en masse et en nombre en fonction de la taille des particules émises par un moteur [Kittelson, 1998]	22
Figure 6: Schéma de la structure interne d'une particule diesel [Ishiguro, 1997]	23
Figure 7: Images en contraste de phase par microscopie électronique à transmission de particules diesel (A) et de noir de carbone, Vulcan XC72R (B) [Clague, 1999]	24
Figure 8 : Montage réglementaire de prélèvement des particules émises par un véhicule (Banc moteur, tunnel à dilution d'air, système CVS).....	28
Figure 9 : Répartition des prélèvements pendant le New European Driving Cycle (Directive 98/69/EC)	31
Figure 10 : Schéma extracteur Soxhlet	35

Chapitre II

Figure 1 : Principe de l'analyseur à temps de vol linéaire	54
Figure 2 : Schéma d'un réflectron à deux étages	58
Figure 3 : Evolution des potentiels du porte-échantillon et de la grille de retard à l'extraction dans le temps	59
Figure 4 : Photo du MALDI-TOF Reflex IV (Bruker) au LSMCL	60
Figure 5 : Description schématique du MALDI-ToF Reflex IV	62
Figure 6 : Photo de la microsonde laser FTMS 2000 au LSMCL.....	64
Figure 7 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse à résonance cyclotronique à transformée de Fourier	65
Figure 8: Potentiel de piégeage axial et radial dans une cellule cubique ICR. Le long de l'axe z du champ magnétique, le potentiel de piégeage est parabolique avec un minimum au centre de la cellule.....	67
Figure 9 : Allure du champ électrique dû au potentiel de piégeage dans une cellule cubique (longueur d'arête D)	67
Figure 10 : Mouvements d'un ion dans une cellule FTMS	70
Figure 11 : Orbites du magnétron (petit rayon ρ_-) et du cyclotron (grand rayon ρ_+) dans le plan xy	71
Figure 12 : Principe de la détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous une forme temporelle	73
Figure 13 : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL adapté de [Muller, 1988] [Muller, 1986].....	75
Figure 14 : Schéma de principe de la double cellule FTMS	76
Figure 15 : Séquence d'analyse par microsonde laser FTICRMS	77
Figure 16 : Couplage du laser à colorant à la FTICRMS [Aubriet, 2002]	85
Figure 17 : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à piégeage des ions.....	86
Figure 18 : Parcours du gaz vecteur en mode split.	87
Figure 19 : Représentation schématique du piège à ion.....	88
Figure 20 : Séquence MS/EI	89
Figure 21 : Spectre de masse de l'acétonitrile en Mode CI (gaz ionisant acétonitrile).....	91
Figure 22 : Paramètres de l'ionisation chimique.....	92

Chapitre III

Figure 1: Identification des différentes zones d'ablation laser d'après [Srinivan, 1994].....	100
Figure 2: Schéma descriptif de l'ablation/ionisation laser a. régime de désorption b. régime d'ablation (Hercules, 1982).....	103
Figure 3: Simulation de l'éjection par ablation/ionisation laser [Zhgilei, 2003]	107
Figure 4: Prédiction des modèles d'ablation et de désorption thermique du rendement d'éjection	108

