



**HAL**  
open science

**Étude de l'ablation/ionisation laser de complexes  
donneur-accepteur d'électrons couplée à la spectrométrie  
de masse : application à l'analyse d'hydrocarbures  
aromatiques polycycliques et de leurs isologues soufrés**

Céline Schmitt

► **To cite this version:**

Céline Schmitt. Étude de l'ablation/ionisation laser de complexes donneur-accepteur d'électrons couplée à la spectrométrie de masse : application à l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs isologues soufrés. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ056S . tel-01775769

**HAL Id: tel-01775769**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775769v1>**

Submitted on 24 Apr 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Université de Metz

# THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

**Céline SCHMITT**

---

**ÉTUDE DE L'ABLATION/IONISATION LASER DE  
COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS  
COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE.  
APPLICATION À L'ANALYSE DES HAP ET DE LEURS  
ISOLOGUES SOUFRÉS**

---

Soutenue le 6 décembre 1999 devant la Commission d'Examen composée de :

<b>Mme Catherine LANGE</b>	Professeur, Université de Rouen	Rapporteur
<b>M. Philippe GARRIGUES</b>	Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux I	Rapporteur
<b>Mme Christine JOBLIN-TOUBLANC</b>	Chargée de Recherche CNRS, Centre d'Études Spatiale des Rayonnements, Toulouse	Examineur
<b>M. Marc LEMAIRE</b>	Professeur, Université de Lyon I	Examineur
<b>M. Pascal MANUELLI</b>	Ingénieur, TOTALFINA Raffinage Distribution, Harfleur	Examineur
<b>M. Philippe FOUCHER</b>	Ingénieur, CEA Le Ripault, Monts	Membre invité
<b>M. Jean-François MUILEF</b>	Professeur, Université de Metz	Directeur de thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 318141 6

6/167094

S/M<sub>3</sub> 99/56

Université de Metz

**THÈSE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ**

Spécialité : Chimie-Physique

par

**Céline SCHMITT**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1999 1645
Cote	S/M <sub>3</sub> 99/56
Loc	Magasin

---

**ÉTUDE DE L'ABLATION/IONISATION LASER DE  
COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS  
COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE.**

**APPLICATION À L'ANALYSE DES HAP ET DE LEURS  
ISOLOGUES SOUFRÉS**

---

Soutenue le 6 décembre 1999 devant la Commission d'Examen composée de :

<b>Mme Catherine LANGE</b>	Professeur, Université de Rouen	Rapporteur
<b>M. Philippe GARRIGUES</b>	Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux I	Rapporteur
<b>Mme Christine JOBLIN-TOUBLANC</b>	Chargée de Recherche CNRS, Centre d'Études Spatiale des Rayonnements, Toulouse	Examineur
<b>M. Marc LEMAIRE</b>	Professeur, Université de Lyon I	Examineur
<b>M. Pascal MANUELLI</b>	Ingénieur, TOTALFINA Raffinage Distribution, Harfleur	Examineur
<b>M. Philippe FOUCHER</b>	Ingénieur, CEA Le Ripault, Monts	Membre invité
<b>M. Jean-François MULLER</b>	Professeur, Université de Metz	Directeur de thèse



**A Stéphane.**

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de l'Université de Metz, dirigé par Monsieur le Professeur Jean-François Muller. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au laboratoire et lui exprime ma plus profonde gratitude pour sa confiance, son soutien tout au long de ces années et d'avoir ainsi permis d'étendre ma formation au domaine expérimental. Je le remercie encore vivement pour ses précieux conseils, son écoute et ses encouragements.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Madame Catherine Lange, Professeur à l'Institut Recherche Chimie Orga-Fine à Mont-Saint-Aignan ainsi qu'à Monsieur Philippe Garrigue, Directeur de Recherche CNRS du Laboratoire de PhysicoToxicochimie des Systèmes Naturels de l'Université Bordeaux I, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir accepter de juger mon travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Marc Lemaire, Professeur au Laboratoire de Catalyse et Synthèse Organique à l'Université de Lyon I ainsi que Madame Christine Joblin-Toublanc Chargé de Recherche CNRS au Centre d'Etudes spatiales des Rayonnements à l'Université de Toulouse pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Pascal Manuelli, Ingénieur d'études à TotalFina Raffinage Distribution à Harfleur d'avoir permis de mener une étude concrète sur les produits pétrolifères qui donne à ce mémoire une dimension toute particulière. Je le remercie de l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de ce travail, de son aide précieuse et pour avoir jugé ce travail en tant qu'examineur.

Je tiens vivement à remercier le Professeur Eric Millon ainsi que Messieurs Jean-Jacques Gaumet et Benoît Maunit, Maîtres de conférences à l'Université de Metz pour leurs précieux conseils et leurs encouragements.

J'exprime ma gratitude à M. G. Krier Ingénieur de Recherche et M. L. Vernex-Loset, Ingénieur d'études qui ont contribué à la réalisation de ce travail par leur assistance technique sans faille face à cette capricieuse FTICRMS.

Je tiens également à remercier Monsieur Thierry Faye, doctorant de l'Université de Pierre et Marie Curie pour ses précieux conseils et son assistance technique concernant l'utilisation de la GC/MS Saturn 2000 (Varian).

Merci à Madame Martine Flères, secrétaire du LMSCL pour sa présence, sa bonne humeur et surtout son aide précieuse dans la dernière ligne droite.

Un grand merci à Christophe et Suzana Martinovic-Masselon pour avoir guidé mes premiers pas en FTICRMS et pour leur constante attention à longue distance.

Je terminerais cette partie en exprimant toute ma gratitude à tous les doctorants, anciens présents ou futurs, qui ont apportés beaucoup de chaleur et de convivialité tout au long de ces trois années :

Pour les anciens : Merci à Paulo, Sandrine, Adam, Phil, Benoît, Abdel pour ses précieux conseils en chromatographie et Nouari pour son exil!

Pour les présents : Merci à Frédéric grand compagnon de voyage mais aussi grand maître es encyclopédie qui nous a permis d'aborder la langue française avec plus de circonspection, merci à Marc maître es service qui a toujours été très présents dans les moments les plus critiques, à Benoît compagnon des pièges à ions et maître es dessin technique (Vous observerez une partie de son talent dans le chapitre III, Figure 1 et 5) et un grand merci à Laurent maître es Origin.

Pour les futurs : merci à David et Rachel à qui je souhaite particulièrement un grand courage pour supporter cette peuplade!

# **SOMMAIRE**

SOMMAIRE.....	1
INTRODUCTION.....	5
<b>CHAPITRE I : ÉTUDE DES COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE UV/VISIBLE.....</b>	<b>1.12</b>
I.A- INTRODUCTION .....	I.12
I.B- PRÉSENTATION DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS .....	I.12
I.B.1- <i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques et isologues soufrés, et oxygénés</i> .....	I.12
I.B.1.1- Formules et nomenclatures .....	I.12
a- Isomères, isobares, isologues et séries homologues.....	I.12
b- Nomenclature des HAP .....	I.14
I.B.1.2- Caractéristiques toxicologiques .....	I.17
I.B.1.3- Caractéristiques physiques des HAP.....	I.19
a- Pression de vapeur .....	I.19
I.B.2- <i>Complexe donneur-accepteur d'électrons</i> .....	I.20
I.C- PARTIE THÉORIQUE SUR LES COMPLEXES .....	I.21
I.C.1- <i>Description théorique par Mulliken</i> .....	I.22
I.C.1.1- Classification des différents complexes .....	I.22
I.C.1.2- Théorie simplifiée des bandes de valence .....	I.24
I.C.1.3- Energie de transfert de charge.....	I.27
I.C.2- <i>Description théorique par Dewar</i> .....	I.28
I.C.2.1- Modèle simplifié des orbitales moléculaires .....	I.28
I.D- SPECTRE UV/VISIBLE DES COMPLEXES .....	I.30
I.D.1- <i>Principe du spectromètre UV/Visible</i> .....	I.30
I.D.1.1- Double faisceau .....	I.31
I.D.1.2- Stœchiométrie (Equation de Job).....	I.32
I.D.1.3- Conditions expérimentales.....	I.32
I.D.2- <i>Spectres UV/Visible et détermination des énergies de la bande de transfert</i> .....	I.33
I.D.2.1- Complexe avec le tétrachloro-1,2-benzoquinone (o-Chloranil) .....	I.35
I.D.2.2- Complexe avec le 1,1,2,2-tétracyanoéthylène (TCNE).....	I.37
I.D.2.3- Complexe avec la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF).....	I.38
I.D.2.4- Complexe avec la 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone (TétraNF) .....	I.40
I.D.3- <i>Estimation des énergies d'ionisation de quelques HAP</i> .....	I.41
I.E- DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DES COMPLEXES $\pi$ - $\pi$ .....	I.45
I.E.1- <i>Paramètres caractéristiques de la force d'un complexe</i> .....	I.45
I.E.1.1- Configuration géométrique des complexes $\pi$ - $\pi$ .....	I.45
I.E.1.2- Force d'un accepteur/ Force d'un donneur .....	I.47
a- Force des donneurs .....	I.47
b- Force des accepteurs.....	I.48
I.E.1.3- Constante de formation ou d'équilibre.....	I.48
I.E.2- <i>Données de la littérature concernant les valeurs de K et définition des facteurs influents</i> .....	I.49
I.E.2.1- Expression des constantes K .....	I.49
I.E.2.2- Conditions expérimentales .....	I.50
I.E.2.3- Comparaison de quelques constantes de formation .....	I.50
I.E.3- <i>Méthode de Benesi-Hildebrand</i> .....	I.51
I.E.4- <i>Détermination de la constante d'équilibre du complexe Pyrène-2,4,7-trinitro-9-fluorénone</i> .....	I.52
I.F- CONCLUSION .....	I.54
<b>Références Chapitre I.....</b>	<b>I.56</b>

**CHAPITRE II : SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR RÉSONANCE CYCLOTRONIQUE DES IONS À TRANSFORMÉE DE FOURIER (FTICRMS)..... II.61**

II.A- INTRODUCTION .....	II.61
II.B- DESCRIPTION DU DISPOSITIF .....	II.64
II.B.1- <i>Chambre d'échantillonnage</i> .....	II.64
II.B.2- <i>Ionisation laser</i> .....	II.66
II.B.2.1- Techniques d'ionisation (impact électronique, ionisation chimique, électrospray, désorption laser et MALDI).....	II.66

a- Source d'ionisation interne.....	II.66
b- Source d'ionisation externe.....	II.66
II.B.2.2- Ionisation laser.....	II.67
a- Phénomènes d'interaction laser-matière.....	II.67
b- Caractéristiques des lasers utilisés.....	II.69
c- Phénomènes relatifs à la longueur d'onde et l'irradiance du laser.....	II.72
II.B.3- Principe de la FTICRMS.....	II.73
II.B.3.1- Mouvement des ions dans la cellule d'analyse.....	II.75
a- Mouvement des ions en présence du champ magnétique.....	II.75
b- Mouvement des ions en présence du champ électrique.....	II.76
c- Mouvement des ions en présence des deux champs.....	II.79
II.B.3.2- Excitation et Ejections des ions.....	II.82
a- Excitation/Ejection à balayage de fréquence ("CHIRP").....	II.83
b- Excitation/Ejection SWIFT.....	II.85
c- Excitation CHIRP résonante.....	II.87
II.B.3.3- Détection des ions.....	II.87
II.B.3.4- Techniques de spectrométrie de masse en tandem.....	II.88
II.C- APPROCHE EXPÉRIMENTALE DE LA FTICRMS.....	II.90
II.C.1- Séquence expérimentale.....	II.90
II.C.2- Etalonnage des spectres.....	II.91
a- Formule d'étalonnage.....	II.91
b- Etalonnage externe.....	II.91
II.C.3- Mode de détection hétérodyne.....	II.93
II.C.3.1- Définition.....	II.93
a- Pouvoir de résolution en FTICRMS.....	II.94
II.C.3.2- Amélioration du pouvoir de résolution.....	II.95
a- Paramètres de détection.....	II.95
b- Paramètres d'excitation.....	II.98
II.C.3.3- Séparation de composés isobares.....	II.101
II.C.4- Perturbations du signal.....	II.103
a- Effet de charge d'espace.....	II.103
b- Pics images.....	II.103
II.D- CONCLUSION.....	II.104

Références Chapitre II.....	I.106
-----------------------------	-------

**CHAPITRE III : ETUDE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DES COMPOSES HÉTÉROCYCLIQUES AROMATIQUES PAR FTICRMS** **III.112**

III.A- INTRODUCTION.....	III.112
III.A.1- Analyse des HAP par spectrométrie de masse.....	III.113
III.A.2- Analyse des fractions ou coupes pétrolières par spectrométrie de masse.....	III.114
III.B- PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.....	III.116
III.B.1- Introduction directe versus Introduction externe.....	III.116
a- Système d'introduction externe.....	III.116
b- Système d'introduction direct de l'échantillon.....	III.117
III.B.2- Mode de dépôt des complexes.....	III.118
a- Préparation des solutions.....	III.121
b- Répartition des dépôts.....	III.122
c- Support des échantillons.....	III.123
III.C- ETUDE PAR FTICRMS DES HAP ET DES HÉTÉROCYCLES AROMATIQUES.....	III.124
III.C.1- Analyse des donneurs d'électrons (HAP) par FTICRMS.....	III.126
III.C.2- Analyse des accepteurs d'électrons par FTICRMS.....	III.126
III.C.2.1- Spectre en mode négatif de l'acide picrique.....	III.127
III.C.2.2- Spectre en mode négatif du o-Chloranil.....	III.128
III.C.2.3- Spectre en mode négatif de la TNF et de la TétraNF.....	III.131
III.C.2.4- Influence de la longueur d'onde du laser.....	III.132
III.D- ANALYSE DES COMPLEXES À TRANSFERT DE CHARGE PAR FTICRMS.....	III.132
III.D.1- Mode de détection négatif.....	III.132
III.D.2- Mode de détection positif.....	III.133
III.D.2.1- Longueur d'onde du laser.....	III.133
a- Spectre UV/Visible du Pyrène et du Benzo[ghi]fluoranthène.....	III.134
b- Spectre UV/Visible des accepteurs d'électrons.....	III.134

## Sommaire

c- Spectre UV/Visible des complexes.....	III.136
d- Spectre FTICRMS du complexe Pyrène-TNF et Benzo[ghi]fluoranthène-TNF aux trois longueurs d'ondes.....	III.136
III.D.2.2- Irradiance.....	III.138
a- Faible irradiance (<2.10 <sup>7</sup> W/cm <sup>2</sup> ).....	III.138
b- Zone intermédiaire (2.10 <sup>7</sup> W/cm <sup>2</sup> -1.10 <sup>9</sup> W/cm <sup>2</sup> ).....	III.138
c- Forte irradiance (>10 <sup>9</sup> W/cm <sup>2</sup> ).....	III.139
III.D.2.3- Classement des HAP.....	III.140
III.D.2.4- Mécanismes d'ablation/ionisation laser des complexes HAP-accepteur d'électrons.....	III.141
III.E- ETUDES DES MÉLANGES D'HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DES MÉLANGES D'HAP SOUFRÉS.....	III.143
III.E.1- Mélanges d'hydrocarbures aromatiques (EPA 610).....	III.143
III.E.2- Mélange d'HAP soufrés.....	III.147
III.E.2.1- Mélange de trois alkyldibenzothiophènes.....	III.147
III.E.2.2- Mélange des trois alkyldibenzothiophènes et des HAP (EPA 609).....	III.149
III.E.3- Seuil de détection.....	III.151
III.E.4- Séparation de composés isobariques.....	III.152
a- Exemple du mélange 9,10-dihydroanthracène/9-fluorénone (m/z=180Th).....	III.152
b- Exemple du mélange Benzo[ghi]fluoranthène/Triméthylidibenzothiophène (m/z=226Th).....	III.155
III.F- APPLICATIONS AUX COUPES PÉTROLIÈRES: GAZOLES AVANT ET APRÈS HYDROTRAITEMENT.....	III.159
III.F.1- Gazole de référence.....	III.159
III.F.1.1- Etude en fonction de l'irradiance.....	III.159
III.F.1.2- Passage de la zone intermédiaire à la zone de faible irradiance.....	III.162
III.F.1.3- Etalonnage.....	III.164
III.F.1.4- Etude après rinçage par l'hexane.....	III.165
III.F.2- Etude par FTICRMS des trois coupes de gazoles.....	III.166
III.F.2.1- Comparaison des trois échantillons (processus d'hydrodésulfuration).....	III.166
III.F.2.2- Différenciation des isobares dans une coupe de gazole.....	III.169
III.G- CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	III.171

## Références Chapitre III.....III.172

## CHAPITRE IV : ETUDE DES HAP ET DES ALKYLDIBENZOTHIOPHÈNES PAR GC/ITM.IV.176

IV.A- INTRODUCTION.....	IV.177
IV.B- DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.....	IV.177
IV.B.1- Chromatographie en phase gazeuse.....	IV.177
IV.B.1.1- Schéma du dispositif.....	IV.177
IV.B.1.2- Optimisation des conditions opératoires.....	IV.177
a- Détermination de la colonne et de la rampe de température.....	IV.178
b- Détermination de la température de l'injecteur et du mode d'injection Split/Splitless.....	IV.179
c- Chromatogramme obtenu pour 24 composés.....	IV.183
d- Chromatogramme des alkyldibenzothiophènes en C3.....	IV.184
IV.B.2- Piège à ions quadripolaire.....	IV.187
IV.B.2.1- Description du dispositif.....	IV.187
IV.B.2.2- Principe de confinement.....	IV.189
a- Equation du potentiel.....	IV.189
b- Equation du mouvement (équation de Mathieu).....	IV.190
c- Diagramme de stabilité.....	IV.190
IV.B.2.3- Description du mode de fonctionnement avec le Saturn 2000.....	IV.194
IV.B.2.4- Contrôle automatique du nombre d'ions piégés (AGC).....	IV.195
IV.C- SPECTRE DE MASSE DES H.A.P. EN IMPACT ÉLECTRONIQUE.....	IV.197
IV.C.1- Exemple d'hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	IV.197
IV.C.2- Spectre de masse par impact électronique des alkyldibenzothiophènes.....	IV.198
a- Spectre IE du dibenzothiophène.....	IV.198
b- Spectre EI du 4-méthylidibenzothiophène.....	IV.198
c- Spectre IE du 4,6-diméthylidibenzothiophène.....	IV.199
d- Spectre EI d'un C3-dibenzothiophène.....	IV.199
IV.D- SPECTRES DE FRAGMENTATION PAR ÉJECTION CID NON RÉSONANTE.....	IV.199
IV.D.1- Expériences de dissociations (CID).....	IV.199
IV.E- DIFFÉRENCIATION DES COMPOSÉS AROMATIQUES PAR IONISATION CHIMIQUE.....	IV.201
IV.E.1- Réactions engagées.....	IV.202
a- Transfert de proton.....	IV.202
b- Transfert de charge.....	IV.203

## Sommaire

---

c- Addition d'un fragment .....	IV.204
d- Abstraction d'hydrure.....	IV.204
<i>IV.E.2- Etudes bibliographiques.....</i>	<i>IV.204</i>
a- Ionisation chimique positive.....	IV.204
<i>IV.E.3- Fonctionnement du mode d'ionisation chimique avec le piège à ion ITMS .....</i>	<i>IV.206</i>
a- Contrôle et formation des ions.....	IV.206
b- Exemple d'optimisation des paramètres pour le dichlorométhane .....	IV.207
ETAPE ① : Ionisation du gaz réactif.....	IV.209
ETAPE ② : Réaction ion-molécule .....	IV.209
ETAPE ③ : Analyse et ETAPE ④ Amplitude d'éjection.....	IV.211
<i>IV.E.4- Application de l'ionisation chimique aux H.A.P.....</i>	<i>IV.213</i>
IV.E.4.1- Ionisation chimique d'un mélange de vingt quatre composés par le dichlorométhane.....	IV.213
a- Détermination de la provenance des pics M+13 et M+47.....	IV.214
b- Ionisation chimique des HAP .....	IV.216
c- Influence de la pression.....	IV.217
<i>IV.E.5- Ionisation chimique des alkylidibenzothiophènes .....</i>	<i>IV.217</i>
IV.F- CONCLUSION .....	IV.219
<b>Références Chapitre IV.....</b>	<b>IV.220</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>224</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>227</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

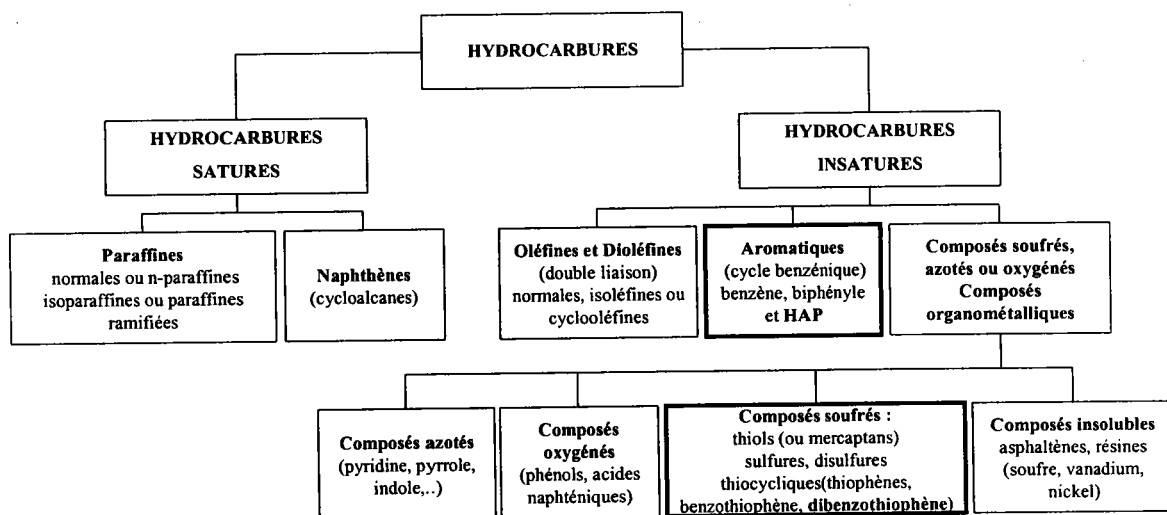
### *A-Source d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (H.A.P)*

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et composés isologues possédant un ou plusieurs hétéroatomes (S, O ou N) peuvent provenir de deux sources distinctes (naturelles ou anthropogéniques) : [Lee, 1981], [Bjørseth, 1983], [Vo-Dinh, 1989].

#### *a-Sources Naturelles*

Leur présence est attribuée à des processus naturels comme la synthèse par certaines bactéries ou plantes ou à la contribution de combustion de feu de forêt ou de broussailles. Ils sont présents dans tous les combustibles fossiles notamment du bois, de coke, de pétrole et du mazout.

Le raffinage des produits pétroliers conduit, à partir du pétrole brut, à la formation du pétrole lourd et léger, de l'essence, de l'asphalte, de bases pour les huiles de graissage. Dans chacun de ces produits, on retrouve trois familles de composés en proportion différente: les hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques ainsi qu'une part mineure de composés élémentaires, polaires et insolubles.



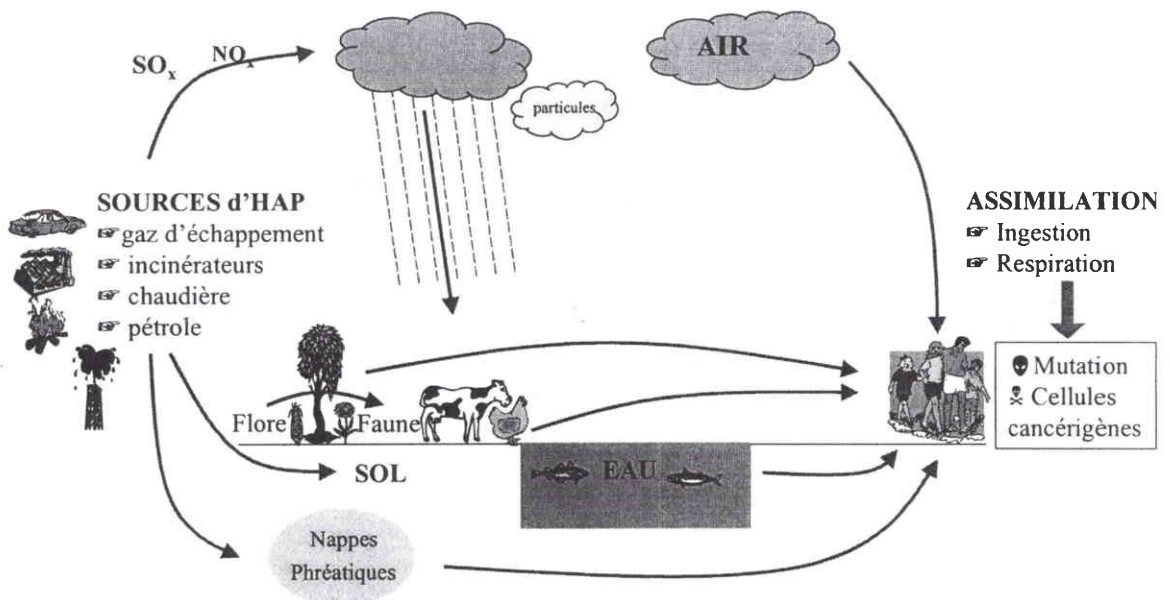
La présence de soufre, d'oxygène ou d'azote dans la matière première donne lieu aux isologues HAP possédant un hétéroatome.