Figure 5 : Représentation schématique de la désorption induite par transition électronique lors de l'impact laser.	110
Figure 6 : Principe du MALDI [Angotti, 2001].....	116
Chapitre IV	
Figure 1 : Exemple d'ionisation résonante à deux photons pour une molécule organique	127
Figure 2 : Image MEB d'un filtre vierge utilisé pour le prélèvement de particules diesel.....	129
Figure 3 : Analyse FTICRMS à 222 nm d'un filtre vierge à différentes irradiances a. 2.10^9 W.cm^{-2} ; b. 8.10^7 W.cm^{-2} ; c. 5.10^6 W.cm^{-2}	130
Figure 4 : Spectres de particules par désorption/ionisation laser à faible irradiance (2.10^6 Wcm^{-2}) pour différentes longueurs d'onde (355 nm, 266 nm, 222 nm).....	133
Figure 5 : Evolution de l'intensité de certaines espèces détectées par LDI/MS à 222 nm en fonction de l'irradiance [attribution des espèces ionisées : cf page suivante].....	135
Figure 6 Spectres LDI/MS à 222 nm de particules carbonées en fonction de l'irradiance	136
Figure 7 : Echelle de pression de vapeur à 298 K pour différents PAC [Nass, 1995]	140
Figure 8 : Diagramme des niveaux d'énergie.....	148
Figure 9 : Représentation schématique	149
Figure 10 : Corrélation entre les énergies de transfert de charge et le paramètre de Hückel X_i pour les complexes HAP-TNF, Adapté de [Lepley, 1962].....	150
Figure 11 : Structure du complexe naptalène-tétracyanoéthylène	151
Figure 12 : Structure du complexe Anthracène-1,3,5-trinitrobenzène (Adapté d'après [Brown, 1964]).....	152
Figure 13 : Effet des substituants alkyles :.....	153
Figure 14 : Effet des substituants NO_2 électrophiles sur la TNF	153
Figure 15 : <u>En haut</u> : spectre d'absorption UV-Visible du complexe TNF-anthracène et de la TNF seule Apparition d'une nouvelle bande lors de la complexation <u>En bas</u> : spectre d'absorption UV-Visible de l'antracène les premières bandes d'absorption de l'antracène n'apparaissent qu'à partir de 380 nm.....	154
Figure 16 : Solutions initiales de donneurs et d'accepteurs d'électrons (10^{-2} M)	156
Figure 17 : Structure développée de la TCNQ.....	156
Figure 18 : Porte-échantillon utilisé pour l'analyse LDI/FTICRMS de complexes à transfert de charge.....	157
Figure 19 : Spectre FTICRMS du mélange HAP-TNF comprenant seize principaux HAP dans des conditions d'essais à 193nm [$<2.10^7 \text{ W/cm}^2$] [Schmitt, 1999].....	158
Figure 20 : Spectres de masses LDI/MS en mode positif (en haut) et négatif (en bas) des complexes à transfert de charge de TCNQ ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4$)/HAP _{epa} à faible irradiance et à 222 nm.....	159
Figure 21 : Schéma récapitulatif des processus possibles d'ablation/ionisation du complexe (D donneur, A accepteur).....	160
Figure 22 : Influence de la présence de complexants à transfert de charge sur l'étude par désorption/ionisation laser à 222 nm couplée à la FTICRMS de particules moteurs	162
Figure 23 : Influence d'un dépôt de solvant (CH_2Cl_2) la détection de PAC par désorption/ionisation laser à 222 nm couplée à la FTICRMS de particules moteurs spectre du haut : particules diesel seules spectre du bas : particules diesel avec dépôt de CH_2Cl_2	165
Figure 24 : Analyse FTICRMS d'un échantillon de particules avec dépôt de TNF à différentes concentrations. Spectre A : solution de TNF à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Spectre B : solution de TNF à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Spectre C : solution de TNF à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	167
Figure 25 : Analyse FTICRMS d'un échantillon de particules avec dépôt de TCNQ à différentes concentrations Spectre A : solution de TCNQ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Spectre B : solution de TCNQ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Spectre C : solution de TCNQ à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	168
Figure 26 : Comparaison de l'empreinte spectrale du filtre P1 en fonction du type et de la quantité de complexant déposé	169
Figure 27 : Influence de la longueur d'onde sur l'empreinte spectrale de particules émises par un moteur diesel en présence de TCNQ Spectre A : particules + TCNQ à 222 nm Spectre B : particules + TCNQ à 266 nm	171
Figure 28 : Evolution de l'intensité de certaines espèces détectées sur les particules moteurs en présence de TCNQ en fonction de l'irradiance (222 nm).....	172
Figure 29 : Evolution des spectres de masse en mode de détection négatif en fonction de l'irradiance laser pour la TCNQ seule déposée sur un porte-échantillon en Titane ou en présence de particules	174
Figure 30 : Evolution de l'intensité des espèces [acide picrique-OH] () et [anthracène] ⁺ () détectées par analyse L2TOFMS (2 lasers à 266 nm) d'un complexe antracène picrate en fonction de la distance du laser ionisant par rapport à l'échantillon	176