Le soufre se retrouve dans tous les combustibles fossiles, sous la forme de pyrite dans la matière minérale et sous la forme d'hétérocycles, de groupements thiols, de sulfures et de disulfures dans la matière organique.

### *b-Sources Anthropogéniques*

La combustion est le processus prédominant permettant de convertir les matières fossiles en énergie. Mais lorsque cette combustion est incomplète, elle devient alors la première source de rejets d'hydrocarbures aromatiques dans l'environnement. Les chaudières à combustion externe (chauffage domestique ou industriel) ou interne (production d'électricité), les incinérateurs, les procédés industriels (production de créosote<sup>1</sup>, de gaz ou de pétrole, fabrication de produits chimiques, métaux de première et seconde fusion, produits alimentaires, agriculture), les sources mobiles (véhicules routiers) sont les principales sources d'émission d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (H.A.P).

### *B-Transfert dans l'environnement*



Les HAP sont donc présents à tous les niveaux de la biosphère (air, eau, sédiments et organismes). Ils se retrouvent dans l'environnement sous forme de mélanges complexes.

Ils se retrouvent dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou sous forme particulaire. En phase gazeuse, les HAP réagissent avec des radicaux hydroxy ou azotés pour former en présence de  $NO_x$  des dérivés toxiques de nitroaromatiques. Il est nécessaire d'identifier les différentes familles de composés présents et dans chacune d'elles d'essayer de séparer et caractériser les divers isomères. En effet, parmi les HAP, certains possèdent des propriétés

<sup>1</sup> Créosote : mélange huileux de phénols et de crésols obtenu par distillation des goudrons du bois (hêtre, bouleau) et servant à protéger des parasites.

cancérogènes bien plus marquées que d'autres bien qu'ayant des structures voisines. Ces HAP sont de plus très stables, difficilement dégradables par voie chimique ou microbiologique et ont tendance à s'accumuler dans l'environnement. Ils sont généralement considérés comme des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) par l'agence américaine de protection de l'environnement.

### ***C-Domains d'applications***

#### **C.1-Astrophysique**

Depuis une vingtaine d'années, l'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques est devenue l'un des centres d'intérêt de la communauté astrophysicienne. En effet, bien que la présence d'HAP dans le milieu interstellaire n'ait été clairement démontrée, diverses observations présument de leur existence. Ils permettraient d'expliquer les bandes interstellaires diffuses (DIBs) observées en absorption dans le visible et les bandes infrarouges observées en émissions dans de nombreux objets astronomiques (3,3; 6,2; 7,7; 8,6 et 11,3  $\mu\text{m}$ ). [Boissel, 1994]. Léger et Puget ont en effet montré en 1984 les similarités entre les spectres d'émissions infrarouges de la nébuleuse HD 44179 et du spectre d'émission du coronène à 600K. [Léger, 1984, 1986]. La particularité de la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions (FTICRMS), consistant à pouvoir conserver les ions pendant une période très longue (>5min) dans la cellule, permet alors dans le cadre de l'analyse des HAP de se rapprocher des conditions interstellaires. [Marty, 1996], [Kage, 1999]

#### **C.2-Industries pétrolières**

Les fractions sont généralement constituées d'un nombre important de composés. Leur détection est donc très complexe. On ne peut pour l'instant qu'effectuer une séparation des familles de composés en fonction de leur point d'ébullition. La connaissance plus exacte des composés des différentes fractions ainsi que des produits de raffinage permettrait de mieux contrôler les processus de fabrication et de définir les traitements les plus appropriés. L'exemple le plus significatif est la détection des composés soufrés. Le soufre inorganique peut facilement être retiré en utilisant des méthodes de séparation chimique. Mais en ce qui concernent les composés organosoufrés, la désulfuration est beaucoup plus difficile. Or présents dans les produits pétroliers, ils modifient leur stabilité et leur

stockage. Les oxydes de soufre formés par combustion des matières fossiles entraînent la pollution de l'air et la création de pluies acides. Présents dans les carburants de véhicules de transport, ils "empoisonnent" les catalyseurs et entraînent des problèmes de corrosion ou d'abrasion du moteur. Divers processus d'hydrodésulfuration sont donc mis en place au préalable pour extraire les composés organosoufrés en utilisant des catalyseurs inorganiques mais cela nécessite des températures et des pressions élevées. D'autre part, certains composés organosoufrés comme les alkyldibenzothiophènes sont réfractaires aux différents traitements d'hydrodésulfuration en raison d'un encombrement stérique. Certaines équipes se tournent alors vers la désulfuration des gazoles en utilisant des bactéries. [Rudzinski, 1999]

### C.3-Biochimie et normes

#### C.3.1-Biochimie et toxicologie

Les études biologiques concernent essentiellement le transfert des substances persistantes bioaccumulables et toxiques (PBT) dans l'environnement et les risques possibles pour l'homme. De nombreuses études ont en effet démontré le caractère cancérigène des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Mais les seuils de toxicité sont souvent difficiles à établir car ils dépendent du nombre et du type de composés. C'est pour cette raison qu'il est important de pouvoir effectuer la différenciation des isomères dans des mélanges complexes. *Les études épidémiologiques sont aussi très problématiques car il faut trouver un composé traceur qui ne réagit pas chimiquement ou qui n'est pas produit par réaction photochimique dans l'atmosphère. (mal dit).* Il faut de plus qu'il soit en quantité suffisante pour permettre sa détection. De plus, il faut pouvoir détecter les métabolites qui sont aussi dangereux (exemple du benzo[a]pyrène diol epoxide (BPDE)).

#### C.3.2-Norme Européenne

Parallèlement les normes deviennent de plus en plus draconiennes sur l'analyse des rejets d'hydrocarbures aromatiques dans le sol, l'eau et l'air.

En ce qui concerne la pollution de l'eau de consommation, la limite est de 0.2µg/L pour le total des six substances suivantes : fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]-fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[ghi]pérylène et indeno[1,2,3-*cd*]pyrène et de

0.01µg/L pour le benzo[a]pyrène seul. Les prochaines directives doivent fixer prochainement ce taux à 0.1µg/L.

En ce qui concerne la pollution atmosphérique, les analyses des HAP sont incluses pour l'instant dans la détection des particules ou poussières avec des valeurs guides de 100 à 150 mg/m<sup>3</sup> et des valeurs limites de 250mg/m<sup>3</sup>. Les projets de directives prévus pour la fin de l'année envisagent d'inclure une vingtaine d'HAP dans la liste des substances toxiques et d'abaisser le seuil de déclaration.

*Les industries pétrolières sont aussi concernées. L'exemple peut être explicité sur le taux de composés organosoufrés présents dans les gazoles. La prochaine norme vise en effet à abaisser le taux actuel de 500ppm à 350ppm en 2000 et à 50ppm en 2005.*

### ***D-Objectifs et plan de la thèse***

Le sujet de cette étude concerne la détection et l'identification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et isologues soufrés, azotés ou oxygénés par différentes techniques de spectrométrie de masse : la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICRMS) et la spectrométrie de masse par piégeage d'ions (ITMS). Cette classe de composés est en effet impliquée dans de nombreux domaines de recherches : en astrophysique, dans le domaine de la santé (biologie et toxicologie), dans les études d'environnement : au niveau des sols, de l'eau et de l'air et dans les laboratoires de géologie, de catalyse ou de recherches pétrolières. Les objectifs sont parfois différents mais les problèmes rencontrés sont généralement identiques : la séparation et l'identification des composés.

Notre objectif est donc d'étudier plus particulièrement les composés aromatiques (HAP, hétérocycles soufrés, azotés ou oxygénés) présents dans une coupe de gazole et pouvoir estimer les teneurs en produits soufrés et/ou suivre l'évolution des produits après un traitement d'hydrodésulfuration. Pour ce faire, il fallait utiliser un spectromètre de haute résolution pour permettre de séparer les hydrocarbures aromatiques polycycliques des composés isologues soufrés. La spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FTICRMS) constituait la seule technique permettant d'obtenir un pouvoir de résolution supérieur à 60 000. Cependant l'introduction directe des échantillons nécessitait une bonne tenue sous vide des hydrocarbures. Nous avons donc été amenés à former des complexes donneur-accepteur d'électrons pour fixer spécifiquement les HAP dans la cellule FTICRMS.

Le chapitre I présente une description détaillée des composés étudiés et de leurs propriétés (toxicologiques, physiques). Cette description sera suivie d'une étude des complexes par spectrophotométrie UV/Visible. En effet, la détermination de certaines caractéristiques physiques (l'énergie des bandes de transfert, les constantes de stabilité, les énergies d'ionisation) sont autant de paramètres qui nous seront utiles pour les analyses suivantes.

La seconde partie sera consacrée à l'utilisation de la spectrométrie de masse par transformée de Fourier. Cette description s'articulera autour de thèmes aussi bien fondamentaux qu'expérimentaux pour permettre au lecteur de comprendre les problèmes rencontrés au cours de cette étude (ionisation laser, excitation, étalonnage, mode hétérodyne)

Le chapitre III présentera alors les résultats obtenus sur les composés isolés ou sous forme de mélanges. Nous examinerons l'influence des différents paramètres instrumentaux (laser, conditions de dépôt, étalonnage et haute résolution). Nous appliquerons alors cette technique aux coupes de gazoles.

Pour compléter l'étude, nous analyserons dans le chapitre IV les hydrocarbures aromatiques polycycliques par spectrométrie de masse par piégeage d'ions. En effet, cette technique permettra, en utilisant différents liquides réactifs, de pouvoir différencier certains composés isomères.

Nous concluons ce travail en explicitant les avantages et les limitations de la méthode. Et nous évoquerons les différentes perspectives que comporte l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques par FTICRMS

### Références

- [Bjørseth, 1983] **Bjørseth A.**, Handbook of Polycyclic aromatic hydrocarbons, *Marcel Dekker Inc*, NY., 1983.
- [Boissel, 1994] **Boissel P.**, The diffuse Interstellar Bands, *AGGM Tielens and TP Snow Eds*, Kluwer Dordrecht, 1994.
- [Kage, 1999] **Kage D., McFarland K., Szczepanski J., Vala M., Eyler J.**, Photodissociation and clustering reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ions, Proceeding of the 47<sup>th</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, June 13-17, 1999, Dallas, Texas.
- [Lee, 1981] **Lee M., Novotny M., Bartle K.**, Analytical chemistry of Polycyclic aromatic compounds, *Academic Press*, London., 1981.

## Introduction Générale

---

- [Léger, 1984]     **Léger A., Puget J.L.**, *Astron. Astrophys.*, 1984, L5, 137.
- [Léger, 1986]     **Léger A., d'Hendecourt L.**, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics, *Kluwer Publishers*, Dordrecht, 1986.
- [Marty, 1996]     **Marty P., DeParseval P., Klotz A., Chaudret B., Serra G., Boissel P.**, Gas phase formation and reactivity of iron naphthylene cations : a route for polycyclic aromatic hydrocarbon growth, *Chem Phys Letters*, 1996, 256, 669-674.
- [Rudzinski,1999] **Rudzinski W.E., Rodriguez R., Sassman S., Sheedy M., Smith T., Watkins L.M.**, Bacterial desulfurization studies of organosulfur-enriched mayan crude oil extracts using liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization/mass spectrometry, *Proceeding of the 47<sup>th</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, June 13-17, 1999, Dallas, Texas.
- [Vo-Dinh, 1989]     **Vo-Dinh Tuan**, Chemical Analysis of Polycyclic aromatic compounds, *John Wiley & Sons*, NY., 1989.



# **CHAPITRE I**

**Etude des complexes donneur-  
accepteur d'électrons par  
spectrophotométrie UV/ Visible**

## **Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible**

### ***I.A-Introduction***

Comme nous l'expliquerons plus tard, peu d'analyses ont été réalisées sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques de petites tailles par spectrométrie de masse à transformée de Fourier ou par son homologue la spectrométrie de masse à temps de vol. L'explication réside en fait dans la difficulté à analyser les échantillons en raison de leur faible stabilité sous vide.

Cependant l'utilisation de complexes donneur-accepteur d'électrons s'est révélée un excellent moyen pour résoudre ce problème. L'étude des complexes et de leurs propriétés physiques et chimiques était alors nécessaire pour comprendre ensuite le comportement des composés sous l'action des processus d'ablation/ionisation laser. La spectrophotométrie UV/Visible nous a alors permis de déterminer certaines constantes.

Nous décrirons d'une part les composés qui seront étudiés tout au long de ce mémoire et d'autre part, nous expliciterons plus en détail la méthodologie permettant d'étudier les complexes donneur-accepteur d'électrons.

### ***I.B-Présentation des composés étudiés***

#### **I.B.1-Hydrocarbures aromatiques polycycliques et isologues soufrés, et oxygénés.**

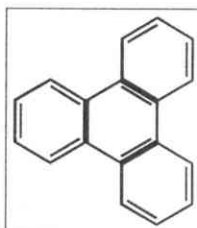
##### **I.B.1.1-Formules et nomenclatures**

###### ***a-Isomères, isobares, isologues et séries homologues***

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) regroupent l'ensemble des molécules constituées de cycles aromatiques (à cinq ou six atomes de carbone) et dont les cycles sont reliés entre eux par au moins deux atomes de carbone. Pour inclure les hydrocarbures aromatiques possédant un ou plusieurs hétéroatomes soufrés, nitrés ou oxygénés, on parle de composés aromatiques polycycliques. Les HAP ont la particularité de posséder un nombre non négligeable d'*isomères de structure* (c'est-à-dire possédant la même formule

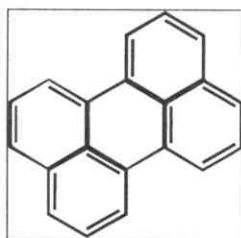
brute et la même masse moléculaire mais des formules développées différentes). On divise parfois les systèmes en deux parties : les catacondensés et les péricondensés.

Les catacondensés regroupent la famille de composés n'ayant aucun atome de carbone participant à plus de deux cycles benzéniques (Figure 1 : triphénylène). Ils possèdent donc  $n$  faces communes et  $2n$  atomes communs.



**Figure 1 : Structure du Triphénylène  
(3 faces communes et 6 atomes de carbones en communs)**

Les péricondensés représentent les composés ayant un ou plusieurs atomes de carbones engagés dans plus de trois cycles (Figure 2 : pérylène). Ils possèdent  $n$  faces communes et moins de  $2n$  atomes communs.



**Figure 2 : Structure du Pérylène  
(6 faces communes et 8 atomes en communs)**

Le Tableau I présente, dans chaque cas, le nombre de possibilités de former les isomères d'HAP ne comprenant que des cycles à six. On obtient alors un nombre élevé d'hydrocarbures constitués de deux à huit noyaux (1896 possibilités).

Nombre de cycles	Cata-Condensés	Péri-Condensés	Somme d'isomères
1	1	0	1
2	1	0	1
3	2	1	3
4	5	2	7
5	12	10	22
6	37	45	82
7	123	210	333
8	446	1002	1448
<b>Total</b>			<b>1896</b>

**Tableau I : Nombre d'HAP isomères possibles [Bjørseth, 1983]**

A cela s'ajoutent les *séries homologues* c'est-à-dire les molécules possédant des radicaux méthyles, éthyles, propyles, etc. sur différents atomes de carbone. On augmente alors considérablement la liste des isomères. (1,2 ou 9-méthylanthracène, 1, 2, 3, 4 ou 9-méthylphénanthrène à la masse 192).

L'identification et la séparation de ces composés demeurent les préoccupations principales. La séparation s'effectue généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou par HPLC, et l'identification s'effectue en comparant les temps de rétention. Mais lorsque l'on étudie des mélanges complexes, il est parfois nécessaire de faire appel à des méthodes plus spécifiques telles que l'ionisation chimique avec différents gaz réactifs (cf. Chapitre IV) ou la cationisation des espèces [Morizur, 1998].

Des "interférences" proviennent également des hydrocarbures aromatiques *isologues* possédant un hétéroatome (N, S, O). On parle dans ce cas de composés "*isobariques*" soufrés, nitrés ou oxygénés. Ce sont des composés qui possèdent une masse moléculaire identique mais des formules brutes différentes. La résolution nécessaire pour séparer ces composés est généralement très supérieure à celle que l'on peut obtenir couramment sur les spectromètres de masse. L'utilisation d'appareils permettant d'effectuer des analyses de haute résolution telle que la FTICRMS est donc nécessaire pour effectuer la différence entre les doublets C<sub>2</sub>H<sub>8</sub> et S, CH<sub>4</sub> et O, CH<sub>2</sub> et N, C<sub>3</sub> et SH<sub>4</sub>. Le chapitre III présentera quelques exemples de séparations "isobariques" avec, entre autre, la séparation du benzo[ghi]fluoranthène et du triméthylthiophène à la masse 226m/z.

### ***b-Nomenclature des HAP***

La nomenclature des hydrocarbures aromatiques polycycliques n'a pas été définie systématiquement depuis le début de sa constitution. Les premiers noms définissaient la couleur (fluoranthène), la forme des molécules (coronène) ou les premiers composés identifiés dans le charbon (naphtalène, pyrène). Il était donc difficile, par la suite, de supprimer tous les noms usuels et de redéfinir entièrement la classification. L'IUPAC<sup>1</sup> a donc conservé une partie des appellations et qualifié les autres composés suivant les règles suivantes : [Hand. , 65<sup>th</sup> Ed.]

#### ♦ Structure de base :

Une liste de trente-cinq noms a été définie constituant les principales molécules de base : pentalène, indène, *naphtalène*, azulène, heptalène, biphénylène, as-indacène, s-indacène,

---

<sup>1</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

acénaphthylène, *fluorène*, phénalène, *phénanthrène*, *anthracène*, *fluoranthène*, acéphénanthrylène, acéanthrylène, *triphénylène*, *pyrène*, *chrysène*, *naphthacène*, pléiadène, picène, *pérylène*, pentaphène, *pentacène*, tétraphénylène, hémaphène, hémacène, rubicène, coronène, trinaphthylène, heptaphène, heptacène, pyranthène, ovalène.

### ♦ Orientation des cycles :

Les cycles sont orientés de manière à obtenir le maximum de cycles suivant l'axe horizontal et un nombre maximal de cycles dans la partie supérieure droite. (Figure 3)

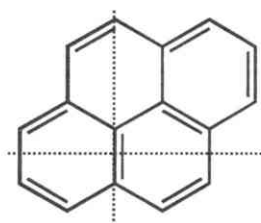


Figure 3 : Exemple d'orientation pour le Pyrène

### ♦ Numérotation et différenciation des isomères :

La numérotation débute à partir de l'atome de carbone situé dans la partie supérieure droite et non engagé avec un cycle. Les atomes de carbone sont ensuite numérotés dans le sens des aiguilles d'une montre (excepté l'anthracène et le phénanthrène) et sans prendre en compte les atomes communs à deux cycles. (Figure 4)

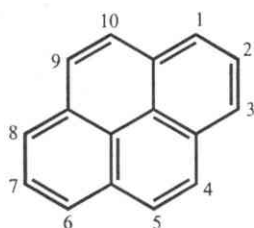


Figure 4 : Numérotation des atomes de carbone du Pyrène

Les atomes de carbone engagés dans les liaisons de deux cycles sont désignés par les lettres romaines "a", "b", "c", etc. Les atomes de carbone prennent la valeur du carbone précédent et se placent en fonction du sens des aiguilles d'une montre. Pour la numérotation des carbones intérieurs, on prend la plus grande valeur et on numérote toujours dans le sens des aiguilles d'une montre. (Figure 5)

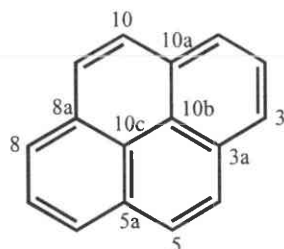


Figure 5 : Numérotation des atomes de carbone intérieurs du Pyrène

### ◆ Préfixes:

Les préfixes désignant les groupements attachés sont désignés par le nom de l'hydrocarbure en modifiant la terminaison par -o ou par -a plutôt que -ène (acénaphtho, anthra, benzo, naphtho, pérylo, phénanthro) et rangés dans l'ordre alphabétique (**benzo**[a]pyrène, **indéno**[1,2,3-*cd*]pyrène). On ajoute la numérotation "a", "b", etc. en italique pour indiquer la position du groupement rattaché sur le composé parent de base. Lorsque plusieurs groupements sont possibles, on choisit généralement le plus faible (dibenzo plutôt que naphtho). (Figure 6)

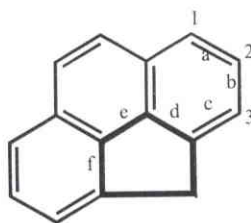


Figure 6 : Numérotation des faces d'attachement du 4*H*-cyclopenta[*def*]phénanthrène

Pour les monocycles autres que le benzène, on emploie la notation cyclo suivie du préfixe numéral (4*H*-cyclopenta[*def*]phénanthrène).

### ◆ Groupements CH<sub>2</sub>

Le groupement CH<sub>2</sub> d'un cycle est indiqué par la lettre *H* en italique précédée du numéro de l'atome de carbone, excepté pour les noms triviaux comme le fluorène, l'acénaphthène et l'indène.

Le numéro de l'atome de carbone est toujours choisi le plus faible possible. (Figure 7)

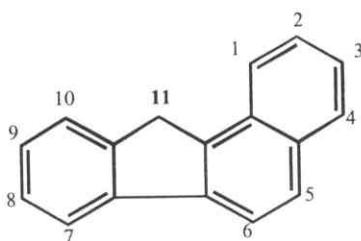


Figure 7 : Numérotation du groupement CH<sub>2</sub> dans le cas du 11*H*-benzo[*a*]fluorène

Dans le cas où plusieurs groupements figureraient, on utilise les préfixes dihydro, tétrahydro (9,10-**dihydro**anthracène) et les atomes d'hydrogène sont préférentiellement fixés sur le plus petit atome de carbone.

Pour les isologues possédant un hétéroatome, on conserve les mêmes règles en utilisant comme composés de base pour le soufre : le thiophène avec les préfixes suivants (naphtho,

benzo, dibenzo, phénathro, chryséno etc.), pour l'oxygène : le furane et pour l'azote : quinoléine, pyridine, carbazole, acridine et phénanthridine

Le tableau 1, 2, 3 (cf. Annexe I) recense l'ensemble des hydrocarbures aromatiques polycycliques et isologues soufrés utilisés dans toutes nos études (spectrophotométrie UV/Visible, FTICRMS et ITMS). Nous avons également indiqué, entre parenthèses, les anciennes dénominations employées pour certains HAP car de nombreux ouvrages référencés (concernant entre autre l'étude des complexes à transfert de charge) ont été publiés vers les années soixante-dix alors que la nomenclature officielle n'était pas encore bien établie.

### I.B.1.2- Caractéristiques toxicologiques

C'est à partir de 1930 que Kennaway and Hieger ont démontré le caractère cancérigène du dibenz[*a,h*]anthracène et en 1933 que Cook, Hewett et Hieger ont mis en évidence l'effet cancérigène et mutagène du benzo[*a*]pyrène (présent dans des suies de cheminées). [Kennaway, 1930], [Cook, 1933]. Plusieurs études ont ensuite démontré que la toxicité des composés était liée aux caractéristiques spécifiques d'un composé. Certains isomères se sont alors révélés beaucoup plus actifs que d'autres. Mais l'identification précise des composés et/ou la définition des risques réels et des doses minimales d'exposition aux HAP restent une étude toujours très difficile à mener car la plupart des composés se retrouvent à faible dose, sous différentes formes, et dans différentes matrices. [Thomson, 1998].

L'agence internationale pour la recherche contre le cancer IARC<sup>2</sup> a rassemblé et défini dans un ensemble de monographies, l'ensemble des études, des évaluations et des données toxicologiques recueillies pour environ 900 composés. Elle a ainsi dressé un classement des différents produits en fonction de leur toxicité pour l'homme. Une centaine d'HAP et de nitro-HAP sont ainsi divisés en quatre catégories :

Le groupe 1 constitue l'ensemble des composés ou mélanges présentant une activité cancérigène et mutagène prouvée pour l'homme.

Le groupe 2 rassemble les agents ou mélanges probablement cancérigènes pour l'homme.

Le groupe 3 réunit les composés pour lesquels les données ou les études ne permettent pas d'établir de preuves irréfutables de leur toxicité ou de leur inactivité.

---

<sup>2</sup> International Agency for Research on Cancer

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

Le groupe 4 rassemble les agents ou les mélanges ne présentant pas de risques pour l'homme. [IARC, 1989].

C'est ainsi que la majorité des HAP se retrouvent dans la catégorie des composés probablement cancérigènes (2A,2B) ou dans le groupe 3 dont les études ne permettent pas d'effectuer un diagnostic précis.

Cependant, à l'heure actuelle, seuls quelques HAP sont effectivement recherchés dans les différentes matrices polluées comme les seize principaux polluants définis par l'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA)<sup>3</sup> : (cf. Tableau II).



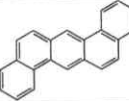
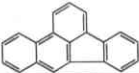
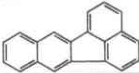
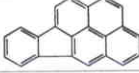
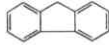
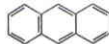
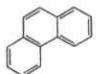
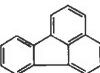
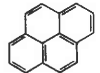
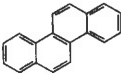
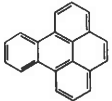
Benzo[ <i>a</i> ]anthracène (228)		2A	3	
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène (252)				
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracène (278)				
		Composés probablement cancérigènes pour l'homme		
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène (252)		2B		Caractère cancérigène non établi
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène (252)				
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i> ]pyrène (276)				
		Caractère cancérigène pour l'homme possible		
Fluorène (166)				
Anthracène (178)				
Phénanthrène (178)				
Fluoranthène (202)				
Pyrène (202)				
Chrysène (228)				
Benzo[ <i>ghi</i> ]pérylène (276)				

Tableau II : Principaux polluants définis par EPA

D'autre part, les estimations des risques cancérigènes sont généralement établies par rapport aux taux définis pour le benzo[*a*]pyrène sans prendre en compte l'influence des autres HAP. [Butler, 1993]. Par conséquent, les risques réels associés aux hydrocarbures aromatiques polycycliques sont trop souvent sous-estimés.

<sup>3</sup> Environmental Protection Agency



I.B.1.3-Caractéristiques physiques des HAP

*a-Pression de vapeur*

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques se présentent, à température ambiante, sous la forme solide. Mais lorsque ces composés sont soumis à un vide poussé, ils passent rapidement en phase gazeuse par sublimation.

Les données des pressions de vapeur obtenues dans la littérature sont très variables et dépendent essentiellement de la méthode de mesure. (cf. tableau 5, Annexe I). A titre d'exemple, la pression de vapeur de l'anthracène obtenue par Hinckley est de  $9,1 \cdot 10^{-2}$  Pa [Hinckley, 1990], alors que celle obtenue par méthode de saturation du gaz nous donne une valeur de  $1,21 \cdot 10^{-3}$  Pa [Nass, 1995].

La Figure 8 indique l'échelle des tensions de vapeur des différentes molécules étudiées d'après Nass et celles que nous avons estimées en fonction de la pression dans la cellule FTICRMS. On constate que la majorité des composés possèdent une valeur de tension de vapeur supérieure à celle de l'enceinte d'analyse (de l'ordre de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Pa) et plus particulièrement, ceux de faible poids moléculaire.

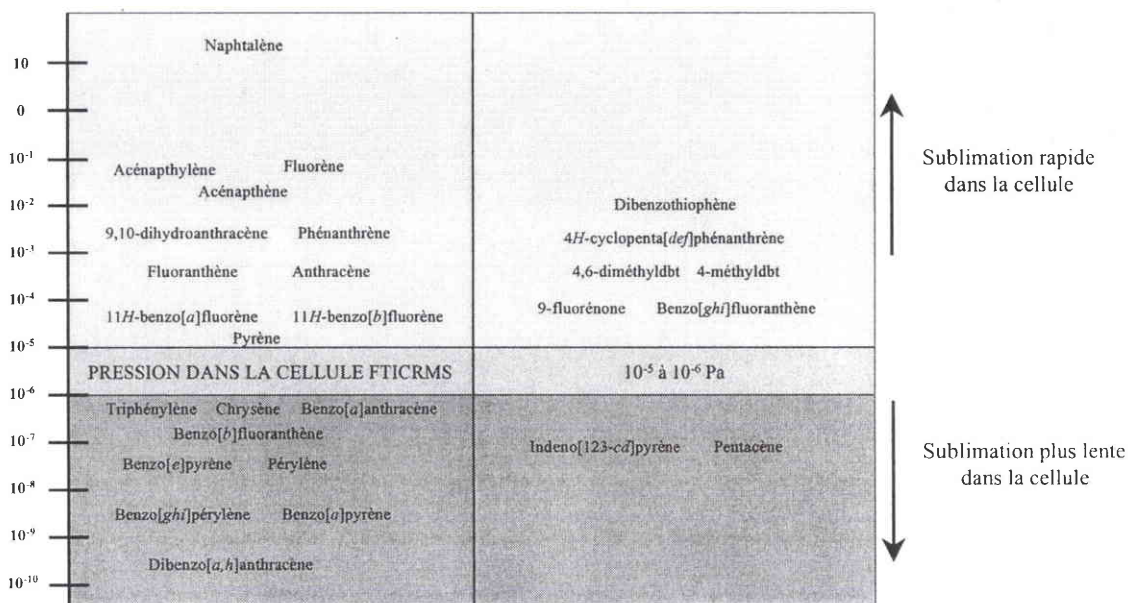


Figure 8 : Pression de vapeur [Nass, 1995]

Cette propriété est d'autant plus importante qu'elle représente l'une des plus grandes limitations dans l'analyse des HAP par introduction directe dans la cellule FTICRMS.

En effet, si l'on ne fixe pas les HAP, on observe la sublimation des composés au niveau de l'enceinte d'échantillonnage ou dans le spectromètre après quelques heures d'expérimentation.

Plusieurs méthodes ont été envisagées pour permettre leur analyse : utilisation de matrices, de membranes, de complexes d'inclusions etc. (cf. Chapitre III). Nous avons choisi d'utiliser les complexes donneur-accepteur d'électrons car ils permettent de former des espèces stables en pression mais facilement dissociables en ionisation laser.

### I.B.2-Complexe donneur-accepteur d'électrons

Les propriétés physiques et spectroscopiques des HAP sont majoritairement dominées par la présence des systèmes  $\pi$  conjugués. Le transfert d'un électron d'une orbitale moléculaire de haute énergie vers une orbitale voisine de plus basse énergie est aisé. Les hydrocarbures aromatiques ont alors la particularité de former des complexes donneur-accepteur d'électrons avec un grand nombre de composés possédant des orbitales libres de faibles énergies.

A l'origine, les complexes donneur-accepteur d'électrons furent surtout utilisés en chromatographie sur couches minces (TLC<sup>4</sup>) pour effectuer la séparation des hydrocarbures. [Cagniant, 1992]. En effet, l'identification des HAP sur un simple gel de silice n'était pas assez efficace. L'ajout des accepteurs d'électrons a permis de ralentir la migration des espèces en fonction de la force du complexe formé et donc de mieux les séparer. Beaucoup d'accepteurs furent testés. L'urée et le diméthylformamide furent sans effet. Le tétracyanoéthylène fut plus efficace sur les substituants de benzène que sur les HAP. Ce furent alors surtout la caféine, l'anhydride benzène-tétracarboxylique (PMDA), et la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone qui apportèrent les meilleurs résultats. [Libícková, 1969]. Mais le développement des nouvelles techniques analytiques (chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide haute pression) a alors rapidement supplanté cette méthode d'analyse.

Par ailleurs, de nombreux auteurs ont étudié en phase liquide la complexation des hydrocarbures aromatiques polycycliques avec de nombreux accepteurs d'électrons pour déterminer certaines propriétés : le 1,1,2,2-tétracyanoéthylène [Merrifield, 1958, Dewar,

---

<sup>4</sup> Thin-layer chromatography

1966, Bruni, 1997], le 1,3,5-trinitro-benzène [Dewar, 1961], l'iode [Rose, 1959, Chowdhury, 1960,], le tétrachloro-1,1-benzoquinone (p-chloranil) [Chakrabarti, 1964, Briegleb, 1961] et le 2,4,6-trinitrophénol (acide picrique) [Reshamwala, 1966a, 1966b]. Nous avons choisi d'utiliser cinq types accepteurs (cf. tableau 4, Annexe I). Le tétracyanoéthylène et l'acide picrique constituent les composés de référence car ils ont été largement étudiés. Ensuite, nous avons choisi le tétrachloro-1,2-benzoquinone (o-Chloranil), pour comparer les résultats obtenus dans la littérature avec le p-Chloranil. Puis nous avons testé la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone et la 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone, composés possédant de nombreux groupements NO<sub>2</sub>.

Le choix des accepteurs dépend surtout des conditions d'utilisation en FTICRMS comme nous le verrons au cours du chapitre III. Mais dans l'ensemble, nous avons voulu retenir pour les accepteurs deux principales caractéristiques : une faible pression de vapeur et la complexation d'un grand nombre de composés.

Dans ce chapitre, nous détaillerons la méthodologie utilisée pour permettre d'évaluer les énergies d'ionisation de certains HAP inconnus et déterminer les énergies de formation de complexes.

### *I.C-Partie théorique sur les complexes*

Les variations de coloration d'une solution d'iode présentes dans différents solvants restaient encore inexplicables 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 proviennent donc de l'association de deux molécules qui résultent du 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  $\pi$ -orbitale liante est occupée par deux électrons de spins opposés et les orbitales anti-liantes sont inoccupées. Le complexe se forme donc 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).

### I.C.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 trop importantes pour qu'il soit possible de décrire les liaisons par des forces de Van der Waals (interaction de Keesom, interaction de Debye ou de London) mais pas assez pour parler de liaisons covalentes. Il a donc fallu introduire la possibilité d'une interaction intermédiaire entre la liaison covalente ou ionique et les liaisons faibles de Van der Waals. [Mulliken]

#### I.C.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 ( $\pi$  et  $\sigma$ ) 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 ( $\sigma$ ), tels que les hydrocarbures aliphatiques qui libèrent un électron de leur orbitale de liaison et forment alors de faibles complexes. Les donneurs ( $\pi$ ), 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

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

avec les accepteurs à nombre pair d'électrons ( $v$ ,  $n$  ou  $\pi$ ), 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 ( $\pi$  et  $\sigma$ ) ou des électrons (radicaux libres  $Q$ ).

Les accepteurs possédant des orbitales libres ( $v$ ) regroupent les cations monoatomiques du type ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), mais sont exclus les composés du type  $\text{B}(\text{X})_3$ ,  $\text{Al}(\text{X})_3$ , qui forment des liaisons tellement fortes qu'il en résulte une liaison covalente. Les accepteurs ( $\sigma$ ) regroupent les halogènes ( $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) ou les molécules halogénées du type  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{ICN}$ . Les accepteurs ( $\pi$ ) 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 ( $n$ ,  $\sigma$  et  $\pi$ ).

Le Tableau III présente quelques exemples de complexes formés entre les différents donneurs et accepteurs d'électrons. Dans notre étude, les complexes formés seront uniquement du type  $\pi$ - $\pi$ .

		ACCEPTEUR			
Structure Electronique  (Nombre d'électrons)		Q (impair)  $\text{X}=\text{F}$ , $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ ou $\text{I}$ , $\text{OH}$ , $\text{NH}_2$ , $\text{H}$ , $\text{NO}_2$	v (pair)  Cations monoatomiques ( $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ) $\text{BF}_3$ , $\text{AlX}_3$ , $\text{HgCl}_2$	$\sigma$ (pair)  Halogènes $\text{X}$ et pseudo halogènes $\text{I}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{ICl}$ , $\text{ICN}$ Alcane halogénés $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$	$\pi$ (pair)  Alcènes, alcynes ou nitro, cyano, haloaromatiques et quinones
D O N N E U R S	<b>R (impair)</b> $\text{Na}$ , $\text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{H}$ , $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$	Composés ( $\text{NaCl}$ , $\text{HCl}$ , $\text{CH}_3\text{Br}$ , $\text{I}_2$ ) ( $\text{TCNQ}$ ) <sub>2</sub>	Réaction intermédiaire	Réaction intermédiaire	Réaction intermédiaire
	<b>n (pair)</b> nitriles, cétones, éthers, amines alcools	Réaction intermédiaire	$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$	Pyridine· $\text{I}_2$ Méthanol· $\text{Br}_2$	Souvent 2 voies Méthanol· $\text{SO}_2$
	<b><math>\sigma</math> (pair)</b> Hydrocarbures aliphatiques, esters	Réaction intermédiaire	$\text{NO}\cdot\text{AlCl}_3$	Cyclohexane· $\text{I}_2$	Cyclohexane·Tétra cyanoéthylène
	<b><math>\pi</math> (pair)</b> Hydrocarbures aromatiques et insaturés	Réaction intermédiaire	Souvent 2 voies $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Ag}^+$	Benzène· $\text{Br}_2$	<b>Pyrène-tétracyanoéthylène</b>

Tableau III : Classification des complexes, Adapté de [Mulliken, 1964]  
( $R$ = groupement alkyle,  $\text{X}=\text{N}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ou  $\text{I}$ ;  $Y$ )

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). Les HAP jouent en effet le rôle de donneur d'électrons avec l'acide picrique ou le 1,3,5-trinitrobenzène et le rôle d'accepteur d'électrons avec la N-diméthylamine. [Yoshihara, 1972].

### I.C.1.2-Théorie simplifiée des bandes de valence [Mulliken, 1969]

**La stabilité du complexe est attribuée à la résonance entre les deux structures (D,A) et (D<sup>+</sup>,A<sup>-</sup>).** 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 :

$$\psi_N(D \cdot A) = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+ - A^-) \quad \text{I.1}$$

(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  $\psi_E$

$$\psi_E(D \cdot A) = a^*\psi_1(D^+ - A^-) - b^*\psi_0(D, A) \quad \text{I.2}$$

$\psi_0$  correspond à la 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.

$\psi_1$  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  $\psi_0$  et  $\psi_1$  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 :

$$(H - W)(a\psi_0 + b\psi_1) = 0$$

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 :

$$\begin{aligned} W_0 &= \int \psi_0 H \psi_0 d\tau \text{ énergie de l'état } \psi_0 \\ W_1 &= \int \psi_1 H \psi_1 d\tau \text{ énergie de l'état } \psi_1 \\ W_{01} &= \int \psi_0 H \psi_1 d\tau \text{ énergie d'interaction entre } \psi_0 \text{ et } \psi_1 \\ S_{01} &= \int \psi_0 \psi_1 d\tau \text{ intégrale de recouvrement} \end{aligned}$$

On obtient

$$\boxed{a(W_0 - W) + b(W_{01} + WS_{01}) = 0} \quad \text{I.3}$$

En multipliant de même par  $\psi_1 d\tau$  et en intégrant sur tout l'espace, on obtient

$$\boxed{a(W_{01} - WS_{01}) + b(W_1 - W) = 0} \quad \text{I.4}$$

Il existe une solution non nulle de ce système lorsque le déterminant est égal à zéro

$$\begin{vmatrix} W_0 - W & W_{01} - S_{01}W \\ W_{01} - S_{01}W & W_1 - W \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions exactes de cette équation quadratique pour  $W$  sont de la forme :

$$W = \frac{1/2 \cdot (W_0 + W_1) - S_{01}W_{01} \pm \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0\beta_1}}{(1 - S_{01}^2)}$$

avec

$$\beta_0 = W_{01} - W_0S_{01}$$

$$\beta_1 = W_{01} - W_1S_{01}$$

$$\boxed{\Delta = W_1 - W_0} \quad \text{I.5}$$

La solution la plus faible  $W_N$  correspond à l'énergie de l'état fondamental :

$$W_N = \frac{1/2 \cdot (W_0 + W_1) - S_{01}W_{01} - \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0\beta_1}}{(1 - S_{01}^2)}$$

La solution la plus élevée  $W_E$  correspond à l'énergie de l'état excité

$$W_E = \frac{1/2 \cdot (W_0 + W_1) - S_{01}W_{01} + \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0\beta_1}}{(1 - S_{01}^2)}$$

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 par

$$W_N = W_0 - X_0 \text{ et } W_E = W_1 + X_1$$

avec  $X_0 = \frac{\beta_0^2}{\Delta} + \text{termes négligeables}$

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 ( $h\nu_{CT}$ ) correspond à la différence d'énergie entre ces deux états :

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N = (W_1 + X_1) - (W_0 - X_0) = \Delta + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{\Delta} \tag{I.6}$$

en substituant  $W_N$  dans les équations I.3 et I.4, on obtient pour le rapport a/b :

$$\rho = \frac{b}{a} = -\frac{(W_0 - W_N)}{(W_{01} - S_{01} W_N)} = -\frac{(W_{01} - S_{01} W_N)}{(W_1 - W_N)}$$

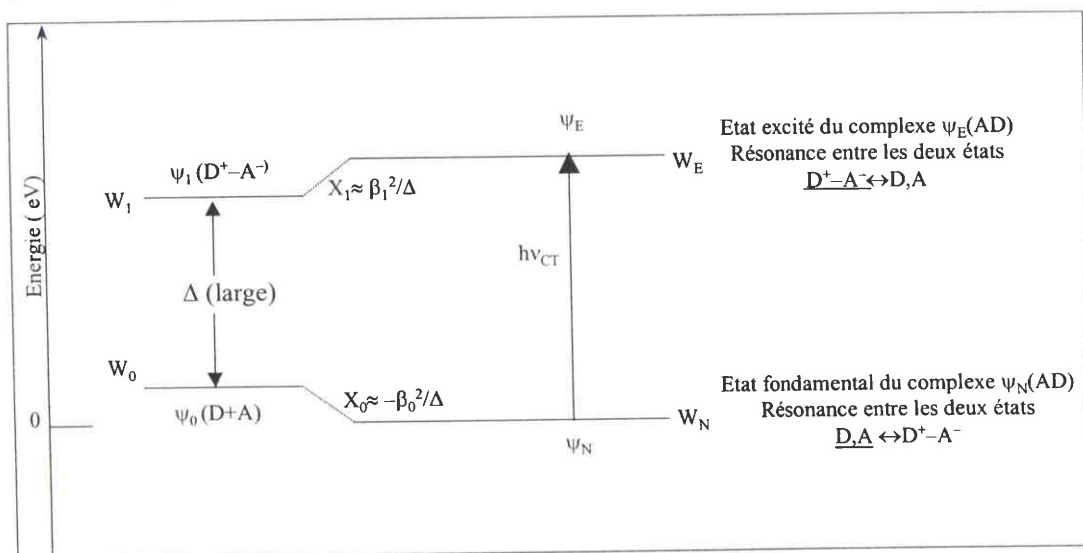
Le même développement théorique peut être défini pour l'état excité et on obtient :

$$\rho^* = \frac{b^*}{a^*} = \frac{(W_{01} - S_{01} W_E)}{(W_0 - W_E)} = \frac{(W_1 - W_E)}{(W_{01} - S_{01} W_E)}$$

Ces expressions combinées aux équations I.1 et I.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 (Figure 9)



**Figure 9 : Diagramme des niveaux d'énergie**



I.C.1.3-Energie de transfert de charge

A partir de la description simplifiée des transitions intermoléculaires, on peut définir une relation entre l'énergie de transfert de charge  $E_{CT}$  et l'énergie d'ionisation  $E_i^D$  du donneur ainsi que l'affinité électronique  $E^A$  de l'accepteur.

$$h\nu_{CT} = \Delta + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{\Delta} \quad \text{(d'après relation I.6)} \quad \text{I.7}$$

On peut de même établir une relation entre  $\Delta$  (relation I.5) et l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et les énergies de Coulomb  $G_1$  et  $G_0$  :

$$\Delta = W_1 - W_0 = E_i^D - E^A + G_1 - G_0 \quad \text{I.8}$$

On obtient donc à partir de l'équation I.7 et I.8, la relation :

$$E_{CT} = h\nu_{CT} = E_i^D - E^A + G_1 - G_0 + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{E_i^D - E^A + G_1 - G_0} \quad \text{I.9}$$

avec  $\nu_{CT}$  la fréquence caractéristique de la transition de transfert de charge intermoléculaire.

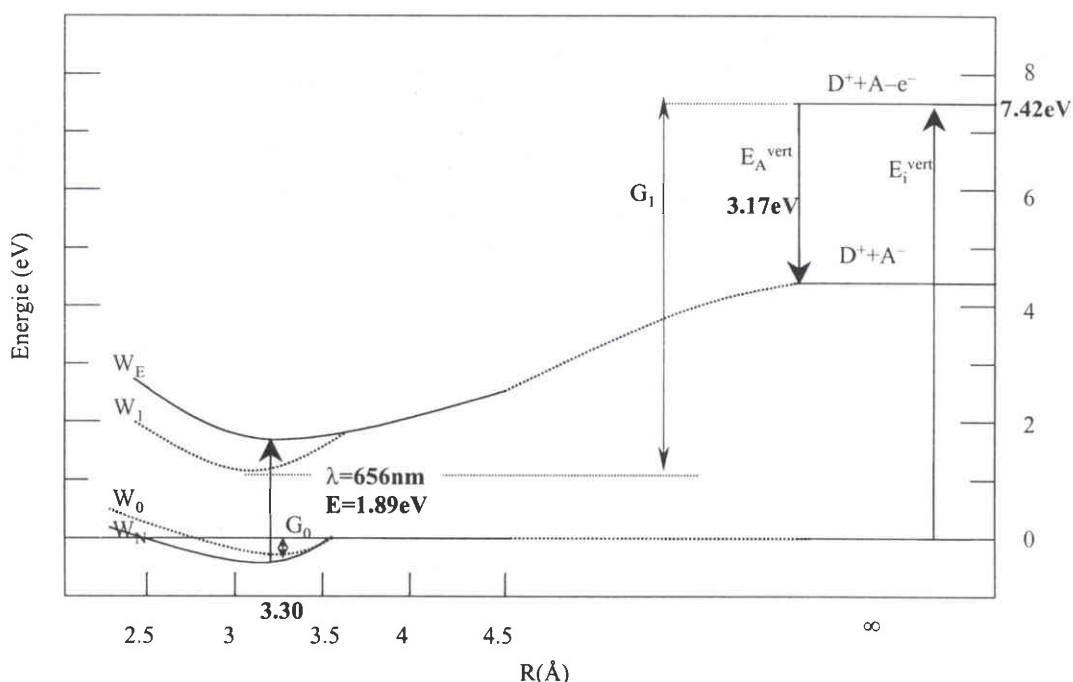


Figure 10: Représentation des courbes d'énergies  $W(R)_N$  pour le complexe Pyrène-TCNE en fonction de la distance entre les deux molécules

Cette expression permet alors d'établir une relation entre l'énergie d'ionisation du donneur et l'énergie de transfert  $E_{CT}$  pour un accepteur donné. En effet, si l'on suppose que les termes  $(G_0 - G_1)$  et  $(\beta_0^2 + \beta_1^2)$  restent constants pour un même accepteur, on obtient la relation

$$E_{CT} = h\nu_{CT} = E_i^D - C_1 + \frac{C_2}{E_i^D - C_1} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_1 = E_A - G_1 + G_0 \\ C_2 = \beta_0^2 + \beta_1^2 \end{cases} \quad \text{I.10}$$

La Figure 10 illustre sur l'exemple concret du complexe Pyrène-1,1,2,2-Tétracyanoéthylène que nous étudierons par la suite, la représentation des différentes courbes d'énergies et la relation entre l'énergie de la bande de transfert (déterminée expérimentalement) et l'énergie d'ionisation du Pyrène ainsi que l'affinité électronique du TCNE (obtenues dans la littérature). [NIST,1998].