Figure 31 évolution du spectre MALDI-TOF du pérylène ($C_{20}H_{12}$) en fonction du rapport de concentration avec la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) : a. : rapport 1/1 ; b. : rapport 1/10 ; c. rapport 1/100	182
Figure 32 : Evolution de la sensibilité à la détection du pérylène ($C_{20}H_{12}$) en fonction du rapport de concentration avec la pérylène/7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ).....	183
Figure 33 : Spectre MALDI-TOF d'un mélange intime TCNQ:HAP _{mix-epa} , en rapport 100:1.....	184
Figure 34 : Comparaison de la sensibilité à la détection des HAP pour un mélange intime TCNQ:HAP _{mix-epa} en fonction du rapport matrice:analyte	185
Figure 35 : Etude d'un mélange intime TCNQ:HAP _{epa-mix} en proportion 100:1 déposé sur un filtre vierge Spectre A. somme sur 10 impacts au même endroit Spectre B. somme sur 50 impacts à 5 endroits différents	187
Figure 36 : Analyse MALDI-TOF d'un échantillon de particules moteur en présence de TCNQ et à faible irradiance (somme sur 100 impacts)	189

Chapitre V

Figure 1 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 en présence de TCNQ Spectre A : filtre P1 + TCNQ Spectre B : filtre P2 + TCNQ Spectre C : filtre P3 + TCNQ	199
Figure 2 : Exemple du mécanisme de formation des ions $[M-CH_3]^+$ par irradiation laser du 1-éthyl 2-méthyl naphthalène	200
Figure 3 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 en présence de TNF Spectre A : filtre P1 + TNF Spectre B : filtre P2 + TNF Spectre C : filtre P3 + TNF	202
Figure 4 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 à faible irradiance laser ($10^7 W.cm^{-2}$) et en mode négatif Spectre A : filtre P1 Spectre B : filtre P2 Spectre C : filtre P3.....	203
Figure 5 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres P1, P2, P3 à forte irradiance ($10^9 W.cm^{-2}$) et en mode négatif Spectre A : filtre P1 Spectre B : filtre P2 Spectre C : filtre P3	205
Figure 6 : Influence de la présence de composés étalons sur l'empreinte spectrale du filtre P3 en présence de TCNQ Spectre du haut : filtre P3 + TCNQ + PAC deutérés Spectre du bas : filtre P3 + TCNQ	207
Figure 7 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres ECE-1, ECE-2/3/4, EUDC en présence de TNF à faible irradiance laser en mode positif (carburant C^1).....	214
Figure 8 : Comparaison de l'empreinte spectrale par kilomètre parcouru sur les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C^1	216
Figure 9 : Comparaison de l'empreinte spectrale des filtres ECE-1, ECE-2/3/4, EUDC en présence de TNF à faible irradiance laser en mode positif (carburant C^2).....	218
Figure 10 : Comparaison de l'empreinte spectrale par kilomètre parcouru sur les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C^2	219
Figure 11 : Récapitulatif des résultats pour les HAP de même m/z quantifiés par GC/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C^1).....	222
Figure 12 : Récapitulatif des résultats pour les PAC de même m/z détectés par LDI/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C^1).....	223
Figure 13 : Récapitulatif des résultats pour les HAP de même m/z quantifiés par GC/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C^2).....	223
Figure 14 : Récapitulatif des résultats pour les PAC de même m/z détectés par LDI/MS pour ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC (D2 avec C^2).....	224
Figure 15 : Comparaison de l'empreinte spectrale négative pour les cycles ECE-1 (a), ECE-2/3/4 (b) et EUDC (c) pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C^1	227
Figure 16 : Abondance de l'ion HSO_4^- rapportée au nombre de km parcourus pour les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C^1	229
Figure 17 : Comparaison de l'empreinte spectrale négative pour les cycles ECE-1 (a), ECE-2/3/4 (b) et EUDC (c) pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C^2	231
Figure 18 : Abondance de l'ion HSO_4^- rapportée au nombre de km parcourus pour les cycles ECE-1, ECE-2/3/4 et EUDC pour le véhicule D2 opérant avec le carburant C^2	232

Chapitre VI

Figure 1 : Schéma de principe du tube à choc	239
Figure 2 : Schéma du tube à choc	243
Figure 3 : Evolution typique des signaux du capteur de pression C4 et d'extinction laser en fonction du temps pendant une expérience dans un tube à choc [LADRIL, 2003]	245