Il suffit donc, pour un accepteur donné, de déterminer expérimentalement la valeur de  $E_{CT}$  par spectrophotométrie UV/Visible puis connaissant les valeurs des énergies d'ionisation de composés standards, on en déduit les valeurs des paramètres  $C_1$  et  $C_2$ . Une fois ces paramètres évalués, on peut obtenir une valeur approchée des énergies d'ionisation de composés inconnus. Les résultats obtenus seront présentés au paragraphe I.D.3. *A noter cependant que les valeurs des énergies d'ionisation obtenues correspondront aux énergies d'ionisation verticale.*

Par ailleurs, de nombreuses relations empiriques ont été définies entre l'énergie d'ionisation et l'énergie de transfert de charge du type : [Mc Connell, 1953]

$$h\nu_{CT} = aE_i^D - b$$

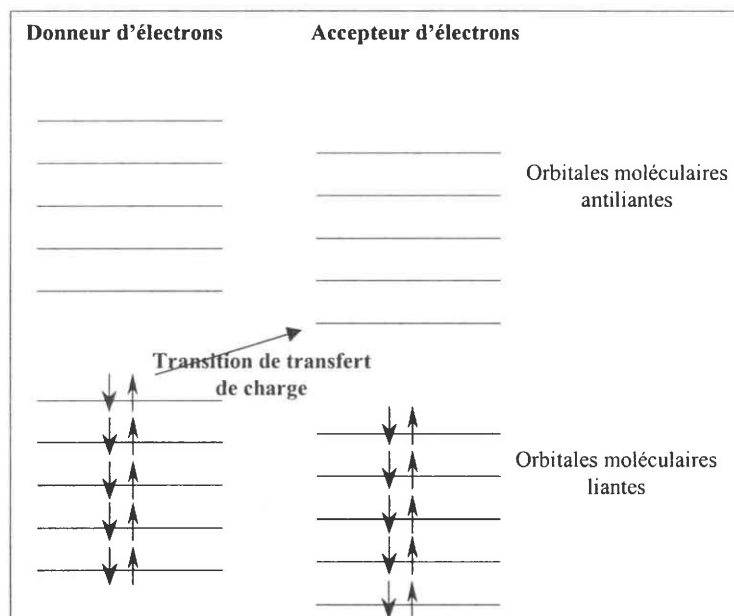
Ces relations, généralement linéaires, n'ont aucune justification théorique mais elles permettent une bonne approximation des relations entre les deux énergies. Ceci s'explique par le fait que les bandes de transfert de charge obtenues par spectrophotométrie UV/Visible sont généralement très étendues (d'où des variations possibles de  $\nu_{CT}$ ) et d'autre part que les énergies d'ionisation sont données pour un domaine limité (entre 6 et 10eV). (cf. § I-D-3)

## **I.C.2-Description théorique par Dewar**

### **I.C.2.1-Modèle simplifié des orbitales moléculaires**

Dewar et al. ont préféré expliquer **la formation du complexe comme le résultat d'une faible perturbation des niveaux d'énergies des orbitales  $\pi$  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. En effet, dans de tels

systemes, 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<sup>5</sup>) vers l'orbitale de plus faible énergie (LUMO<sup>6</sup>) de l'accepteur, et traiter le problème en utilisant la théorie des perturbations. (Figure 11) [Dewar, 1961, 1962], [Lepley, 1962, 1964a, 1964b, 1967].



**Figure 11 : Représentation schématique des énergies des orbitales moléculaires [Foster, 1969]**

L'énergie de transition est alors définie par la théorie des orbitales moléculaires comme la différence des énergies de la *i*-ème orbitale du donneur et de la *j*-ième 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 moléculaires de Hückel l'énergie  $D_i$  du donneur d'électron peut s'exprimer par :

$$D_i = \alpha_0 + x_i \beta$$

où  $\alpha_0$  correspond à l'intégrale de Coulomb et  $\beta$  l'intégrale de résonance entre les deux atomes de carbones voisins et  $x_i$  représente le paramètre d'Hückel pour cette orbitale (obtenu par calcul théorique). Pour une valeur de  $x_i$  donnée, correspondant à la plus haute

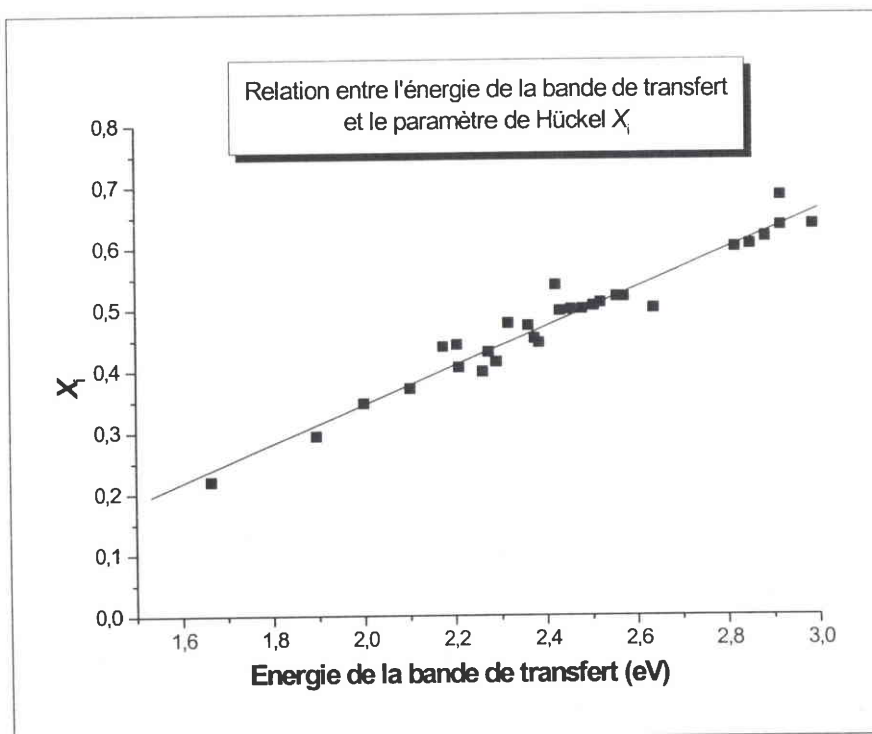
<sup>5</sup> HOMO: Highest occupied molecular orbital

<sup>6</sup> LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital (anciennement LEMO : Lowest empty molecular orbital)

orbitale occupée du donneur, 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  $x_i$  (Figure 12).



**Figure 12 : Corrélation entre les énergies de transfert de charge et le paramètre de Hückel  $X_i$  pour les complexes HAP-TNF, Adapté de [Lepley, 1962]**

Y=AX+B	Données	Ecartype
A	0,31794	0,01357
B	-0,291	0,03346
Coefficient de corrélation R	0,97543	
Déviatiion standard SD	0,02364	

## ***I.D-Spectre UV/Visible des complexes***

### **I.D.1-Principe du spectromètre UV/Visible**

Le spectrophotomètre UV/Visible utilisé est un modèle lambda 14 (Perkin-Elmer). La gamme de longueurs d'onde s'étend théoriquement de l'ultraviolet (190nm) au proche infrarouge (1100nm). Nous nous sommes limités à la plage [220-1100nm] car de sensibles instabilités spectrales ont été observées dans la gamme de longueurs d'onde inférieures à 220nm.

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

Le dispositif est équipé d'un système à double faisceau pour les analyses en phase liquide ou d'une sphère d'intégration pour permettre d'étudier les composés solides. Les analyses en phase solide n'ont cependant pas pu être menées car les échantillons doivent se présenter sous forme de pastilles possédant une surface homogène. (Les complexes obtenus en phase solide étaient trop fragiles pour pouvoir former des composés homogènes).

### I.D.1.1-Double faisceau

La source est composée de deux lampes : une lampe de deutérium pour générer le faisceau ultraviolet et une lampe halogène pour créer préférentiellement le rayonnement visible. Le monochromateur, composé d'un réseau de diffraction, permet de sélectionner la longueur d'onde du faisceau. Celui-ci est ensuite réfléchi par un miroir concave puis vers un miroir semi-transparent pour être divisé en deux faisceaux d'égale intensité. L'un traverse la cellule de référence et l'autre la cellule de l'échantillon. Le signal lumineux est alors mesuré par deux photodiodes. L'avantage du montage en double faisceau est qu'il permet de comparer le signal perçu par la cellule échantillon et celle de référence tout au long de l'expérience. On diminue ainsi les écarts de mesures de l'absorbance. (Figure 13)

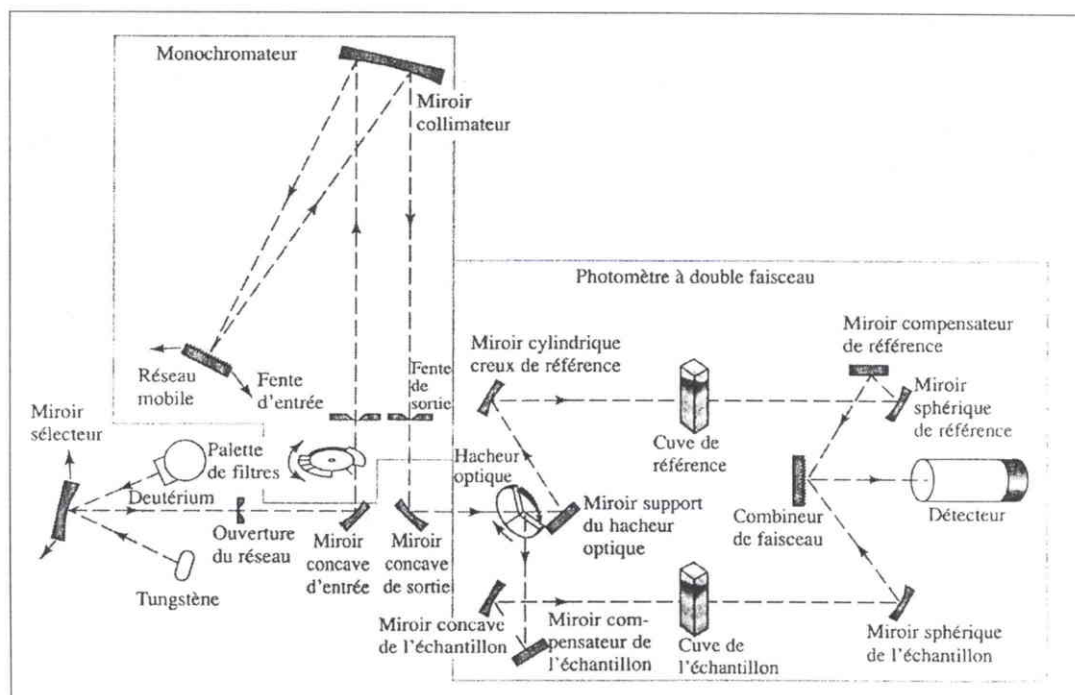


Figure 13 : Spectrophotomètre en mode double faisceau [Skoog, 1997]

### I.D.1.2-Stœchiométrie (Equation de Job)

Les complexes se forment généralement avec une stœchiométrie de 1:1. Mais certains auteurs ont observé des rapports différents dans plusieurs cas comme 1,4-diphénylbutadiène-TNF (1:2 et 3:1) ; le N,N-diméthylaniline-1,3,5-trinitrobenzène (2:1 et 1:2) et l'hexaméthylbenzène-TCNE (1:1 et 1:2). [Orchin, 1947], [Smith, 1985], [Ross, 1957]. Dans le cadre des hydrocarbures aromatiques polycycliques avec la TNF, le TCNE, les rapports restaient inchangés. [Orchin, 1946], [Kuroda, 1966]. Nous avons tout de même procédé à des tests préliminaires sur différents complexes pour permettre de confirmer la nature des rapports stœchiométriques. Les méthodes de détermination reposent soit sur la méthode des constantes de variations soit sur le principe de Job. [Job, 1925]. Pour cela, nous avons préparé deux solutions équimoléculaires ( $10^{-2}$ M) et mélangé x ml de la solution de Pyrène avec (1-x)ml de la solution de TCNE. L'absorbance a ainsi été mesurée à la longueur d'onde de 656nm en fonction de la fraction molaire en Pyrène. La Figure 14 présente la courbe obtenue pour le complexe Pyrène-1,1,2,2-tétracyanéthylène. Cette courbe est symétrique par rapport au maximum X=0,5, ce qui nous indique que pour des concentrations totales de  $10^{-2}$ M ou inférieures, seul le complexe 1:1 apparaît.

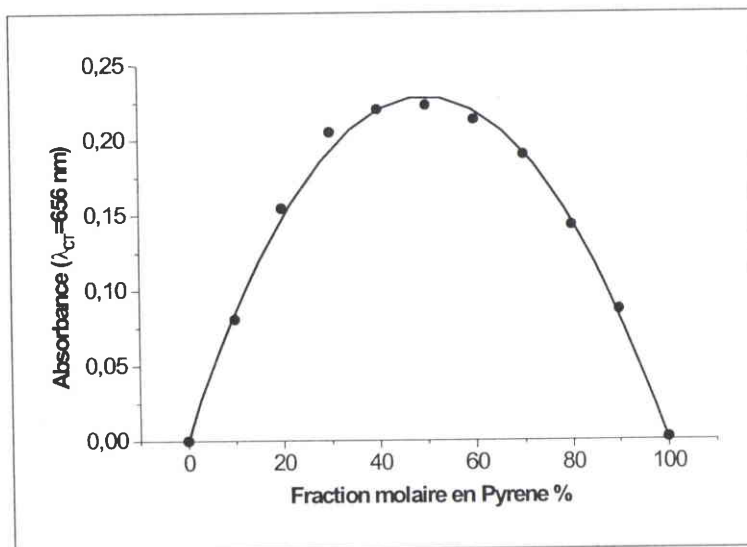


Figure 14 : Courbe de l'absorbance en fonction de la fraction molaire en pyrène

### I.D.1.3-Conditions expérimentales du spectrophotomètre UV/Visible

On utilise une largeur de fente la plus petite possible pour éviter l'élargissement ou la déformation des pics. (Tableau IV).

Les cuves utilisées sont en quartz Suprasil de volume 1,8mL comprenant un bouchon stoppeur pour éviter l'évaporation du solvant. La largeur de cuve est de 1 cm.

Paramètres	Valeurs expérimentales	Valeurs limites
Vitesse de balayage	240nm/min	7.5-2880nm
Largeur de fente	0.5nm	0.5-4nm
Largeur de bande du "lissage"	4nm	0-10nm
Plage de longueur d'onde	[400-800nm]	190-1100nm

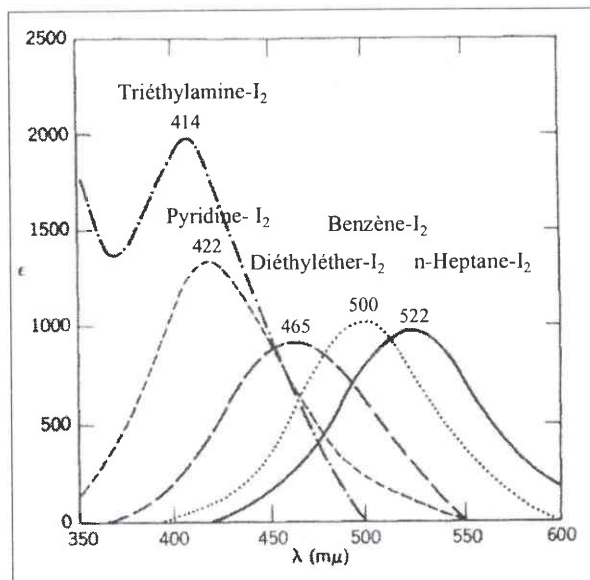
**Tableau IV : Conditions expérimentales du spectrophotomètre UV/Visible**

Les produits sont dilués dans du dichlorométhane. Les concentrations doivent être au minimum égales à  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  pour pouvoir observer les bandes de transfert de charges. Les solutions sont préparées dans des fioles jaugées de 10mL pour les donneurs d'électrons (pour minimiser la quantité de produits utilisés). Le mélange intime entre l'accepteur et le donneur d'électron s'effectue dans une fiole jaugée de 10mL pour permettre une bonne homogénéisation du complexe. Les courbes d'absorbance résultent de la moyenne effectuée à partir de quatre à cinq mesures successives. L'écartype obtenu sur la valeur de l'absorbance était de l'ordre de 0,002.

Les solutions sont étudiées immédiatement après leur formation pour éviter tout risque de contamination ou de dégradation en fonction du temps. Toutes les analyses ont été effectuées à température ambiante ( $17^{\circ}$ - $18^{\circ}\text{C}$ ).

### **I.D.2-Spectres UV/Visible et détermination des énergies de la bande de transfert**

La spectrophotométrie UV/Visible nous permet de déterminer par mesure d'absorbance, l'énergie de la bande de transfert c'est-à-dire le saut d'absorption de l'état fondamental vers l'état excité. Cette énergie correspond à la longueur d'onde maximale de la bande de transfert obtenue. Ces bandes d'absorption apparaissent dans le domaine des longueurs d'onde du visible ( $\lambda=[400-750\text{nm}]$ ) et on observe expérimentalement la formation du complexe par une variation de coloration des solutions ou des composés solides. [Becker, 1966, Nepraš, 1964]. La Figure 15 adaptée de Mulliken, représente l'allure des bandes d'absorption et les maxima des bandes obtenus dans le cadre de l'interaction entre l'iode et différents solvants.



**Figure 15 : Spectre UV/Visible de l'iode avec plusieurs solvants [Mulliken, 1969]**

La couleur du complexe que l'on perçoit correspond à la couleur complémentaire de la lumière qu'il absorbe. La relation entre couleur et longueur d'onde n'est cependant pas applicable au sens strict car la couleur résulte parfois de l'association de plusieurs teintes. D'autre part, il est parfois délicat, dans certains cas, de définir précisément la valeur maximale des bandes de transfert car elles apparaissent très étendues contrairement au complexe avec l'iode. De plus, on peut observer quelques décalages de longueurs d'onde (de l'ordre de 4-8nm), lorsque l'on fait varier les concentrations des produits, la nature du solvant, la température ou la pression.

Dans l'ensemble, nous verrons que les longueurs d'ondes maximales des complexes obtenus, variant de 400-640nm, présentent des colorations allant du jaune au bleu-vert.

Longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur "absorbée"	Couleur Complémentaire
<b>400-435</b>	violet	<b>jaune-vert</b>
<b>435-480</b>	bleu	<b>jaune</b>
<b>480-490</b>	bleu-vert	<b>orange</b>
<b>490-500</b>	vert-bleu	<b>rouge</b>
<b>500-560</b>	vert	<b>pourpre</b>
<b>560-580</b>	jaune-vert	<b>violet</b>
<b>580-595</b>	jaune	<b>bleu</b>
<b>595-650</b>	orange	<b>bleu-vert</b>
<b>650-750</b>	rouge	<b>vert-bleu</b>

**Tableau V : Correspondance des longueurs d'onde et des couleurs complémentaires [Skoog, 1997]**



Le Tableau V indique les couleurs complémentaires et les longueurs d'ondes relatives à titre indicatif.

Nous avons donc testé douze hydrocarbures aromatiques polycycliques avec les cinq accepteurs définis précédemment.

### I.D.2.1-Complexe avec le tétrachloro-1,2-benzoquinone (o-Chloranil)

Le o-Chloranil se présente sous la forme d'un composé rouge vif, (il absorbe donc dans le vert-bleu). En phase liquide, l'accepteur possède donc au départ une forte coloration et donc une forte absorption dans le domaine du visible.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau VI et nous observons la présence dans certains cas de deux bandes d'absorption.

HAP	$\lambda_1$ max (nm)	$\lambda_2$ max (nm)
Fluorène	551	—
Naphtalène	560	—
Fluoranthène	551	—
Dibenzothiophène	558	—
Phénanthrène	552	—
Triphénylène	551	—
Chrysène	552	—
Acénaphthène	551	545
Benzo[e]pyrène	551	567
Pyrène	550	619
Anthracène	551	646
Pérylène	551	767

Tableau VI : Longueurs d'onde max. avec le o-Chloranil

Ces multiples bandes peuvent provenir soit d'un transfert d'un électron d'un second niveau du donneur, soit l'accès à un niveau supérieur de l'accepteur, soit à des différences d'énergies d'interaction, soit à la combinaison des trois précédents phénomènes. Ce fut surtout Orgel qui suggéra que cette deuxième bande résulte principalement du transfert d'un électron d'une seconde orbitale du donneur vers l'accepteur dans le cas du méthylbenzène avec le p-Chloranil. [Orgel, 1955].

Cependant, dans notre cas, lorsque nous étudions le spectre du o-Chloranil seul, cette première bande à 558nm apparaît déjà (Figure 16). Il semblerait que le o-Chloranil masque les bandes d'absorption dues au complexe seul. On obtient donc majoritairement

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

l'empreinte de l'accepteur pour l'ensemble des composés avec quelques écarts de longueurs d'onde (551-560nm).

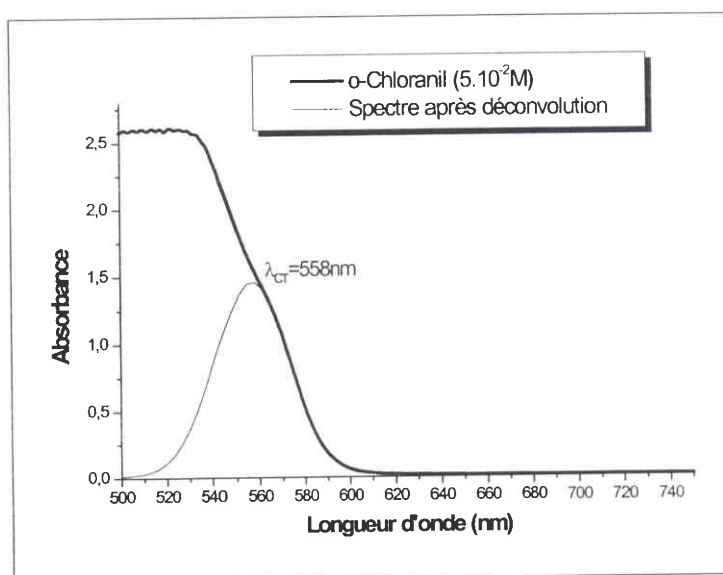


Figure 16 : Spectre du o-Chloranil seul

Seules les valeurs d'énergie pour l'acénaphthène, le benzo[e]pyrène, le pyrène, l'anthracène et le pérylène ont ainsi pu être obtenues car les bandes de transfert apparaissent à des longueurs d'ondes plus élevées. (Figure 17).

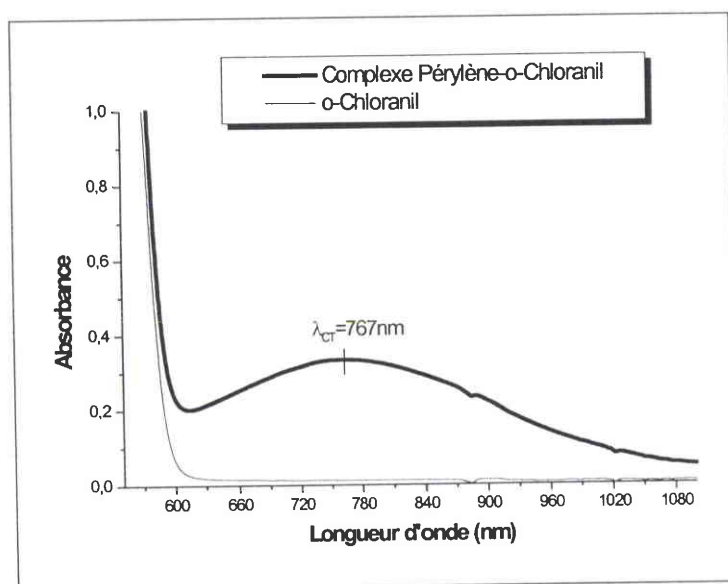


Figure 17 : Spectre du complexe Pérylène-o-Chloranil

I.D.2.2-Complexe avec le 1,1,2,2-tétracyanoéthylène (TCNE)

Comme pour le o-chloranil, on observe dans le cadre des complexes tétracyanoéthylène-HAP, deux bandes de transfert. La première provient de l'accepteur et non du complexe formé. La seconde bande correspond donc à un simple transfert d'un électron du donneur vers l'accepteur. (Figure 18, Tableau VII).

HAP	Longueur d'onde $\lambda_2$ max. (nm)
Fluorène	—
Naphtalène	—
Phénanthrène	—
Acénaphthène	458
Fluoranthène	481
Dibenzothiophène	482
Benzo[e]pyrène	514
Triphénylène	530
Chrysène	530
Pyrène	656
Anthracène	680
Pérylène	876

Tableau VII : Longueurs d'onde max. avec TCNE

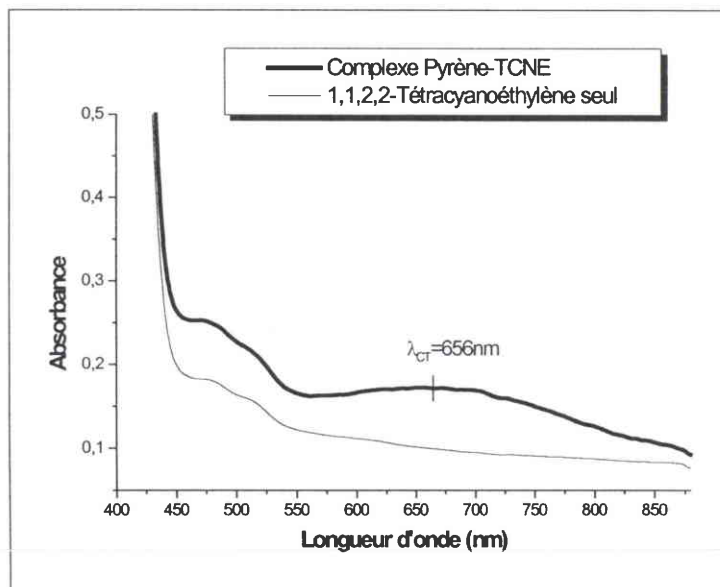


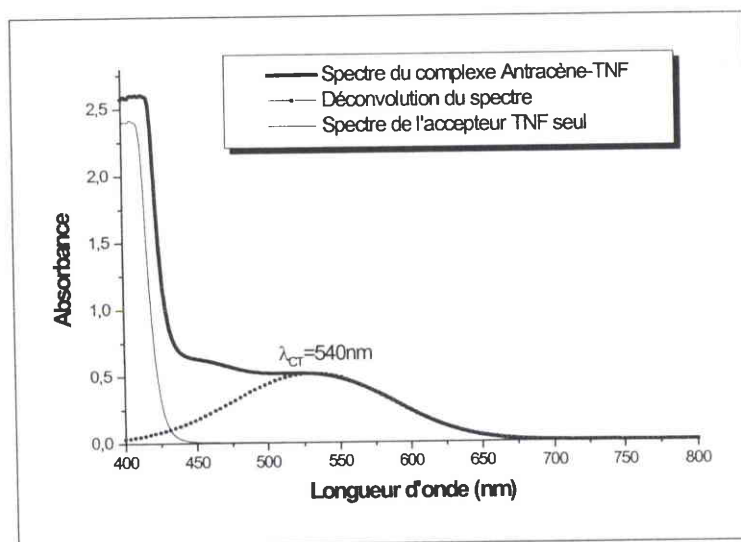
Figure 18 : Spectre UV/Visible du complexe Pyrène-TCNE

**I.D.2.3-Complexe avec la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF)**

Les complexes obtenus entre les douze composés standard et l'accepteur d'électron 2,4,7-trinitro-9-fluorénone nous permettent d'obtenir des énergies beaucoup plus fiables car l'intensité et la forme des bandes sont mieux résolues. De plus, l'accepteur ne nous masque pas l'information. Les bandes de transfert se situent dans la plage de longueurs d'ondes [440-600nm] avec des variations de couleur très étendues : du jaune très clair (fluorène), de la couleur orangée (benzo[e]pyrène) au rouge (anthracène, pyrène) et au vert très opaque (pérylène) (Tableau VIII).

La Figure 19 présente un exemple de spectre UV/Visible pour le complexe Anthracène-TNF.

Mis à part les complexes Pyrène-TNF, Anthracène-TNF et Pérylène-TNF, les énergies de transfert de charge  $h\nu_{CT}$  pour les autres composés sont moins marquées. Nous n'observons qu'un faible épaulement et non un maximum de la bande d'absorption et il faut alors procéder à la déconvolution des spectres. En augmentant les concentrations initiales du donneur ou de l'accepteur, on n'améliore pas la forme des énergies des bandes de transfert mais on observe un décalage de la longueur d'onde maximale de l'ordre de 4nm. (cf. Figure 20 : Exemple du complexe Chrysène-TNF).



**Figure 19: Complexe Anthracène-TNF**

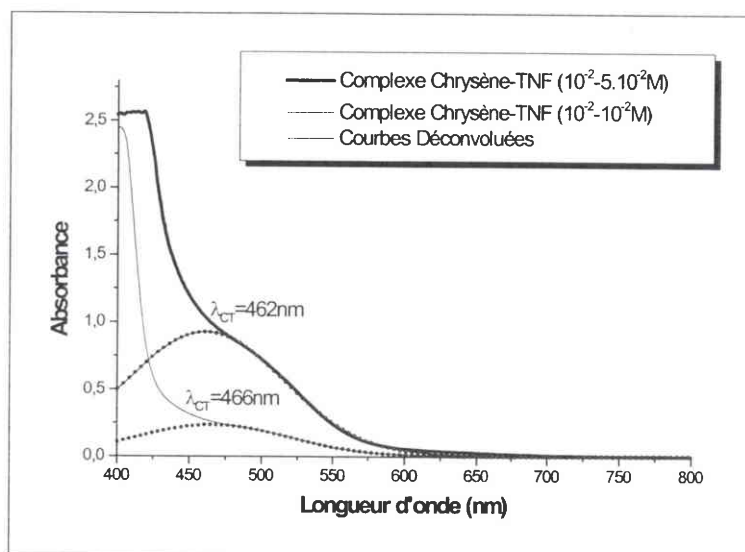


Figure 20 : Spectre UV/Visible du complexe Chrysène-TNF

Les résultats obtenus sont donc indiqués dans le Tableau VIII ainsi que ceux établis par Lepley. [Lepley, 1962]. Les expériences menées par ces derniers ont été effectuées avec le chloroforme comme solvant alors que nous avons choisi le dichlorométhane. On observe déjà l'influence du solvant et le décalage des longueurs d'onde. On garde le même ordre des énergies mais avec des variations de l'ordre de 10-30nm. Ces différences sont surtout observées pour les HAP de faibles poids car les bandes sont moins prononcées et donc la détermination des longueurs d'onde maximales est beaucoup plus difficile à effectuer.

HAP	Longueur d'onde $\lambda$ (nm) dichlorométhane	Longueur d'onde $\lambda$ [Lepley, 1962] chloroforme	Coloration obtenue
Naphtalène	399	430	
Phénanthrène	413	435	
Triphénylène	435	425	
Dibenzothiophène	437	n.d.	
Fluorène	438	425	
Fluoranthène	447	430	
Chrysène	466	482	
Acénaphthène	484	n.d.	
Benzo[e]pyrène	508	510	
Pyrène	535	520	
Anthracène	540	541	
Pérylène	611	620	

Tableau VIII : Longueurs d'onde max. avec 2,4,7-trinitro-9-fluorénone

I.D.2.4-Complexe avec la 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone (TétraNF)

L'accepteur 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone se présente sous la forme d'une poudre jaune. En phase liquide, on obtient une solution jaune clair mais on observe une limite de solubilité dans le dichlorométhane beaucoup plus faible que pour le TNF. Les couleurs varient du jaune orangé (naphthalène), de l'orange (fluorène) au rouge (acénaphthène) jusqu'au vert kaki (pyrène et anthracène). (Tableau IX)

HAP	Longueur d'onde max. (nm)	Coloration obtenue
Triphénylène	442	
Phénanthrène	458	
Naphtalène	459	
Dibenzothiophène	469	
Fluorène	470	
Fluoranthène	479	
Acénaphthène	535	
Pyrène	590	
Anthracène	498/639	
Chrysène	[...]	
Benzo[e]pyrène	[...]	
Pérylène	[...]	

Tableau IX : Longueurs d'onde max. de transfert avec TétraNF, [...] mesure impossible

Dans le cas de l'acénaphthène et de l'anthracène on observe un début de précipitation des composés sous la forme de filaments. On peut accéder à la mesure de l'énergie de transfert si on laisse le dépôt se former au fond de la cuve UV. (Figure 21)

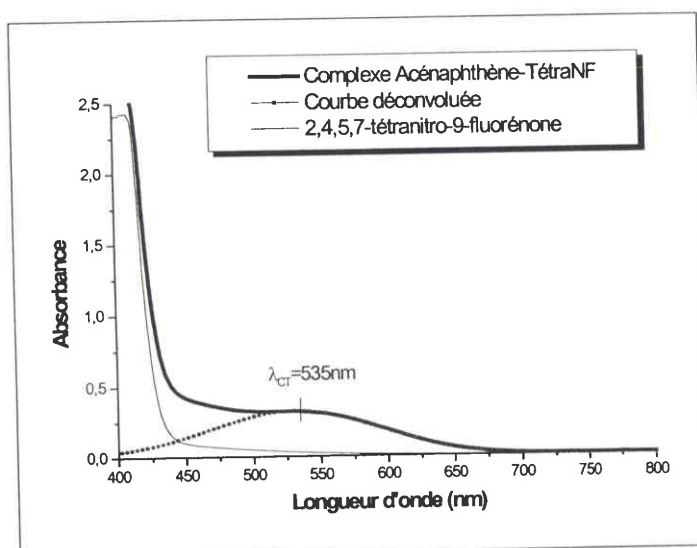


Figure 21 : Spectre du complexe Acénaphthène-TétraNF

Par contre pour les trois composés chrysène, benzo[*e*]pyrène et pérylène, la réaction de précipitation est rapide et la détermination des énergies est impossible. La Figure 22 illustre le cas du complexe chrysène-2,4,5,7-tétranitrofluorénone. Le premier flacon contient la solution de chrysène seule, le second contient le mélange Chrysène-TNF dès le mélange et le dernier flacon le complexe au bout d'une minute de réaction en présence de lumière. La réaction de précipitation commence à s'effectuer.



Figure 22 : Réaction du complexe Chrysène-TétraNF

### I.D.3-Estimation des énergies d'ionisation de quelques HAP

Nous avons donc procédé aux analyses pour permettre d'évaluer les énergies d'ionisation verticales de neuf hydrocarbures aromatiques polycycliques et isologues soufrés : le 9,10-dihydroanthracène, le 4*H*-cyclopenta[*def*]phénanthrène le 9,10-diméthylanthracène, le 11*H*-benzo[*a*]fluorène, le 11*H*-benzo[*b*]fluorène, le benzo[*ghi*]fluoranthène, l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène et les deux composés soufrés 4-méthylthiophène et 4,6-diméthylthiophène. Ces données nous seront très utiles lors de l'étude par FTICRMS pour pouvoir évaluer le comportement des composés en fonction de la densité de photons du laser.

Pour cela, nous avons tracé les énergies d'ionisation des douze composés standards (valeurs indiquées en Annexe I) en fonction de l'énergie de transfert obtenue expérimentalement. Le choix de l'accepteur s'est porté sur le TNF car c'est le composé qui



## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

a permis d'obtenir la meilleure précision sur les énergies de transfert de charge et le nombre le plus important de données. On obtient alors les points suivants : (Figure 23)

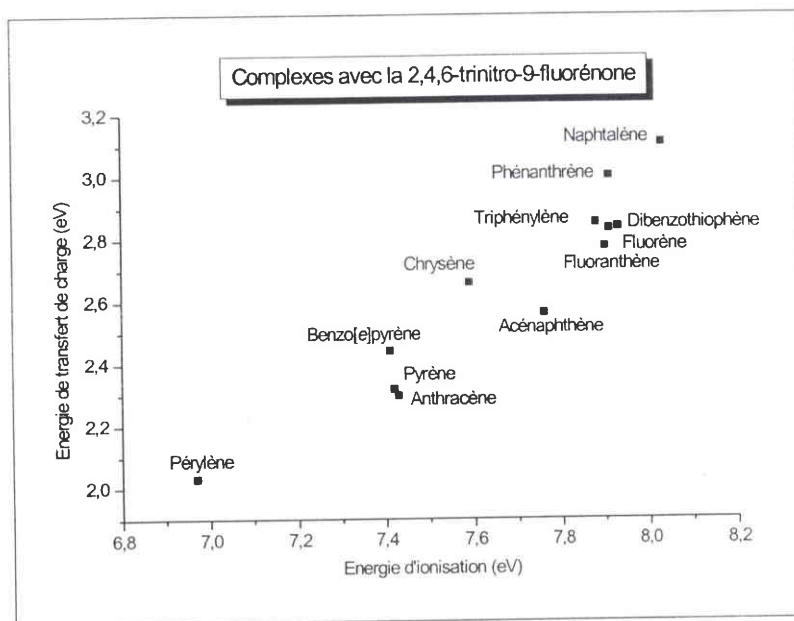


Figure 23 : Relation entre l'énergie d'ionisation et l'énergie de transfert de charge

On considère alors l'équation I.10 reliant l'énergie des bandes de transfert à l'énergie d'ionisation des composés :

$$h\nu_{CT} = E_i^D - C_1 + \frac{C_2}{E_i^D - C_1}$$

et la droite de régression linéaire

$$h\nu_{CT} = aE_i^D - b$$

On trace alors à partir de ces deux expressions, la droite de régression linéaire (droite en pointillés sur la Figure 24) et la courbe correspondante à l'expression I.10. (droite en trait plein sur la Figure 24).

Lorsqu'on trace ces deux courbes, on voit bien que la droite de régression linéaire, même si elle ne comporte aucune justification théorique, permet de bien simuler le rapport entre l'énergie d'ionisation et l'énergie des bandes de transfert car le domaine d'étude est relativement restreint (entre 7 et 8,5 eV).



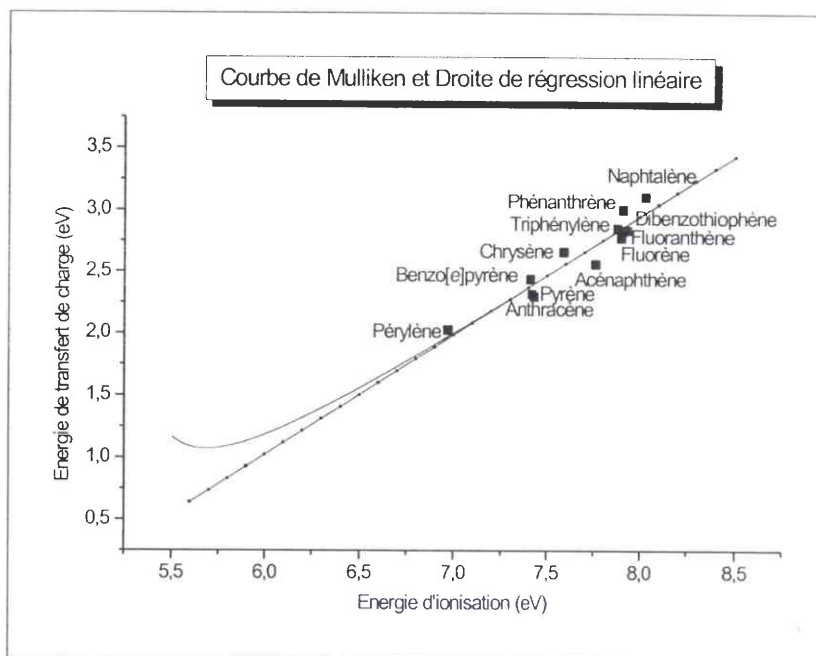


Figure 24 : Simulation des courbes  $E_{CT}=f(E_i^{Dvert})$

Le Tableau X indique les paramètres statistiques et les coefficients obtenus pour la droite de régression et la courbe définie par Mulliken.

	Paramètres Optimaux		Ecartype	Coefficient de corrélation
Paramètres d'après Mulliken	$C_1$	5.152	—	—
	$C_2$	0.287	—	
Droite de régression linéaire	a	0.963	0,09829	0,95172
	b	-4.756	0,7553	

Tableau X : Paramètres optimaux

Nous avons donc procédé à l'étude des neuf composés d'énergie d'ionisation inconnue. Comme la droite de régression linéaire constitue une bonne approximation du rapport entre l'énergie d'ionisation et l'énergie de transfert de charge, on peut déjà définir une première plage d'énergie d'ionisation au vu des colorations et des longueurs d'onde. Cependant, les énergies d'ionisation verticale obtenues à partir des courbes de corrélation précédentes sont indiquées dans le Tableau XI.

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

HAP	Longueur d'onde max. (nm)	Energie de transfert de charge	Energie d'ionisation (eV)	Coloration obtenue
<b>9,10-dihydroanthracène</b>	—	—	<b>7,92</b> estimée	
Naphtalène	399	3,11	8,03	
Phénanthrène	413	3,00	7,91	
<b>Benzo[ghi]fluoranthène</b>	<b>432</b>	<b>2,87</b>	<b>7.92</b> estimée	
<b>4-méthyl dibenzothiophène</b>	<b>432</b>	<b>2,87</b>	<b>7.92</b> estimée	
Triphénylène	435	2,85	7,88	
Dibenzothiophène	437	2,84	7,93	
Fluorène	438	2,83	7,91	
Fluoranthène	447	2,77	7,9	
<b>4H-cyclopenta[def]phénanthrène</b>	<b>447</b>	<b>2,77</b>	<b>7.82</b> estimée	
<b>4,6-diméthyl dibenzothiophène</b>	<b>454</b>	<b>2,73</b>	<b>7.77</b> estimée	
Chrysène	466	2,66	7,59	
Acénaphthène	484	2,56	7,76	
<b>11H-benzo[b]fluorène</b>	<b>483</b>	<b>2,57</b>	<b>7.60</b> estimée	
<b>11H -benzo[a]fluorène</b>	<b>498</b>	<b>2,49</b>	<b>7.52</b> estimée	
Benzo[e]pyrène	508	2,44	7,41	
<b>Indeno[1,2,3-cd]pyrène</b>	<b>528</b>	<b>2,35</b>	<b>7.37</b> estimée	
Pyrène	535	2,32	7,42	
Anthracène	540	2,30	7,43	
<b>9,10-diméthylphénanthrène</b>	<b>496/598</b>	<b>2,50 / 2,07</b>	<b>7.08</b> estimée	
Pérylène	611	2,03	6,97	

**Tableau XI : Longueurs d'onde max. des complexes HAP-TNF et énergie d'ionisation des composés**

On obtient ainsi une échelle des valeurs d'énergie d'ionisation pour les HAP et les isologues soufrés. (Figure 25)

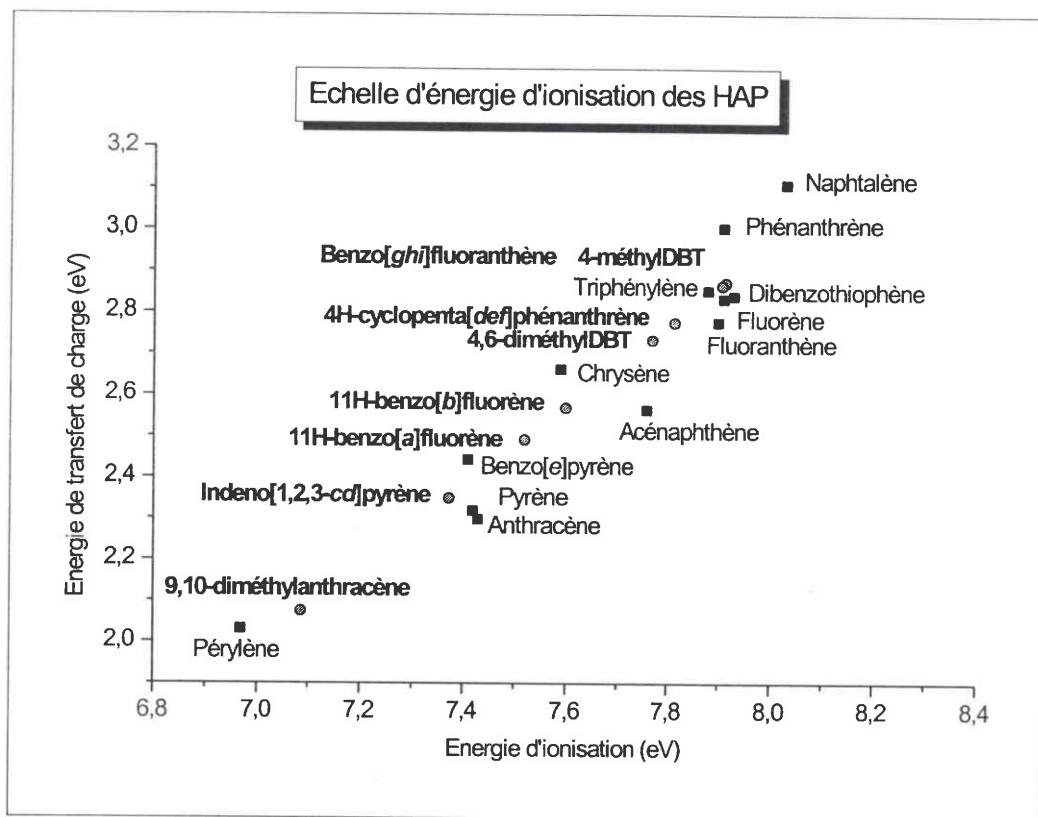


Figure 25 : Echelle de valeurs des énergies d'ionisation des HAP

## I.E-Détermination de la constante d'équilibre des complexes $\pi$ - $\pi$

### I.E.1-Paramètres caractéristiques de la force d'un complexe

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.

#### I.E.1.1-Configuration géométrique des complexes $\pi$ - $\pi$

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-

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

trinitrobenzène (Tableau XII). Et dans l'ensemble, les auteurs observent qu'en phase solide, la structure des complexes consiste en un empilement de couches de donneurs et d'accepteurs 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 XII : Distance moyenne de liaison pour différents complexes

La Figure 26 illustre la structure des complexes pour l'exemple du Naphtalène-TCNE et la Figure 27 pour le complexe Anthracène-1,3,5-trinitrobenzène.

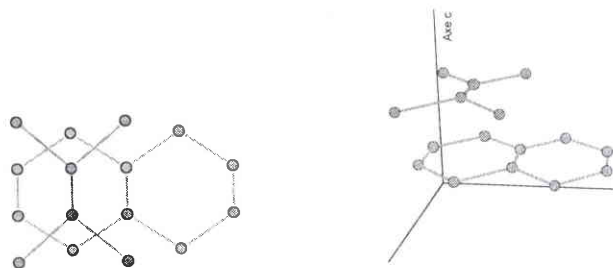


Figure 26 : Structure du complexe Naphtalène-tétracyanoéthylène (Adapté d'après [Williams, 1967])

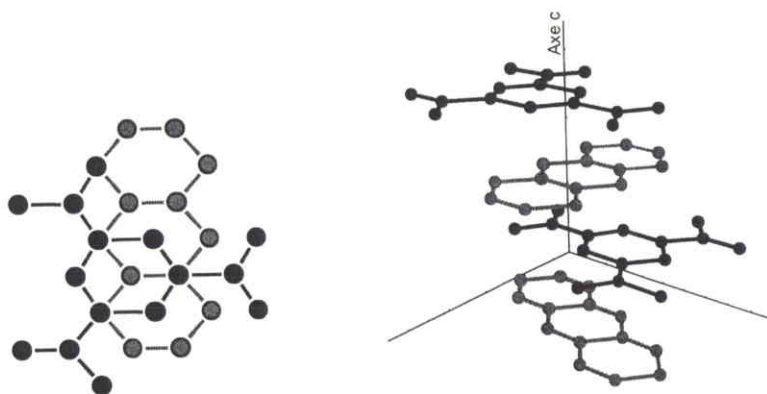


Figure 27 : Structure du complexe Anthracène-1,3,5-trinitrobenzène (Adapté d'après [Brown, 1964])

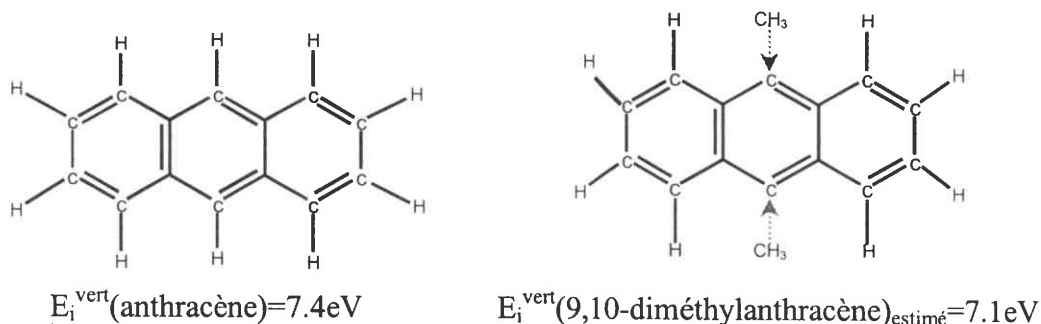
### I.E.1.2-Force d'un accepteur/ Force d'un donneur

D'après l'équation I.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 est grande.

#### *a-Force des donneurs*

Les composés, qui possèdent de faibles énergies d'ionisation (cf. tableau 6, Annexe I) forment plus facilement des complexes avec un accepteur donné. En effet, l'énergie nécessaire pour arracher un électron étant plus faible, on favorise plus aisément la formation des complexes. C'est généralement le cas pour les composés de rapport masse sur charge élevé (pérylène, indeno[1,2,3-*cd*]pyrène, anthracène, pyrène). On observe expérimentalement pour ces composés, de fortes colorations et une absorption maximale qui se situe vers les fortes longueurs d'onde par spectrophotométrie UV/Visible.

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 28. La présence des groupements méthyles du 9,10-dihydroanthracène entraîne par hyperconjugaison, la délocalisation des électrons  $\pi$  et élève donc le niveau d'énergie de l'orbitale HOMO ce qui se traduit par une diminution de l'énergie d'ionisation.



**Figure 28 : Effet des substituants alkyles :  
Exemple de l'anthracène et du 9,10-diméthylanthracène**

La présence d'hétéroatomes sulfurés inclus dans le cycle (du type benzothiophène) ne semble pas, par contre, augmenter le caractère attracteur.

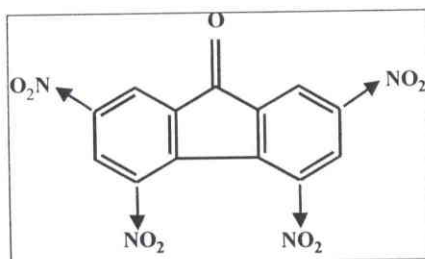
***b-Force des accepteurs***

En ce qui concerne les accepteurs d'électrons, les composés possédant la plus forte affinité électronique, permettent de mieux stabiliser le complexe. Le Tableau XIII recense les affinités électroniques de quelques accepteurs d'électrons.