Figure 4 : Schéma de l'extrémité démontable du tube à choc de la partie basse pression	247
Figure 5 : Méthode d'échantillonnage des suies formées en tube à choc en fin de réaction	248
Figure 6 : Chromatogramme de la solution contenant les 16 HAP standards (EI)	251
Figure 7 : Chromatogrammes obtenus en EI pour les différentes suies formées par ondes de choc. La masse de l'ion moléculaire (M^+) observé est indiquée pour certains pics chromatographiques.	252
Figure 8 : Schéma de la Chromatoprobe	253
Figure 9 : Evolution de la température du four chromatographique en fonction du temps d'analyse	254
Figure 10 : Chromatogramme obtenu par désorption thermique de 80 μ g de suies issues du toluène. La masse de l'ion moléculaire (M^{*+}) observé est indiquée pour certains pics de rétention.	254
Figure 11 : Spectre LDI-FTICRMS des suies pour les 4 types de précurseurs	256
Figure 12 : Spectre de masse LDI/ToFMS à 266 nm et à $I \approx 5.10^6$ W/cm ² de suies issues du 1-hexène	257
Figure 13 : Evolution des espèces détectées sur des suies issues du toluène en fonction du délai d'ionisation ...	259

Chapitre I

Tableau 1 : Spécifications des carburants suite à la directive 98/70/CE.....	7
Tableau 2 : exemple de répartitions des produits finis à partir d'un baril de pétrole (158.97 L) à la sortie d'une raffinerie US	7
Tableau 3: Les différentes normes Euro	8
Tableau 4 : HAP probablement cancérigène pour l'homme (CIRC, EPA).....	17

Chapitre III

Tableau 5 : Paramètres du laser et de la cible mis en jeu lors de l'interaction laser-matière	98
Tableau 6 : Caractéristique de la désorption et de l'ablation laser [Haglund, 1996]	105

Chapitre IV

Tableau 7 : Classification des complexes	145
Tableau 8 : Distance moyenne de liaison pour différents complexes	151
Tableau 9 : Affinités électroniques de quelques accepteurs.....	153
Tableau 10 : Familles alkylées de PAC détectées sur la Fig.III-3	162
Tableau 11 : Caractéristiques des pics moléculaires du mélange epa-610 (rapport TCNQ:HAP _{epa-mix} de 100:1).....	185

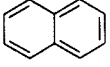
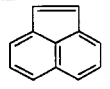
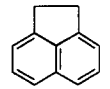
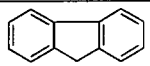
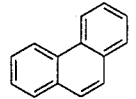
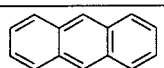
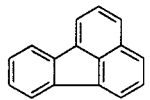
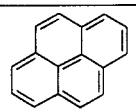
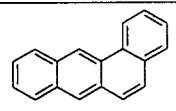
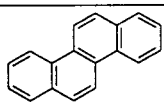
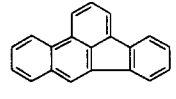
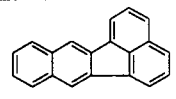
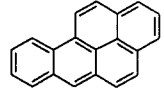
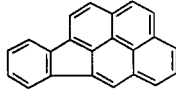
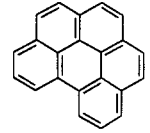
Chapitre V