Accepteurs d'électrons	Affinité électronique	Références
1,1,2,2-tétracyanoéthylène	$3.17 \pm 0.2$	[Chowdhury, 1986]
p-chloranil	$2.775 \pm 0.1$	[Heinis, 1988]
1,3,5-trinitrobenzène	2,6279	[Page, 1969]

**Tableau XIII : Affinités électroniques de quelques accepteurs**

La présence de groupements nitriles, chlorés ou NO<sub>2</sub> 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. (Figure 29)



**Figure 29 : Effet des substituants NO<sub>2</sub> électrophiles**

**I.E.1.3-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, comme nous l'avons vu précédemment sur les spectres UV/Visible des complexes  $\pi$ - $\pi$ , nous observons non seulement l'absorption des deux composés individuels mais aussi l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique du transfert de charge du complexe formé. 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 de 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.

## **I.E.2-Données de la littérature concernant les valeurs de K et définition des facteurs influents**

La stabilité des complexes peut être classée en fonction de la valeur de leur constante d'équilibre K. Plus grande est la constante, plus forte est la liaison et plus stable est le complexe. Cependant, il faut être très prudent sur les valeurs obtenues dans la littérature, tant au niveau de l'expression des valeurs, des conditions expérimentales et de la détermination de ces valeurs.

### **I.E.2.1- Expression des constantes K**

De nombreux auteurs ont préféré utiliser la notion de constante d'équilibre en terme de fraction molaire plutôt qu'en terme de concentration. L'expression de la constante s'exprime alors par la formule suivante :

$$K_x^{AD} = \frac{X_{AD}}{X_A X_D} = \frac{[AD]}{[A] \cdot X_D}$$

On peut néanmoins définir une relation entre ces deux paramètres dans le cas des solutions

très diluées par :

$$K_x^{AD} \approx K_c^{AD} \cdot \frac{1000 \cdot d_s}{M_s}$$

avec  $M_s$  la masse molaire du solvant et  $d_s$  la densité du solvant.

Dans le cadre des études de complexes impliquant des hydrocarbures aromatiques polycycliques, les solvants les plus utilisés sont le chloroforme et le dichlorométhane. On obtient donc

$$K_x^{AD}(CH_2Cl_2) \approx 15.52 \cdot K_c^{AD}(CH_2Cl_2)$$

$$K_x^{AD}(CHCl_3) \approx 12.4 \cdot K_c^{AD}(CHCl_3)$$

Dans notre étude, nous avons choisi d'adopter la notation  $K_c^{AD}$  pour exprimer la constante d'équilibre.



**I.E.2.2-Conditions expérimentales**

Les facteurs influents sur les valeurs des constantes d'équilibre sont nombreux : la nature du solvant, la température, la pression, etc. L'influence du solvant dépend généralement des interactions soluté-solvant. Les solvants polaires ont tendance à effectuer un décalage des bandes d'absorption vers les plus faibles longueurs d'ondes.

L'ordre croissant des valeurs de  $K_c$  en fonction des solvants étant le suivant :

Carbone tétrachloride > Carbon disulphide > Chloroforme > Dichlorométhane

On comprend alors pourquoi de tels écarts ont été observés entre les valeurs des longueurs d'ondes 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 en fonction de 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 en fonction de la pression. [Ewald, 1967]

**I.E.2.3-Comparaison de quelques constantes de formation**

		Naphtalène	Phénanthrène	Anthracène	Pyrène	Références
<b>Constante d'équilibre <math>K_c</math> (<math>\text{mol}^{-1}/\text{L}</math>)</b>	<b>Acide picrique</b>	0.24	0.66	0.64	1.49	18°C[1]
		0.98				25°C[2]
	<b>TNF</b>	0.69				18°C[3]
		0.75			<b>4.7</b>	20°C[4] [5]
	<b>o-Chloranil</b>	0.83	1.18	3.16	2.24	27°C[6]
0.90		20°C[4]				
<b>0.81</b>		<b>1.74</b> <b>1.50</b> 22°C[8]				
<b>TCNE</b>	0.89	<b>2.16</b>		2.25	25°C [9]	
	<b>0.72</b>		25°C[7]			
	<b>0.75</b>		<b>1.90</b> 22°C [8]			
<b>Coefficient d'extinction <math>\epsilon</math> (<math>\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}</math>)</b>	<b>Acide picrique</b>	143				[2]
	<b>TNF</b>	661				[10]
	<b>o-Chloranil</b>	715	1441	505	869	[6]
		<b>700</b>			<b>930</b>	[7]
					<b>943</b>	[8]
<b>TCNE</b>	<b>1150</b>				[7]	
	<b>1240</b>			<b>1137</b>	[8]	

**Tableau XIV : Constantes et coefficients d'extinction pour certains HAP. ([1]-Reshawala b, [2]-Ross, [3]-Bailey, [4]-Christodouleas, [5]-Schenk, [6]-Chakrabarti, [7]-Ewald, [8]-Merrifield, [9]-Dewar (1966), [10]-Klemm)**



Le Tableau XIV rassemble à titre indicatif certaines constantes d'équilibre et coefficients d'extinction obtenus. Les valeurs indiquées en gras correspondent aux expériences effectuées dans du dichlorométhane, les autres ont été effectuées dans du chloroforme.

Le 1,1,2,2-tétracyanoéthylène présente les valeurs les plus élevées en ce qui concerne la constante de stabilité  $K_c$  et le coefficient d'extinction  $\epsilon$ . Vient ensuite le o-Chloranil, suivi de la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone et de l'acide picrique. La valeur des constantes semble augmenter en fonction des cycles. Les valeurs les plus importantes sont en effet pour le pyrène puis le phénanthrène/anthracène et enfin le naphthalène. Il est cependant risqué de généraliser car les données obtenues ne sont pas considérables.

### I.E.3-Méthode de Benesi-Hildebrand

On modifie l'équation précédente en introduisant les concentrations initiales connues des composés  $[A]_0$  et  $[D]_0$ .

$$K_c^{AD} = \frac{[AD]}{([D]_0 - [AD]) \cdot ([A]_0 - [AD])}$$

En effectuant un réarrangement de l'équation, on obtient

$$\frac{[A]_0}{[AD]} = \frac{1}{K_c^{AD}} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{[A]_0}{[D]_0} + 1 - \frac{[AD]}{[D]_0}$$

La concentration du complexe peut alors être définie par la relation de Beer-Lambert car on effectue les mesures d'absorbance dans la zone qui est due entièrement à l'absorption du complexe, d'où l'absorbance peut s'exprimer par :

$$A = \epsilon_\lambda^{AD} \cdot \ell \cdot [AD]$$

avec  $\epsilon_\lambda^{AD}$  le coefficient d'extinction molaire du complexe AD à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $\ell$  la largeur de cuve qui vaut 1cm.

La relation devient donc équivalente à

$$\frac{[A]_0}{A} = \frac{1}{K_c^{AD} \cdot \epsilon_\lambda^{AD}} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon_\lambda^{AD}} \cdot \frac{[A]_0}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon_\lambda^{AD}} - \frac{[AD]}{\epsilon_\lambda^{AD} \cdot [D]_0}$$

Si l'on se place dans le cas où la concentration initiale du donneur est très grande par rapport à celle de l'accepteur  $[D]_0 \gg [A]_0$ ,  $[AD]$  faible et que ces deux concentrations sont

suffisamment faibles, on peut alors négliger les termes  $\frac{1}{\epsilon_\lambda^{AD}} \cdot \frac{[A]_0}{[D]_0}$  et  $\frac{[AD]}{\epsilon_\lambda^{AD} \cdot [D]_0}$ .

On obtient donc l'équation communément appelée **équation de Benesi-Hildebrand** :

$$\frac{[A]_0}{A} = \frac{1}{K_c^{AD} \cdot \epsilon_\lambda^{AD}} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon_\lambda^{AD}} \quad [\text{Benesi, 1949}]$$

On s'aperçoit que l'on peut alors facilement déterminer les coefficients  $\epsilon_\lambda^{AD}$  et  $K_c^{AD}$  en traçant les droites  $[A]_0/A$  en fonction de  $1/[D]_0$ . L'ordonnée à l'origine nous indiquera la valeur de  $\epsilon_\lambda^{AD}$  et la pente celle de la constante d'équilibre.

### **I.E.4-Détermination de la constante d'équilibre du complexe Pyrène-2,4,7-trinitro-9-fluorénone**

Nous avons donc procédé à des essais préalables sur le complexe Pyrène-2,4,7-trinitro-9-fluorénone pour permettre de valider la méthode de détermination des constantes d'équilibre, déterminer ensuite le meilleur accepteur d'électrons puis finalement étendre ces résultats sur les complexes soufrés. Les données de la littérature sont en effet peu nombreuses en ce qui concerne la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone.

L'équation de Benesi s'exprime donc dans ce cas par :

$$\frac{[\text{TNF}]_0}{\text{Absorbance}} = \frac{1}{K_c^{\text{Pyr-TNF}} \cdot \epsilon_\lambda^{\text{Pyr-TNF}}} \cdot \frac{1}{[\text{Pyrène}]_0} + \frac{1}{\epsilon_\lambda^{\text{Pyr-TNF}}}$$

Nous avons cependant rencontré quelques difficultés à définir précisément cette constante d'équilibre pour plusieurs raisons :

- ◆ **Contraintes instrumentales**

La limite d'absorbance ou de transmittance fut le premier facteur limitatif. En effet, les complexes  $\pi$ - $\pi$  formés sont de nature très faible (contrairement aux complexes HAP-Iode du type  $\pi$ -n). Les concentrations requises pour observer l'apparition des bandes de transfert doivent être d'au moins  $10^{-3}$ M. Dans ce cas, le pourcentage de transmittance est alors élevé (de l'ordre de 95%). On pourrait utiliser alors des concentrations plus élevées (supérieures à  $10^{-1}$ M), mais dans ce cas, on se retrouve dans la limite inférieure de l'appareil avec un pourcentage de transmittance de l'ordre de 5%. D'autre part, cela nous contraint à travailler avec des quantités de produits trop importantes dont nous ne disposons pas forcément.

On obtient donc une plage de concentrations initiales possible très restreinte :

Plage de concentration de  $[10^{-3}\text{M}-5 \cdot 10^{-2}\text{M}]$  pour conserver  $10\% \leq \% \text{ de T} \leq 95\%$

◆ Contrainte de l'équation de Benesi-Hildebrand

Si l'on veut pouvoir utiliser l'équation de droite du modèle de Benesi-Hildebrand, il faut pouvoir respecter les conditions  $[\text{Pyr}]_0 \gg [\text{TNF}]_0$  et  $[\text{AD}]$  faible, pour pouvoir négliger les deux facteurs de l'équation (cf. § I.E.3).

Il était donc par conséquent très difficile de pouvoir respecter simultanément les deux conditions.

Nous avons donc effectué deux expériences distinctes ayant pour conditions initiales :

$[\text{TNF}]_0 = 10^{-2} \text{M}$  et  $[\text{Pyr}]_0 = 10^{-2} - 10^{-1} \text{M}$  avec  $3\% \leq \% \text{ de T} \leq 60\%$  où l'on se place dans les limites d'absorbance supérieures.

$[\text{TNF}]_0 = 10^{-2} \text{M}$  et  $[\text{Pyr}]_0 = 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  avec  $24\% \leq \% \text{ de T} \leq 95\%$  où l'on s'écarte des conditions de Benesi-Hildebrand.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 30 :

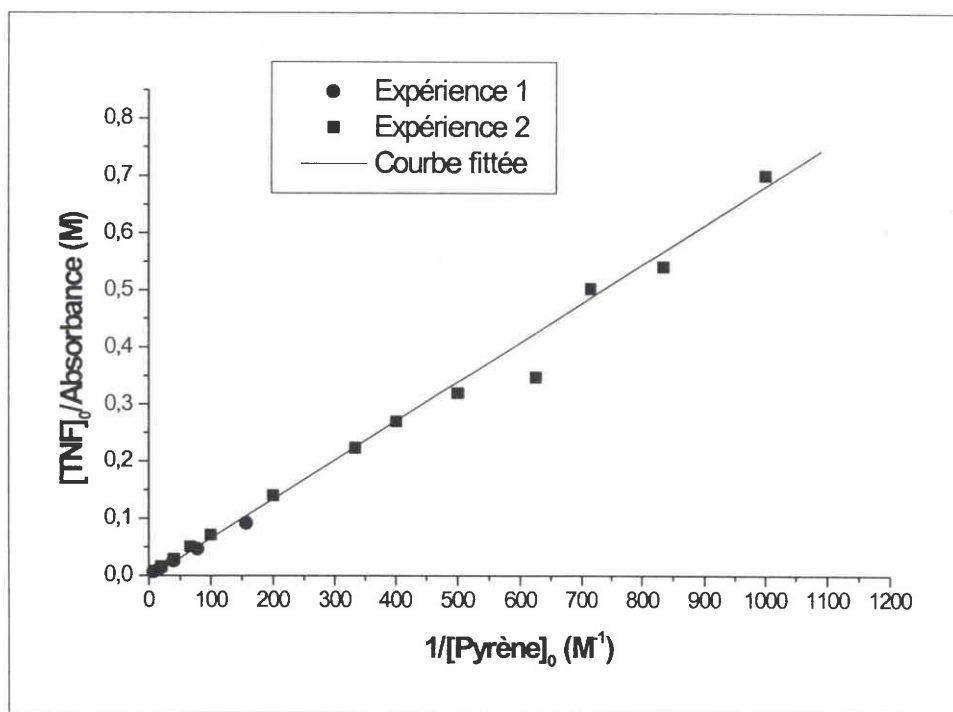


Figure 30 : Représentation de Benesi-Hildebrand pour le complexe Pyrène-TNF

On s'aperçoit que la seconde expérience permet d'obtenir une bonne approximation même si l'on s'écarte des conditions de Benesi.

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

On obtient alors les résultats suivants pour les valeurs de  $\epsilon_{\lambda}^{\text{Pyr-TNF}}$  et  $K_c^{\text{Pyr-TNF}}$  : (Tableau XV)

	Valeur	Ecartype	%Erreur
Ordonnée à l'origine	$6,88.10^{-3}$	$\pm 2,36.10^{-3}$	34%
Pente	$6,42.10^{-4}$	$\pm 6,27.10^{-6}$	0,98%
$\epsilon_{\lambda}^{\text{Pyr-TNF}}$	145	$\pm 50$	34%
$K_c^{\text{Pyr-TNF}} \cdot \epsilon_{\lambda}^{\text{Pyr-TNF}}$	<b>1558</b>	<b><math>\pm 15</math></b>	<b>0,98%</b>
$K_c^{\text{Pyr-TNF}}$	10,7	$\pm 3,8$	35%

Tableau XV : Valeur de  $K_c$  et  $\epsilon_{\lambda}$  pour le complexe Pyrène-TNF

On observe que l'on obtient de grandes variations pour les valeurs de  $\epsilon$  et de  $K$  (34 et 35%). Ceci provient du fait que ces deux valeurs correspondent à l'inverse des données obtenues. Une faible variation des résultats sur l'ordonnée à l'origine entraîne alors une grande variation de la valeur.

Cette méthode ne nous permet pas d'obtenir des valeurs de constante d'équilibre  $K$  et de coefficient d'extinction  $\epsilon$  avec une grande précision. Seule la pente et donc le produit  $K \cdot \epsilon$  permet d'obtenir des valeurs possédant une variation très faible.

### I.F-Conclusion

L'étude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible nous permet de déterminer les énergies des bandes de transfert (de l'ordre de 1,5 à 3eV) pour l'ensemble des accepteurs employés. On s'aperçoit que ces énergies sont généralement plus faibles pour les composés de haut poids moléculaire.

Par ailleurs, nous avons pu déterminer pour certains composés, les énergies d'ionisations verticales qui seront utiles dans le cadre des études par ionisation laser couplée à la FTICRMS.

Par contre pour l'étude des constantes de stabilité et la détermination des coefficients d'extinction  $\epsilon$ , la méthode de Benesi n'a pas permis d'obtenir des valeurs avec beaucoup de précision. Cette difficulté provient essentiellement du fait que les complexes  $\pi$ - $\pi$  sont de nature très faible ( $\epsilon < 200$ ). Ce problème de détermination des constantes d'équilibre a été mis en évidence très récemment par l'équipe d'Arnold. Les auteurs ont en effet testé sur le complexe 1,2,4,5-tétracyanobenzène-pentaméthylbenzène deux méthodes : une analyse par l'équation de Benesi et une analyse globale. [Zaini, 1999]. Ils ont abouti à la même

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

---

conclusion à savoir que l'on ne peut obtenir qu'une bonne précision sur l'expression de la pente. Ils ont alors suggéré de procéder à de nouvelles expériences d'absorbance mais à des concentrations équivalentes. Ils tracent alors la courbe d'absorbance en fonction du produit des concentrations initiales  $[\text{Pyr}]_0 \cdot [\text{TNF}]_0$  et déterminent de nouveaux paramètres de K et de  $\epsilon$  à partir de l'équation :

$$\text{Absorbance} = \frac{\epsilon_{\lambda} \left( (2Y + 1/K_c) - \sqrt{(2Y + 1/K_c)^2 - 4Y^2} \right)}{2}$$

En combinant ces deux résultats, ils obtiennent ainsi une bonne approximation des valeurs de K et de  $\epsilon$ .

**Références du chapitre I**

- [Bailey, 1958] **Bailey A.S., Case J.R.**, 4,6-dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan : A new series of complex forming reagents for aromatic hydrocarbons, *Tetrahedron*, 1958, (3), 113-131.
- [Becker, 1966] **Becker R.S., Chen E.**, Extension of electron affinities and ionization potentials of aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Phys.*, 1966, (45), 2403-2410.
- [Benesi, 1949] **Benesi H.A., Hildebrand J.H.**, A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, (71), 2703-2707.
- [Bjørseth, 1983] **Bjørseth A.**, Handbook of Polycyclic aromatic hydrocarbons, *Marcel Dekker Inc, NY*, 1983.
- [Briegleb, 1961] **Briegleb G.**, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, *Springer-Verlag, Berlin*, 1961.
- [Brown, 1964] **Brown D.S., Wallwork S.C., Wilson A.**, Molecular complexes exhibiting polarization bonding. IV. The crystal structure of the anthracene-s-trinitrobenzene complex, *Acta Cryst.*, 1964, (17), 168-176.
- [Bruni, 1997] **Bruni P., Tosi G.**, Selected topics on organic electron donor-acceptor complexes of tetracyanoethylene, *Gazzetta chimica Italiana*, 1997, (127), 435-459.
- [Butler, 1993] **Butler J.P., Post G.B., Liroy P.J., Waldman J.M., Greenburg A.**, Assessment of carcinogenic risk from personal exposure to benzo[*a*]pyrene in the total human environmental exposure study (THEES), *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 1993, (43), 970-977.
- [Cagniant, 1992] **Cagniant D.**, Complexation Chromatography, Chromatographic Sciences Series, Volume 57, *Marcel Dekker Inc, NY*, 1992. Chapitre 3 et 6.
- [Carrell, 1997] **Carrell H.L., Glusker J.P.**, The molecular complex of dibenz[*a,c*]anthracene and trinitrobenzene, *Structural Chemistry*, 1997, (8), 141-147.
- [Chakrabarti, 1964] **Chakrabarti S.K., Basu S.**, Charge transfer interaction between tetrahalo p-benzoquinones and polynuclear aromatic hydrocarbons, *Trans Faraday Soc.*, 1964, (60), 465-475.
- [Chowdhury, 1960] **Chowdhury M., Basu S.**, Some notes on molecular complexes between iodine and polynuclear aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Phys.*, 1960, (32), 1450-1952.

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

---

- [Chowdhury, 1986] **Chowdhury S., Kebarle P.**, Electron affinities of di- and tetracyanoethylene and cyanobenzenes based on measurements of gas-phase electron transfer equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, (108), 5453-5459.
- [Christodeouleas, 1964] **Christodeouleas N., Mc Glynn S.P.**, Energy transfer in charge-transfer complexes. III. Intersystem crossing, *J. Chem. Phys.*, 1964, (40), 166-174.
- [Cook, 1933] **Cook J.W., Hewett and Hieger I.**, *J. Chem. Sci.*, 395, 1933.
- [Dewar, 1961] **Dewar M.J.S., Lepley A.R.**,  $\pi$ -Complexes. I. Charge transfer spectra of  $\pi$ -Complexes formed by trinitrobenzene with polycyclic aromatic compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, (83), 4560-4563.
- [Dewar, 1962] **Dewar M.J.S., Rodgers H.**,  $\pi$ -Complexes. II. Charge transfer spectra of  $\pi$ -Complexes formed by tetracyanoethylene with polycyclic aromatic compounds and with heteroaromatic boron compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, (84), 395-398.
- [Dewar, 1966] **Dewar M.J.S., Thompson Jr. C.C.**,  $\pi$ -molecular complexes-III. A critique of charge-transfer, and stability constants for some TCNE-hydrocarbon complexes, *Tetrahedron*, 1966, (Suppl. 7), 97-114.
- [Ewald, 1967] **Ewald A.H.**, Effect of pressure on charge transfer complexes in solution, *Trans Faraday Soc.*, 1967,(64), 733-743.
- [Foster, 1969] **Foster R.**, Organic Charge-Transfer Complexes, *Academic Press Inc, London*, 1969.
- [Hand., 65<sup>th</sup> Ed.] **Handbook of Chemistry and Physics**, 65<sup>th</sup> Edition, *CRC Press Inc.*, 1984-1985, C11-C18.
- [Hinckley, 1990] **Hinckley D.A., Bidleman T.F., Foreman W.T., Mischall, J.R.**, Determination of vapor pressures for nonpolar and semipolar organic compounds from gas chromatographic retention data, *J. Chem. Eng. Data*, 1990, (35), 232-237.
- [Heinis, 1988] **Heinis T., Chowdhury S., Scott S.L., Kebarle P.**, Electron affinities of benzo-, naphtho-, and anthraquinones determined from gas-phase equilibria measurements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, (110), 400-407.
- [IARC, 1989] **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**, IARC : Lyon, France, 1989; Vol. 32-35; 45.
- [Job, 1925] **Job P.**, Etude spectrographique de la formation des complexes en solution et de leur stabilité, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1925, (180), 928-930.
- [Kenneway, 1930] **Kenneway E.L., Hieger I.**, *Br. Med. J.*, 1930, 1044.

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

---

- [Klemm, 1955] **Klemm L.H., Sprague J.W., Ziffer H.**, Chemical reactivities of arylcycloalkenes. VI. Molecular compounds of trinitrofluorenone with some substituted naphthalenes II, *J. Org. Chem.*, 1955, (20), 200-205.
- [Kuroda, 1966] **Kuroda H., Ikemoto I., Akametu H.**, The crystal structure of the pyrene-tetracyanoethylene complex, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, (39), 547-551.
- [Lepley, 1962] **Lepley A.R.**,  $\pi$ -Complex interactions between trinitrofluorenone and polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, (84), 3577-3582.
- [Lepley, 1964a] **Lepley A.R.**,  $\pi$ -Complex interactions. II. Methyl substituted benzenes and naphthalenes with tetracyanoethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, (86), 2545-2549.
- [Lepley, 1964b] **Lepley A.R.**, Some observations on the second charge transfer band of the tetracyanoethylene complexes with methyl naphthalenes, *Tetrahedron Letters*, 1964, 2823.
- [Lepley, 1967] **Lepley A.R., Thompson Jr. C.C.**, Molecular calculations and complexes. Self-consistent molecular orbital approach to the first and second charge-transfer transitions of tetracyanoethylene-aromatic hydrocarbon interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, (89), 5523-5527.
- [Libícková, 1969] **Libícková V., Stuchlík M., Krasnec L.**, Chromatography of aromatic hydrocarbons on impregnated layers, *J. Chromatogr.*, 1969, (45), 278-283.
- [Mc Connell, 1953] **Mc Connell H., Ham J.S., Platt J.R.**, Regularities in the spectra of molecular complexes, *J. Chem Phys*, 1953, (21), 66-70.
- [Merrifield, 1958] **Merrifield R.E., Phillips W.D.**, Cyanocarbon chemistry. II. Spectroscopic studies of the molecular complexes of tetracyanoethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, (80), 2778-2782.
- [Morizur, 1998] **Morizur J.P.**,  $\text{Cu}^+$  chemical ionization for analysis of hydrocarbons by gas chromatography mass spectrometry, *J. Am Soc Mass Spectrom.*, 1998, (9), 731-734. (Corrective p981).
- [Mulliken, 1950] **Mulliken R.S.**, Overlap integrals and chemical binding, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, (72), 4493-4503.
- [Mulliken, 1950] **Mulliken R.S.**, Structures of complexes formed by halogen molecules with aromatic and with oxygenated solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, (72), 600-608. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1951] **Mulliken R.S.**, Lewis acids and bases and molecular complexes, *J. Chem. Phys.*, 1951, (19), 514-515.



## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

---

- [Mulliken, 1951] **Mulliken R.S.**, The interaction of electrons donors and acceptors, *Paper 25 of ONR report on september 1951 conference on "Quantum-mechanical methods in valence theory"*. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1952a] **Mulliken R.S.**, Molecular compounds and their spectra. II, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, (74), 811-824. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1952b] **Mulliken R.S.**, Molecular compounds and their spectra. III. The interaction of electron donors and acceptors, *J. Phys. Chem.*, 1952, (56), 801-822. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1954] **Reid C., Mulliken R.S.**, Molecular compounds and their spectra. IV. The pyridine-iodine system, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, (76), 3869-3874. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1955] **Mulliken R.S.**, Molecular compounds and their spectra. V. Orientation in molecular complexes, *J. Chem. Phys.*, 1955, (23), 397-398.
- [Mulliken, 1956] **Mulliken R.S.**, Molecular compounds and their spectra. VI. Some problems and new developments. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1956, 75, 845-852. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1957] **Orgel L.E., Mulliken R.S.**, Molecular compounds and their spectra. VII. The spectrophotometric study of molecular complexes in solution; Contact charge transfer spectra. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, (79), 4839-4846. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1964] **Mulliken R.S.**, The interaction of electron donors and acceptors, *J. Chim. Phys.*, 1964, (61), 20-38. [Mulliken, 1969]
- [Mulliken, 1969] **Mulliken R.S., Person W.B.**, Molecular complexes: A Lecture and Reprint Volume, *Wiley, NY*, 1969.
- [Nass, 1995] **Nass K., Lenoir D., Kettrup A.**, Calculation of the thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons by an incremental procedure, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, (34), 1735-1736.
- [Nepraš, 1964] **Nepraš M., Zahradník R.**, Physical properties and chemical reactivity of alternant hydrocarbons and related compounds. V. Charge transfer spectra of  $\pi$ -complexes of conjugated hydrocarbons, *Coll Czechoslov. Chem. Comm.*, 1964, (29), 1545-1554.
- [NIST, 1998] **National Institute of Standards and Technology**, Standard Reference Database Number 69, Eds. Mallard W.G. and Linstrom P.J., November 1998, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>)
- [Orchin, 1946] **Orchin M., Woolfolk E.O.**, Molecular complexes with 2,4,7-trinitrofluorenone, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, (68), 1727-1729.

## Chapitre I : Etude des complexes donneur-accepteur d'électrons par spectrophotométrie UV/Visible

---

- [Orchin, 1947] **Orchin M., Reggel L., Woolfolk E.O.**, Molecular complexes with 2,4,7-trinitrofluorenone II, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, (69), 1225-1227.
- [Orgel, 1955] **Orgel L.E.**, Ionizations potentials and charge transfer spectra of substituted benzenes, *J. Chem. Phys.*, 1955, (23), 1352-1353.
- [Page, 1969] **Page F.M., Goode G.C.**, Negative ions and the magnetron,, *Wiley, NY*, 1969.
- [Reshamwala, 1966a] **Reshamwala I.H.**, Molecular complexes of picric acid with aromatic hydrocarbons and their derivatives. Part I. Association constants of I:I substituted naphthalene-picric acid complexes, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, 1966, (9), 22-26.
- [Reshamwala, 1966b] **Reshamwala I.H.**, Molecular complexes of picric acid with aromatic hydrocarbons and their derivatives. Part II. Association constants of I:I complexes of polynuclear aromatic hydrocarbons and picric acid, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, 1966, (9), 203-205.
- [Rose, 1959] **Rose N.J., Drago R.S.**, Molecular addition compounds of iodine. I. An absolute method for the spectroscopic determination of equilibrium constants, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, (81), 6138-6144.
- [Ross, 1954] **Ross S.D., Kuntz I.**, Molecular compounds. II. Picric acid-naphthalene, picric acid-m-dinitrobenzene and picric acid-1,3,5-trinitrobenzene in chloroform, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, (76), 74-76.
- [Shenk, 1965] **Shenk G.H., Vance P.W., Pietrandrea J., Mojzis C.**, Study of the pi complexes of 2,4,7-trinitrofluorenone with phenols, aromatic hydrocarbons, and aromatic amines, *Anal. Chem.*, 1965, (37), 372-378.
- [Skoog, 1997] **Skoog D.A., West D.M., Holler J.**, Fundamentals of analytical chemistry, 7<sup>th</sup> Edition, *De Boeck&Larcier*, Adaptation Française, 1997, p504.
- [Thomson, 1998] **Thomson B., Muller P.**, Approaches to the estimation of cancer risk from ingested PAH, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1998, (12), 249-260.
- [Williams, 1967] **Williams R.M., Wallwork S.C.**, Molecular complexes exhibiting polarization bonding. IX. The crystal and molecular structure of the tetracyanoethylene-naphthalene complex, *Acta Cryst.*, 1967, (22), 899-906.
- [Yoshihara, 1972] **Yoshihara K., Futamura K., Nagakura S.**, *Chem Letters*, 1972, 1234.
- [Zaini, 1999] **Zaini R., Orcutt A.C., Arnold B.R.**, Determination of equilibrium constants for weakly bound charge-transfert complexes, *Photochemistry and photobiology*, 1999, (69), 443-447.

## **CHAPITRE II**

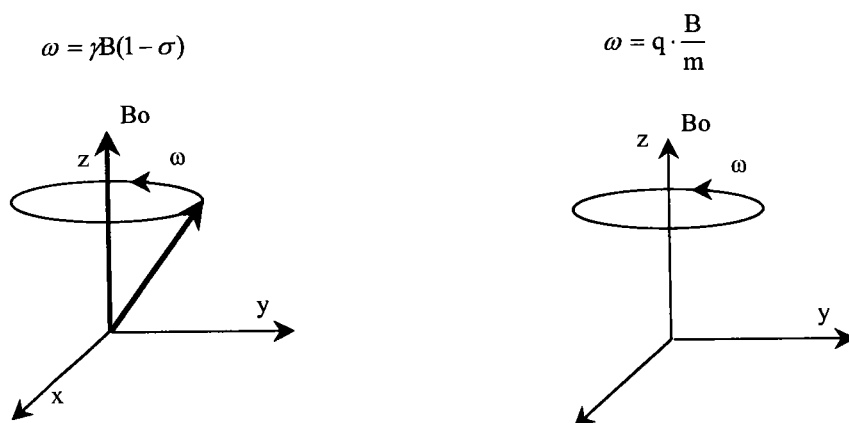
### **Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier**

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICRMS)

### II.A-Introduction

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier par résonance cyclotronique des ions (FTICRMS) trouve ses origines dans les premiers développements de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire NMR<sup>1</sup> à transformée de Fourier et les expériences conventionnelles de spectroscopie par résonance cyclotronique des ions ICR<sup>2</sup>. Ernst et Anderson furent les premiers à adapter en 1966 la transformée de Fourier à un appareil de résonance magnétique nucléaire pour permettre de déconvoluer les spectres [Ernst, 1966]. La commercialisation de ces appareils (FT-NRM) débute alors en 1969. La transformée de Fourier devient un outil mathématique puissant, qui trouve son application dans de nombreux domaines d'applications tels que la physique ou l'optique.

En 1972, Alan Marshall et Melvin Comisarow envisagent alors de coupler la transformée de Fourier à une cellule ICR. Les relations fondamentales définissant la résonance magnétique nucléaire et la résonance cyclotronique des ions étant d'une grande similarité, ils imaginèrent ainsi les plans de la FTICRMS.



Les premiers résultats furent obtenus sur du méthane avec une résolution de 3 000 et en utilisant un champ magnétique de 0.32T. [Comisarow, 1974a, 1974b]. Ce n'est pourtant qu'à partir des années quatre-vingt que la communauté scientifique reconnaît la puissance d'investigation de la FTICRMS dans le domaine de la chimie des ions. Deux cent soixante

---

<sup>1</sup> Nuclear Magnetic resonance

<sup>2</sup> Ion Cyclotron Resonance

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

appareils sont ainsi commercialisés au cours de ces trente années. Les développements sont à l'heure actuelle nombreux tant au niveau de la technique (l'excitation SWIFT, l'axialisation, l'excitation quadripolaire) que de l'instrumentation conduisant à toujours plus de performances au niveau de la résolution et de la précision en masse. Le couplage de nombreuses techniques d'ionisation (source électrospray, désorption/ionisation laser assistée par matrice<sup>3</sup>, gaz et liquide réactifs) permet ainsi d'explorer de vastes domaines qui concernent aussi bien les composés minéraux que les composés organiques. Les applications de la FTICRMS sont alors nombreuses : analyse des polymères (distribution en masse, groupes terminaux, copolymères), des peptides et du séquençage de l'ADN (connaissance du génome), analyse de la structure des macromolécules, des mélanges complexe d'hydrocarbures et étude des complexes non-covalents des drogues aux récepteurs.

Le principe de la FTICRMS est très simple comparativement à son utilisation : les ions formés par exemple par ionisation laser sont piégés dans une cellule d'analyse par l'application d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Ils adoptent alors une trajectoire circulaire. Sous l'action d'un faible champ électrique alternatif d'excitation, les ions sont accélérés pour former des "paquets" d'ions cohérents possédant un rayon de giration plus grand. Ils sont alors détectés par l'acquisition du courant image induit sur les deux plaques de détection. La transformée de Fourier permet alors de déconvoluer les signaux temporels obtenus en un spectre de fréquence puis finalement en spectre de masse. La spectrométrie de masse à transformée de Fourier constitue une méthode "en tandem" dans le temps car toutes les étapes : ionisation, piégeage, excitation et détection s'effectuent dans la même cellule. Mais l'une des principales caractéristiques de cet appareil est qu'il possède un procédé de détection non destructif permettant ainsi des durées d'expériences très longues favorables aux réactions ion-molécule.

La FTICRMS est une technique d'analyse qui s'est imposée par ses multiples fonctionnalités. La Figure 1 présente une vue d'ensemble de la microsonde laser modifiée FTICRMS de notre laboratoire (Nicolet Instrument FTMS 2000, Thermoquest, Bremen, Germany). En premier plan apparaît la partie optique permettant la focalisation du faisceau laser et la visualisation de l'échantillon. Le spectromètre de masse se présente en second

---

<sup>3</sup> MALDI Matrix-Assisted by laser desorption-ionization

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

plan entouré de l'aimant supraconducteur (plongé dans un bain d'hélium liquide et entouré d'une couche d'azote liquide permettant de maintenir un gradient de température entre l'hélium et la partie externe). En dessous, on aperçoit le système de pompage constitué de deux pompes secondaires permettant de maintenir un vide poussé de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  Pa. En arrière plan, on distingue la partie échantillonnage où s'effectue l'introduction des ions.

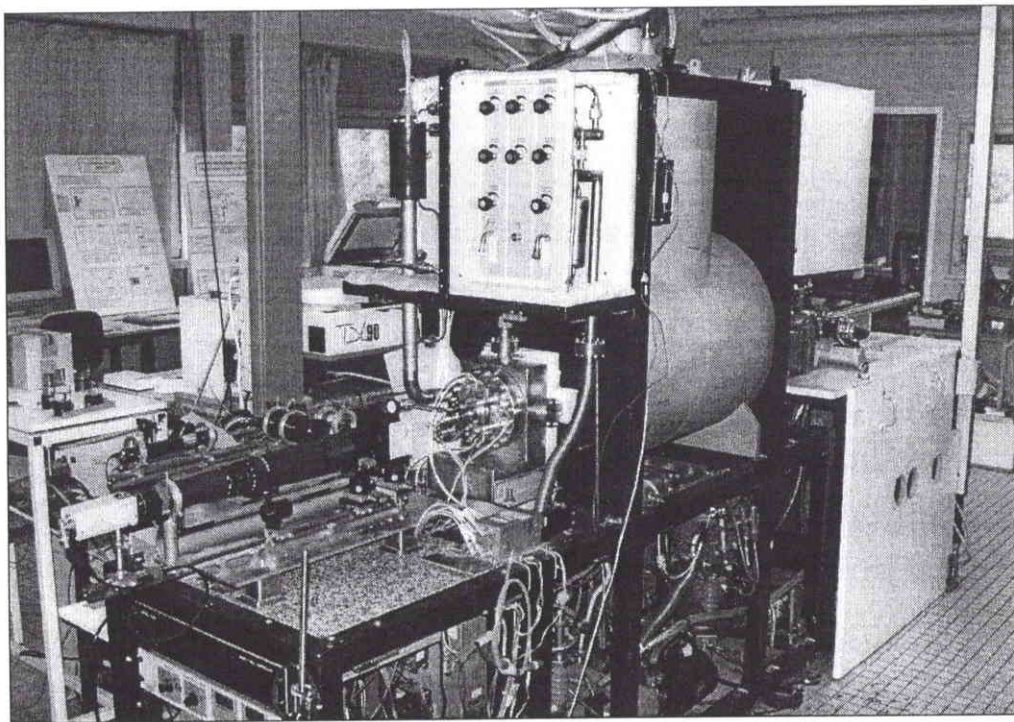


Figure 1: Vue d'ensemble du spectromètre de masse FTICRMS

L'ensemble est commandé par un dispositif informatique permettant le contrôle des systèmes de pompage, des différentes séquences d'ionisation, de piégeage, d'excitation et de détection ainsi que la transformation des multiples signaux par transformée de Fourier. [Muller, 1988, 1989], [Pelletier, 1988].

Les paramètres instrumentaux intervenant sur la réussite d'une analyse sont nombreux. Il est donc primordial de bien définir le rôle de chacun surtout lorsque l'on décide d'effectuer des études plus délicates telles que la haute résolution, les réactions ion-molécules. D'autre part, cette connaissance nous permet d'éviter tout écueil comme la détection des pics images, des fréquences perturbatrices, etc.

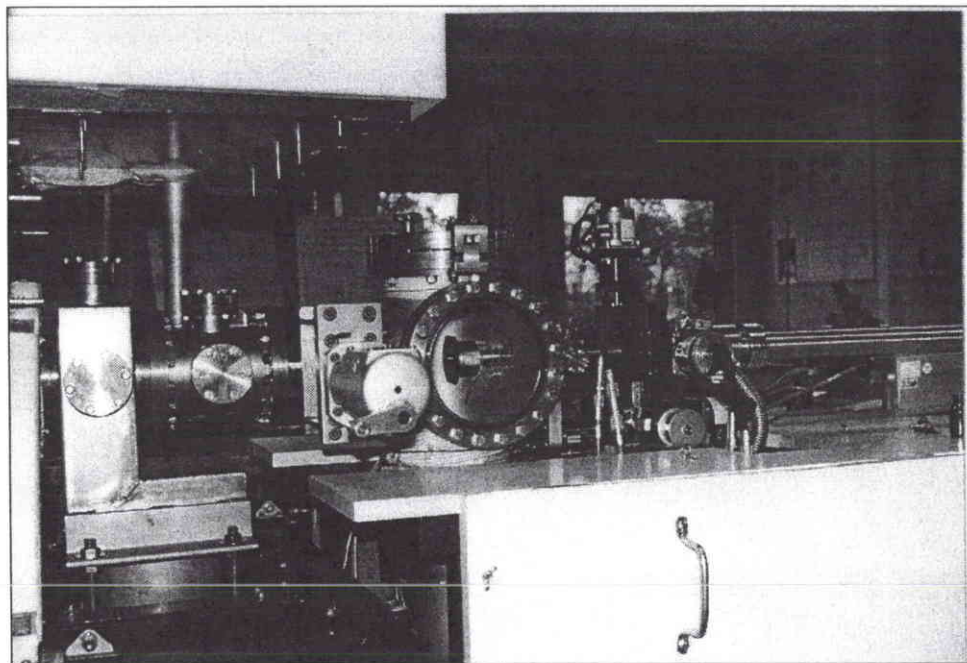
L'objectif de ce chapitre est donc de familiariser le lecteur avec la FTICRMS pour comprendre son fonctionnement, connaître l'étendue de ses possibilités mais discerner aussi ses points faibles et ses limitations, notamment dans le cadre de l'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des gazoles.

## *II.B-Description du dispositif*

### **II.B.1-Chambre d'échantillonnage**

L'introduction des échantillons dans notre configuration peut s'effectuer de deux façons : soit sous formes solides telles que des pastilles, des dépôts de composés (par MALDI ou par transfert de charge), des films minces (pour l'étude des polymères) ou des membranes, soit par introduction liquide ou gazeuse. La configuration de notre appareil étant composée d'une double cellule, l'introduction des échantillons solides s'effectue du côté cellule source et l'introduction des échantillons gazeux du côté cellule analyse.

La préparation des échantillons constitue une étape importante de l'étude par FTICRMS car c'est elle qui conditionne toute l'analyse. L'ionisation laser étant notre principale source d'ionisation, les dépôts ou composés en phase solide doivent présenter une surface d'irradiation la plus homogène et la plus uniforme possible pour permettre une bonne sensibilité et répétabilité de la méthode. Nous verrons par la suite que la préparation des échantillons joue un rôle très important dans notre cas. Ceux-ci sont déposés sur un porte-échantillon fixé ensuite à la canne d'introduction et à l'une des plaques de piégeage. ( cf. Figure 2).



**Figure 2 : Chambre d'échantillonnage**

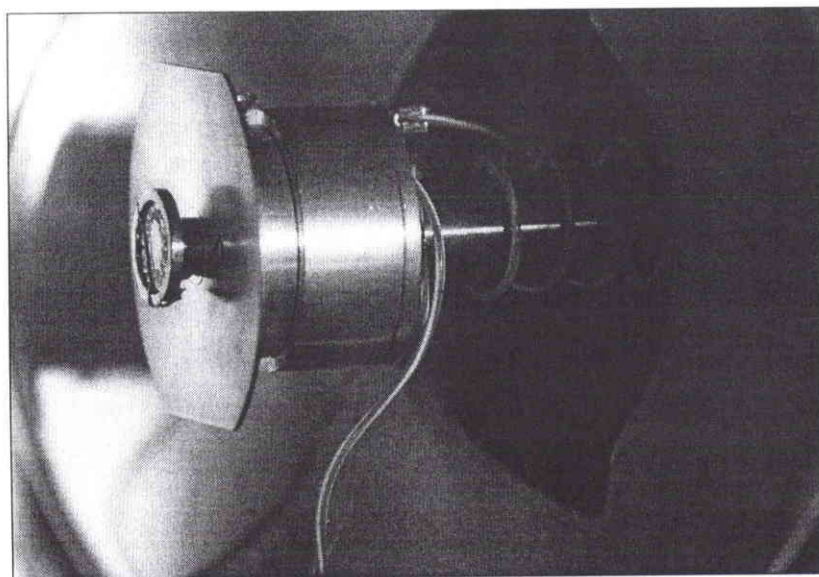


## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

Ce procédé permet ainsi de s'assurer du piégeage de l'ensemble des ions à l'intérieur même du dispositif. Cependant il présente le désavantage de modifier les lignes équipotentiels du champ électrique de piégeage et par conséquent le puits de potentiel des ions.

La chambre d'échantillonnage est alors successivement soumise à un pompage primaire puis secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa. Un système de vanne tiroir permet d'isoler la chambre à chaque changement d'échantillon. L'introduction des échantillons s'effectue ensuite au moyen de la canne d'introduction. Un système de micromanipulateurs permet alors de régler la position de l'échantillon en x, y et z. (Figure 3)



**Figure 3 : Système d'introduction des échantillons solides**

Les échantillons liquides (possédant une forte pression de vapeur) ou les gaz sont directement introduits par un système de réservoirs au moyen de vannes pulsées. Ce mode d'introduction est surtout utilisé pour procéder à l'étalonnage de l'appareil par réaction ion-molécule (cf. § II.C.2.b) ou pour procéder à des expériences de MS/MS. Les liquides sont fixés au dispositif à l'aide d'un petit réservoir en verre (Figure 4). L'échantillon est alors gelé par de l'azote liquide pour permettre de pomper tout l'air et l'eau résiduel. On introduit alors une petite quantité de produits par sublimation dans un réservoir interne. Le temps d'ouverture et de fermeture des vannes pulsées (généralement inférieure à  $<1$ ms) sont alors commandés par une séquence informatique spécifique.

Ce mode d'introduction est plus délicat à mettre en œuvre car il nécessite un contrôle précis des pressions internes des réservoirs et par conséquent un contrôle du temps d'ouverture et de fermeture des vannes pulsées pour éviter de provoquer des micro-coupures du vide.



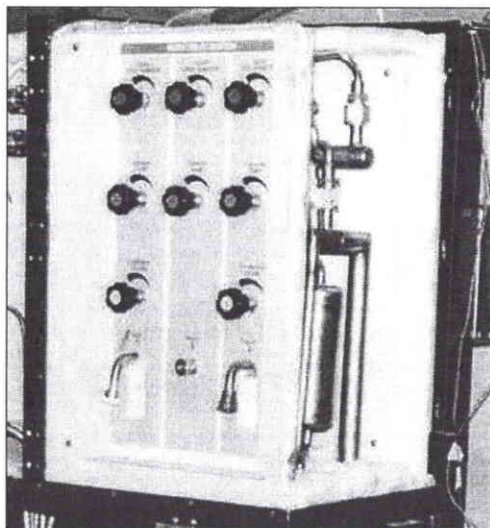


Figure 4 : Photographie du système d'introduction des échantillons gazeux ou liquides

## II.B.2-Ionisation laser

II.B.2.1-Techniques d'ionisation (impact électronique, ionisation chimique, électrospray, désorption laser et MALDI)

### *a-Source d'ionisation interne*

La technique d'ionisation la plus communément employée est l'ionisation par impact électronique. Un faisceau d'électrons d'énergie 70eV et de courant 1 $\mu$ A est dirigé vers le centre de la cellule pendant une période fixée. L'interaction entre les électrons émis et les molécules neutres permet de former des ions positifs par éjection d'un électron de la couche de valence ou de former des ions négatifs par capture électronique (dans le cas d'électrons de faibles énergies). Le faisceau d'électrons peut aussi être utilisé pour travailler en mode d'ionisation chimique. Un gaz réactif approprié est alors ionisé par le faisceau d'électrons et forme alors des adduits par transfert de charge ou de protons.

La dernière technique repose sur la photoionisation des composés avec une source de lumière : laser, arc électrique.

### *b-Source d'ionisation externe*

Les sources externes permettent d'étudier des composés non volatils et généralement de haut poids moléculaire tels que les métaux, les peptides, les protéines, les oligonucléotides, les lipides, les oligosaccharides, les polymères synthétiques. Dans un premier cas, la substance est déposée sur un porte-échantillon proche de la cellule d'analyse. L'étape de

désorption s'effectue par laser ou par l'utilisation d'une matrice qui va absorber l'énergie du laser et le transmettre à la cible pour lui permettre de se désorber (MALDI).[Castoro, 1992], [Hettich, 1991], [Buchanan, 1993]. L'étape d'ionisation s'effectue ensuite soit par laser, soit par impact électronique.[Lubman, 1990].

La seconde catégorie de source d'ionisation externe utilise des pressions de vapeur très élevées (>100Pa), ce qui nécessite de séparer la source du spectromètre par différents pompages différentiels. Plusieurs sources externes ont été développées : la source électrospray (ESI<sup>4</sup>) ou l'électronébulisation [Henry, 1990], la source de clusters [Alford, 1986] ou la source de haute pression [Kofel, 1990]. L'électronébulisation est une technique d'ionisation qui permet de produire des ions à partir de molécules en solution. Le couplage de l'ionisation électrospray avec la spectrométrie de masse à transformée de Fourier est actuellement la technique la plus adaptée à l'analyse de biopolymères ou de composés de hautes masses. En effet, la source électrospray permet, par formation d'espèces multichargées, de réduire la gamme de masses effectives et le spectromètre de masse FTICRMS permet, par haute résolution, d'obtenir de bonnes précisions en masse.

### II.B.2.2-Ionisation laser

A l'origine, notre appareil était équipé d'un système d'ionisation par faisceau d'électrons. De nombreuses transformations ont alors été effectuées pour permettre de coupler l'ionisation laser à la FTICRMS.

En effet cette source d'ionisation possède de nombreux avantages :

- ◆ Choix d'échantillons très larges (non volatils ou thermolabiles, isolants)
- ◆ Couplage de nombreux lasers
- ◆ Focalisation du faisceau laser sur une surface très petite permettant d'effectuer des microanalyses

#### *a-Phénomènes d'interaction laser-matière*

Les processus décrivant les phénomènes de désorption/ionisation laser des composés solides ne sont pas encore clairement établis. Les descriptions sont en effet nombreuses et proviennent essentiellement du fait que le nombre de paramètres influents sont importants et qu'il est difficile d'établir précisément leur mode d'action. Les caractéristiques propres de la source laser telles que la longueur d'onde, la densité de puissance, la durée d'impulsion

---

<sup>4</sup> ElectroSpray Ionization

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

ou l'angle d'incidence interviennent mais l'épaisseur de la cible, son coefficient d'absorption sont autant de données à prendre également en compte.

Herculès proposa en 1982, de schématiser les processus d'ablation/ionisation laser en quatre zones distinctes, siège de phénomènes bien spécifiques: [Herculès, 1982]. (Figure 5)

La zone 1 qui constitue la zone d'ionisation directe du matériau. C'est une zone de haute pression possédant des températures très élevées.

La zone 2 proche de la première zone constitue la partie désorption.