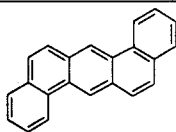
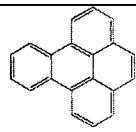
Tableau 12 Quantité en g/km des polluants réglementés émis par le véhicule D1 suivant trois points de fonctionnement du moteur (PM : particulate matter).....	198
Tableau 13 Conditions de prélèvement des émissions du véhicule D1 suivant trois points de fonctionnement du moteur.....	198
Tableau 14 : Composition de la solution préparée pour la calibration et la quantification	206
Tableau 15 : Estimation de la quantité de PAC correspondant aux PAC deutérés détectés (n.d. : non-détecté)	208
Tableau 16 : Quantité en g/km des polluants réglementés émis par le véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C ¹	211
Tableau 17 : Conditions de prélèvement des émissions du véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C ¹	211
Tableau 18 : Quantité en g/km des polluants réglementés émis par le véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C ²	212
Tableau 19 : Conditions de prélèvement des émissions du véhicule D2 opérant suivant le NEDC avec le carburant C ²	212
Tableau 20 : Caractéristiques des carburants C ¹ et C ²	213
Tableau 21 : Résultats GC/MS pour 17 HAP de particules prélevées pendant que le véhicule D2 opérait l'EDC avec le carburant C ¹	220
Tableau 22 : Résultats GC/MS pour 17 HAP de particules prélevées pendant que le véhicule D2 opérait le NEDC avec le carburant C ²	221
Tableau 23 : Teneur en HAP des carburants C ¹ et C ² obtenue GC/MS.	224

Chapitre VI

Tableau 24 : Précurseurs de suies étudiés	246
Tableau 25 : Conditions expérimentales pour les différents échantillons de suies formés dans un tube à choc	247
Tableau 26 : Diamètre moyen des suies formées à partir de différentes molécules déterminé par MET	262

ANNEXE

Nom	Masse (u)	P _{vap} à 25°C	E _i ^{vert} en eV	Structure
Naphtalène	128,19	10,86	6,97 ^a	
Acénaphtylène	152,21	1,26.10 ⁻¹	7,20 ^a	
Acénaphène	154,21	0,126	7,76 ^a	
Fluorène	166,23	1,1.10 ⁻¹	7,90 ^a	
Phénanthrène	178,24	2,57.10 ⁻²	7,91 ^a	
Anthracène	178,24	1,21.10 ⁻³	7,43 ^a	
Fluoranthène	202,26	1,60.10 ⁻³	7,90 ^a	
Pyrène	202,26	7,6.10 ⁻⁴	7,42 ^a	
Benzo[a]anthracène	228,30	2,12.10 ⁻⁶	7,43 ^a	
Chrysène	228,30	1,36.10 ⁻⁶	7,59 ^a	
Benzo[b]fluoranthène	252,32	1.10 ⁻⁶	7,90 ^a	
Benzo[k]fluoranthène	252,32	<10 ⁻⁶	7,50 ^a	
Benzo[a]pyrène	252,32	5,3.10 ⁻⁸	7,12 ^a	
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	276,34	<10 ⁻⁶	7,37 ^b	
Benzo[ghi]pérylène	276,34	1.10 ⁻⁸	7,17 ^a	

Dibenz[a,h]anthracène	278,36	$4,93.10^{-9}$	7,39 ^a	
Benzo[e]pyrène	252,32	$7,89.10^{-7}$	7,41 ^a	

^a NIST www.webbook.nist.gov

^b estimé par Schmitt (Thèse de l'Université de Metz 1999)

“Caractérisation par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de particules émises par des véhicules diesel. Mise en place d’une méthode impliquant la formation de complexes à transfert de charge”

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont souvent associés à des matrices complexes telles que les particules émises par les moteurs diesel (PMD). Leur caractérisation est par conséquent délicate. Nous avons choisi d’analyser directement les HAP associés aux PMD par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse (LDI-MS), en utilisant en particulier un spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICR). Nous avons également mis en place une méthodologie capable de conduire à la détection sélective de HAP adsorbés sur des PMD d’une part, et de limiter leur sublimation en raison du caractère volatil de certains d’entre eux en cours d’analyse d’autre part. Il s’agit de former des complexes donneur-accepteur d’électrons par ajout d’une solution d’accepteur d’électrons π directement sur le filtre de prélèvement des particules. En mode de détection positif, l’irradiation laser du filtre ainsi traité permet une augmentation significative de la détection des ions moléculaires des HAP. Nous avons déterminé les conditions pour lesquels cet effet est le plus efficace. L’irradiation laser doit être réalisée à courte longueur d’onde : 221,67 nm (longueur d’onde d’absorption des HAP), et à faible irradiancance : 5×10^6 W.cm⁻² (régime de désorption). Deux accepteurs d’électrons ont été testés : la 7,7’,8,8’-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) et la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF). La TCNQ assure une meilleure réponse sur la gamme de masse des HAP les plus courants ($178 < m/z < 278$). Cette méthodologie a pour la première fois été appliquée à l’analyse de différents échantillons de particules. Ces derniers, collectés sur un banc moteur équipé d’un système de dilution à air, correspondent aux émissions d’un véhicule diesel soit à des points de fonctionnement fixes (vitesse, charge), soit à différentes parties du nouveau cycle normalisé de conduite Européen (conduite urbaine avec démarrage à froid ou avec moteur à chaud ou encore en conduite périurbaine). Nous avons pu mettre en évidence l’influence de la température du moteur, des régimes de conduite et de la teneur en HAP des carburants sur l’empreinte spectrale des particules. L’influence de la teneur en soufre du carburant sur les émissions a également pu être évaluée grâce à la détection d’espèces relatives aux sulfates en mode de détection positif et négatif. Leur évolution en fonction de la température et du régime moteur montrent la contribution du lubrifiant du moteur à ces émissions. Une collaboration avec le “Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs” (CNRS – Orléans) a d’autre part permis de réaliser l’analyse de particules de suies modèles formées dans un tube à choc à partir de précurseurs représentatifs des différentes familles chimiques des essences. Une corrélation forte entre la nature du précurseur et la réponse spectrale des différentes suies a pu être mise en évidence. Il a notamment été montré que l’augmentation de l’aromaticité du précurseur conduit à la détection d’une distribution en HAP adsorbés moins étendue vers les hauts rapports masse sur charge.

Mots-clés : particules diesel, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), désorption/ionisation laser, spectrométrie de masse (FTICRMS), complexes donneur-accepteur d’électrons, suies

“Characterization of diesel particulate matter by laser desorption/ionization coupled to mass spectrometry. Establishment of a new methodology involving charge-transfer complex formation”

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are often associated to complex matrices, as for example exhaust diesel particulate matter (DPM), which complicates their study. We chose to use laser desorption/ionization mass spectrometry (LDI/MS), which ensures their direct analysis in solid state. Measurements were conducted more particularly with a Fourier transform ion resonance cyclotron mass spectrometer (FTICRMS). Moreover, a methodology involving charge transfer (C-T) complexes was established. This technique leads to the selective detection of PAHs absorbed on DPM on the one hand, and limits the sublimation of volatile PAH compounds during analysis on the other hand. C-T complexes are formed when a solution of π electron acceptor is deposited on DPM particles collected on a sampling filter. In positive detection mode, the laser irradiation of these so-prepared samples leads to a dramatic increase of PAH molecular ions in comparison to results obtained without the formation of C-T complexes. The optimal conditions to perform such analysis are the followings: short wavelength: 221.67 nm (high absorption of PAH compounds) and low laser power density: 5×10^6 W.cm⁻² (laser desorption). Two π electron acceptors have been tested 7,7’,8,8’-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and 2,4,7-trinitro-9-fluorenone (TNF). The former one ensures the best results for PAHs in the 178 and 278 mass range. This methodology has been applied for the first time to different kinds of particulate matter. These exhaust particles are collected on a chassis dynamometer using the constant volume sampling technique to simulate the conditions of diesel exhaust release into atmosphere. Two sampling conditions are used: at fix speed and load conditions or according to the different parts of the new European driving cycle (NEDC) define for light-duty by the economic commission for Europe (urban driving condition with cold start or warm engine, and extra urban driving conditions). The influence of engine temperature and driving conditions on the distribution of PAHs absorbed on DPM has been highlighted. The detection of positive and negative sulfate linked ions also allows us to correlate the importance of sulfate exhaust products with the amounts of sulfur in carburant. Moreover, the dependence of sulfate emissions in respect with engine temperature demonstrates the contribution of lube oil to their production. Collaboration with the “Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs” (CNRS – Orléans) was also conducted to investigate model soot particles produced in a shock tube with various precursors representative to the different chemical compounds present in gasoline. Strong correlation between the nature of precursor and the soot particle fingerprint is observed. Soot particles produced by aromatic precursor (toluene) present a specific PAH pattern, which is characterized by a less detection of heavy compounds.

Keywords : diesel particulate matter, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), laser desorption/ionization, mass spectrometry (FTICRMS), electron donor-acceptor complexes, soot