La zone 3 correspond à la réionisation du nuage gazeux par un flux photonique (effet d'écran)

La zone 4 représente l'espace de libération des ions. L'expansion du panache gazeux dans le vide. Ce plasma est alors composé de microgouttelettes, de photoélectrons, de molécules neutres, excités ou ionisés, et d'agrégats ionisés (ou d'ions de recombinaison).

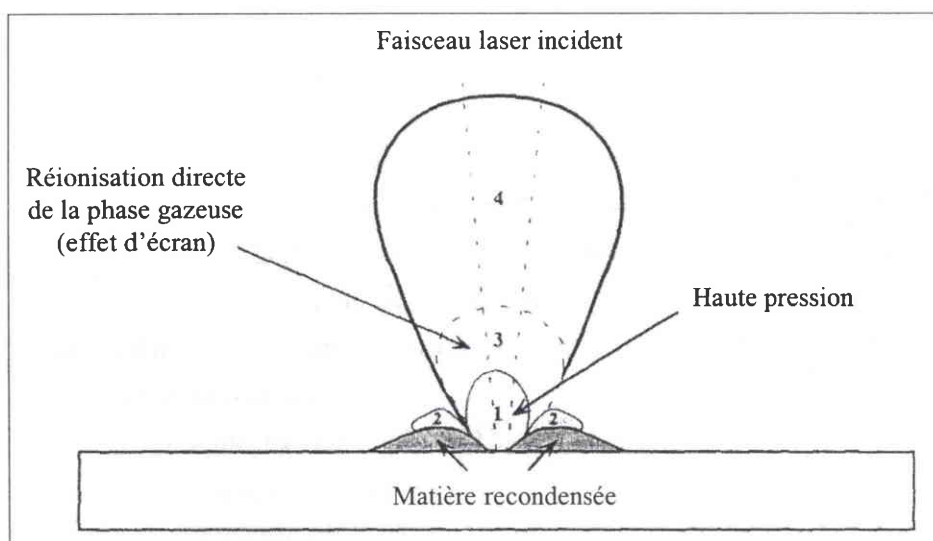


Figure 5 : Schéma descriptif des zones caractéristiques de l'ablation/ionisation laser [Herculès, 1982]

Etant donnée la géométrie de notre appareil, (mode en réflexion et formation des ions dans la cellule), les différents phénomènes d'ablation, de réionisation du plasma et d'expansion du plasma interviendront dans les différents processus que nous rencontrerons. (Figure 6).

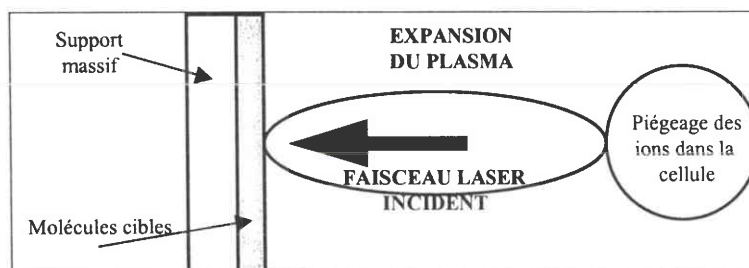


Figure 6 : Géométrie en mode réflexion

### *b-Caractéristiques des lasers utilisés*

Les caractéristiques du rayonnement laser sont définies par sa longueur d'onde, sa directivité, sa brillance spectrale (ou irradiance), sa cohérence et sa divergence. La qualité du point focal dépend de tous ces paramètres et bien sûr de la qualité de l'optique.

La focalisation du faisceau laser est obtenue par un système optique qui permet par le réglage des lentilles centrales d'ajuster le point focal en fonction de la longueur d'onde du laser. Une optique de Cassegrain est utilisée pour permettre une bonne visualisation de l'échantillon.

La densité de photons (ou irradiance) du laser est définie comme la puissance émise par unité de surface. L'irradiance est reliée à l'énergie du laser par la relation suivante :

$$I(\text{W} / \text{cm}^2) = \frac{E(\text{J})}{S(\text{cm}^2) \cdot \tau_1(\text{s})}$$

E représente l'énergie photonique déposée sur la cible, S la surface irradiée et  $\tau_1$  la durée d'impulsion laser.

L'énergie déposée sur l'échantillon est évaluée en mesurant l'énergie du laser à l'entrée du hublot à l'aide d'une cellule photosensible connectée à un oscilloscope numérique Hewlett Packard. On convertit alors la valeur obtenue par l'oscilloscope en millijoules (1mV correspondant à 88 $\mu$ J) auquel on ajoute un terme correctif provenant du facteur d'absorption des lentilles. Le diamètre de la surface irradiée est alors mesuré sur des échantillons d'aluminium ou de polyéthylène. Le télescope permet de faire varier le diamètre de l'impact laser sur l'échantillon et donc l'irradiance. Les valeurs d'irradiance sont ainsi calculées pour l'ensemble des positions possibles du télescope.

Les domaines d'irradiance prennent cependant des domaines très larges et ne peuvent être indiqués avec beaucoup de précision pour plusieurs raisons :

- ◆ Les variations de l'énergie laser sont généralement importantes (de l'ordre de 10 à 20%). Ces variations sont fonction des conditions d'utilisation et de l'équilibre thermique à l'intérieur du barreau (s'il s'agit d'un Nd-YAG)
- ◆ Le coefficient d'absorption des lentilles augmente en fonction du temps (dû à la présence de dépôt après plusieurs analyses)
- ◆ Pour des irradiances inférieures à 5.10<sup>7</sup>W/cm<sup>2</sup>, la mesure des diamètres de l'impact laser sont difficilement mesurables

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

Deux types de lasers impulsionnels ont été utilisés dans le cadre de nos études :

- ◆ Un laser à colorant TDL 90 commercialisé par Quantel (Les Ulis, France) utilisant la rhodamine comme colorant organique. Le pompage s'effectue par un laser Nd-YAG (verre d'Yttrium et d'Aluminium dopé au Néodyme) commercialisé par Quantel. Ce laser est adapté en routine à la longueur d'onde de 355nm. Mais la sélection d'une longueur d'onde précise peut être ajustée à celle d'une raie d'absorption propre d'un élément pour procéder à des analyses d'ionisation résonante RLA-FTICRMS analogues à celles réalisées à l'aide d'un dispositif à temps de vol (exemple : la raie 357.87nm dans le cadre du chrome). [Verdun, 1987], [Maunit, 1996], [Aubriet, 1999]. Le pompage du laser s'effectue dans ce cas par l'utilisation de lampes flashes.

- ◆ Un laser excimère LPX 2000 commercialisé par la société Lambda Physic (Goettingen, Allemagne). (Figure 7). Il permet d'accéder aux longueurs d'onde 193nm et 248nm en utilisant un mélange de gaz rares et d'halogènes (Argon-Fluor 193nm, Krypton-Fluor 248nm). Le pompage s'effectue par une décharge électrique qui conduit à la formation "d'excimères"<sup>5</sup>.

Nous verrons par la suite que le laser excimère constituera la source d'ionisation privilégiée pour l'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Le principe du laser est explicité Figure 8.

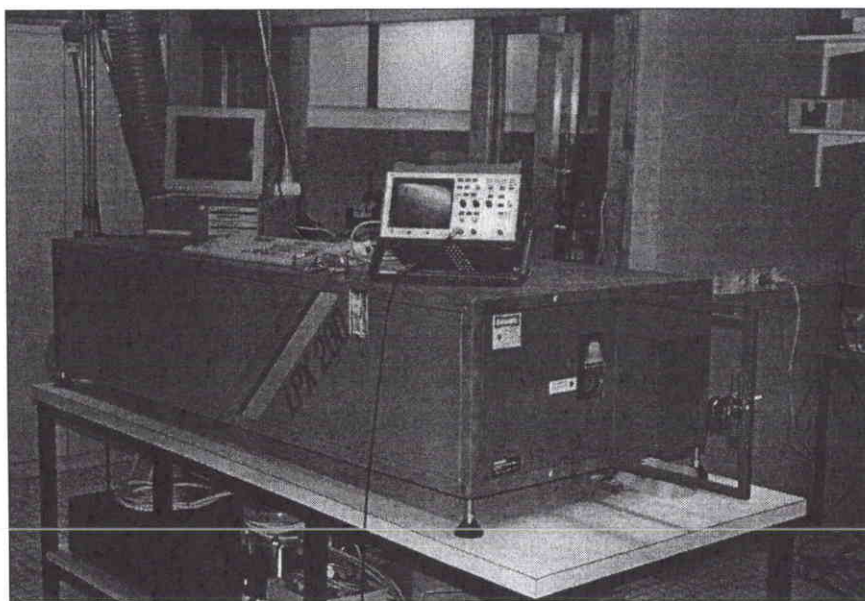


Figure 7 : Photographie du laser excimère

---

<sup>5</sup> "Excited dimers"



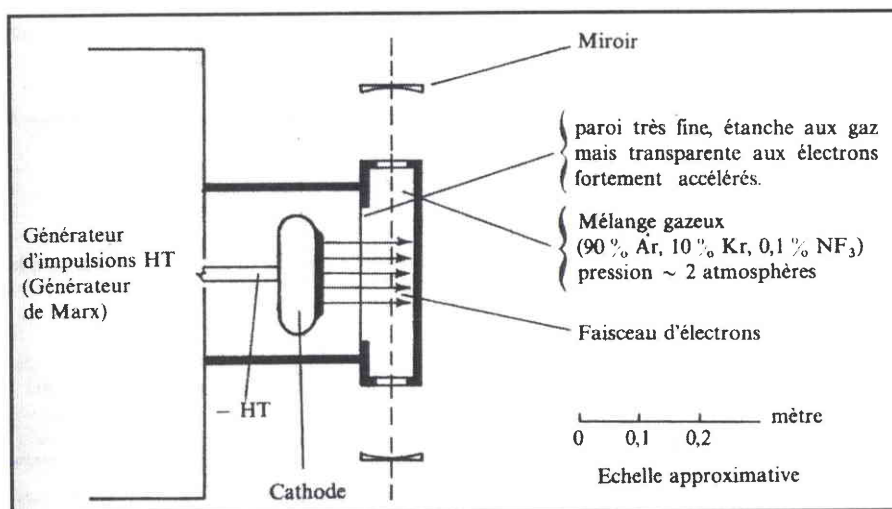


Figure 8 : Représentation schématique du fonctionnement du laser excimère [Cagnac, 1975]

Le Tableau ci-dessous résume alors les principales caractéristiques des lasers utilisés.

	193 nm	248nm	355nm
<b>Caractéristique</b>	Ar-FI	Kr-F	Rhodamine
<b>Télescope</b>	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 2
<b>Energie maximale de sortie</b>	200mJ	200mJ	63mJ
<b>Temps d'impulsion</b>	23ns	34ns	4,3ns
<b>Gamme d'irradiance</b>	$3.10^5$ - $2.10^{10}$ W/cm <sup>2</sup>	$5.10^5$ - $2.10^{10}$ W/cm <sup>2</sup>	$9.10^6$ - $5.10^{10}$ W/cm <sup>2</sup>
<b>Variations de l'énergie du laser</b>	10-15%	10-15%	20-25%

Tableau I : Caractéristiques des lasers utilisés

Pour accéder à des domaines d'irradiance relativement similaires, nous sommes contraints d'utiliser deux modèles de télescope pour les longueurs d'onde 193nm (Type1) et pour 248 et 355nm (Type 2). Les coefficients d'absorption étant généralement différents d'un télescope à l'autre, il faudra être prudent sur les différentes interprétations et les comparaisons de spectres de masse à différentes longueurs d'onde.

La Figure 9 et la Figure 10 présentent le système de visualisation ainsi que le parcours du faisceau laser à travers le télescope et les différents prismes.

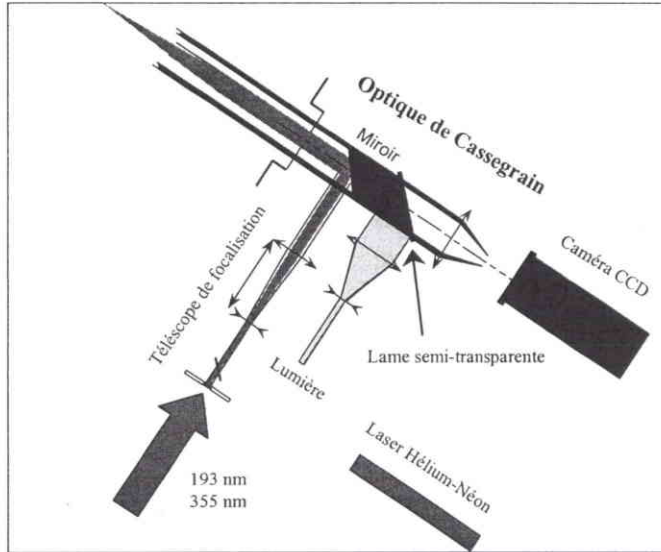


Figure 9 : Représentation schématique du dispositif laser

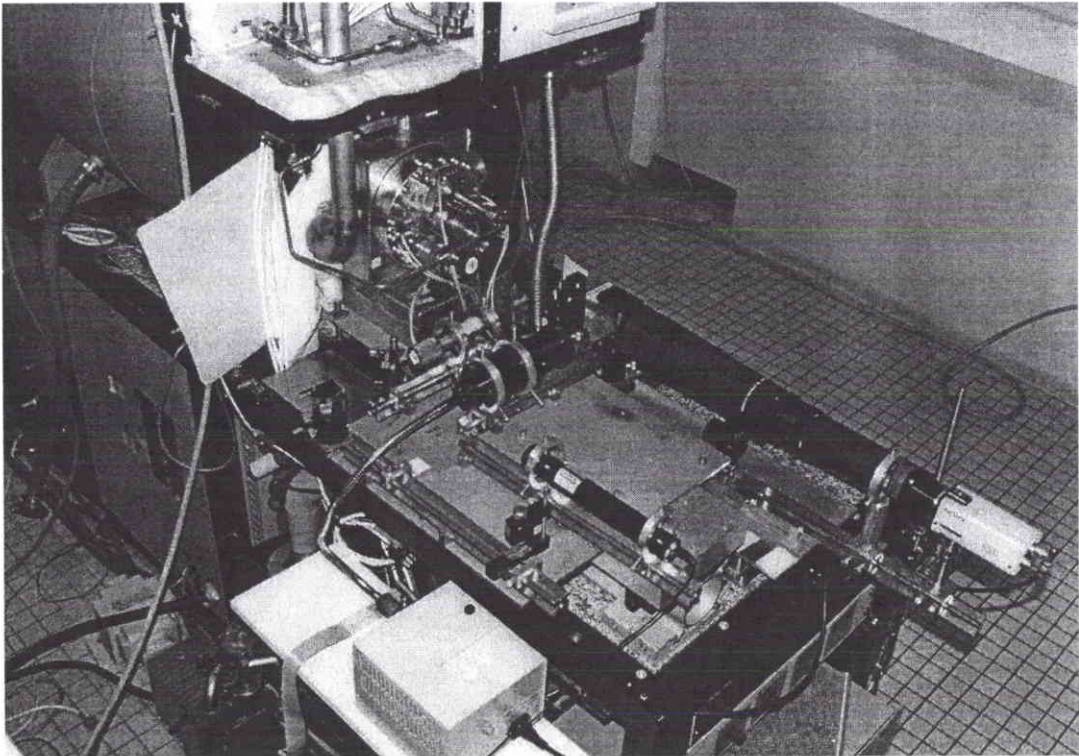


Figure 10 : Photographie du parcours du faisceau laser

*c-Phénomènes relatifs à la longueur d'onde et l'irradiance du laser*

◆ Longueur d'onde du laser

En fonction de la longueur d'onde du laser, différents processus thermiques ou photochimiques interviennent entre la cible et le faisceau laser.

Les processus photochimiques ont lieu pour les longueurs d'onde de l'ultraviolet et proche du visible. Les quanta d'énergie sont en effet généralement suffisants (6,42eV pour la longueur d'onde 193nm) pour permettre l'ionisation directe des composés. L'absorption de photons UV conduit à des transitions entre les états électroniques de la molécule. Les molécules excitées se relaxent par redistribution de l'excès d'énergie interne et on parvient, si la durée de vie de l'état vibrationnel est suffisamment longue, à la dissociation photochimique des molécules.

Les processus thermiques ont lieu par contre pour les longueurs d'onde situées dans l'infrarouge. Les photons dans ce cas ne sont pas assez énergétiques pour réaliser l'ionisation du matériau. On observe alors surtout un échauffement en surface qui se propage ensuite en profondeur. On aboutit alors à la fusion puis à la vaporisation de la surface irradiée.

### ◆ Irradiance du laser

La plupart des ions sont formés lors de l'expansion du nuage gazeux suite à l'irradiation laser du matériau. Cependant la constitution de ce nuage gazeux varie en fonction de l'irradiance du laser. On peut alors observer trois domaines distincts :

$I$  inférieure à  $2 \cdot 10^7 \text{W/cm}^2$  : Ce domaine constitue ce que l'on appelle communément le régime de désorption. C'est sur cette plage d'irradiance que la caractérisation du matériau s'effectue par détection des ions moléculaires ou pseudomoléculaires.

$I$  comprise entre  $2 \cdot 10^7$  et  $10^9 \text{W/cm}^2$  : l'interaction laser-matière s'accompagne de nombreux phénomènes complexes et on obtient des agrégats non caractéristiques du composé étudié.

$I$  supérieure à  $10^9 \text{W/cm}^2$  : ce domaine constitue une zone d'ablation importante où la densité de photons est importante et produit un plasma chaud. On détecte des agrégats de faible masse mais également des ions caractéristiques. Le régime est suffisant pour obtenir, par effet thermique de couronne, l'ionisation des espèces les plus stables.

### II.B.3-Principe de la FTICRMS

[Marshall, 1990], [Amster, 1996], [Comisarow, 1996], [Dienes, 1996],[ [Marshall, 1998].

Nous allons dans un premier temps développer le mouvement des ions et les séquences d'analyse FTMS sur le plan théorique puis donner quelques exemples des problèmes de traitement du signal. Nous décrirons la méthodologie d'étalonnage des spectres,



## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

d'acquisition de spectre de haute résolution qui nous serviront dans nos expériences par la suite.

Notre configuration est du type double cellule permettant le transfert des ions. Comme le pompage s'effectue de manière différentielle, le vide est supérieur du côté analyse que du côté source. Cependant toutes les mesures ont été effectuées dans la cellule source car lors du transfert on observe une perte en sensibilité des ions (dû aux oscillations du nuage d'ions entre les deux cellules). (Figure 11). [Kerley, 1989], [Hanson, 1989a]. La Figure 12 représente schématiquement la cellule source. Elle est constituée de deux paires de plaques nécessaires aux piégeages des ions, deux plaques de détection et deux plaques d'excitation. L'ensemble étant alors plongé dans un champ magnétique de 3 Tesla.

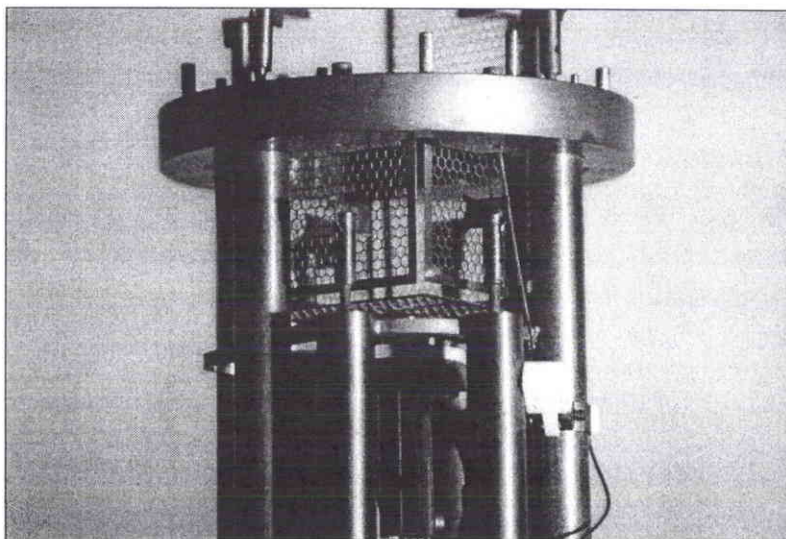


Figure 11 : Photographie de la cellule analyse FTICRMS

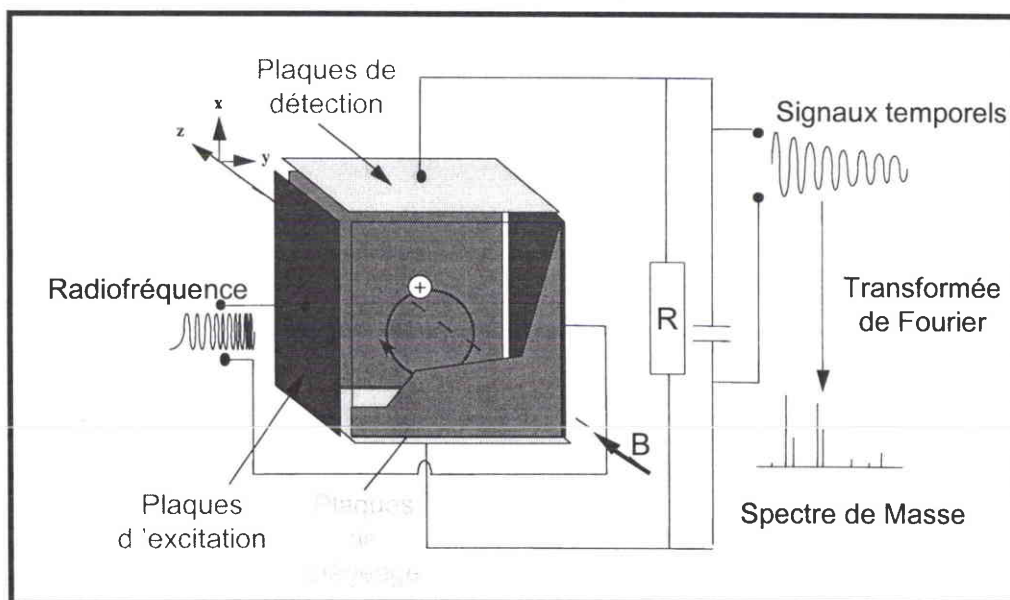


Figure 11 : Schéma de la cellule source FTICRMS

**II.B.3.1-Mouvement des ions dans la cellule d'analyse**

En 1932, Ernest O. Lawrence et Stanley M. Livingston démontrèrent qu'une particule chargée se déplaçant perpendiculairement à la direction d'un champ magnétique uniforme adoptait une trajectoire circulaire avec une certaine fréquence  $\nu$  indépendante du rayon de giration. Ils constatèrent de même que l'application d'un faible champ électrique transverse au champ magnétique permettait d'exciter les ions sur une trajectoire plus grande. Le principe de la résonance cyclotronique des ions (ICR) était ainsi défini. [Lawrence, 1932].

*a-Mouvement des ions en présence du champ magnétique*

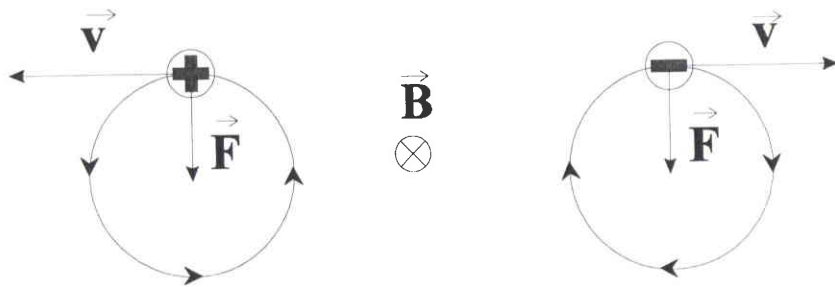
Considérons le plasma et le nuage d'ions créés par ionisation laser. Les ions sont animés d'une certaine vitesse  $v$  et sont soumis en présence du champ magnétique à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = q \cdot (\vec{v} \wedge \vec{B})$$

En considérant les lois de la dynamique, l'ensemble des forces est donc égal à  $m\vec{\gamma}$ . D'où

$$\text{l'accélération des particules peut être définie par } \vec{\gamma} = \frac{q}{m} \cdot (\vec{v} \wedge \vec{B}).$$

Comme le champ magnétique est constant, le mouvement est uniforme et les ions adoptent une trajectoire circulaire perpendiculaire à la direction du champ magnétique c'est-à-dire suivant le plan radial (x,y).



Dans la base de Frenet  $(\vec{a}, \vec{n})$

$$\vec{\gamma} = \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot \vec{a} + \frac{v^2}{\rho} \cdot \vec{n}$$

$$\vec{\gamma} = \frac{v_0^2}{\rho} \cdot \vec{n} \text{ car la vitesse initiale des ions est uniforme d'où } \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$$

$$\frac{q}{m} \cdot (\vec{v} \wedge \vec{B}) = \frac{v_0^2}{\rho} \cdot \vec{n} \Leftrightarrow \frac{v_0^2}{\rho} = \frac{q}{m} \cdot v_0 \cdot B \Leftrightarrow \rho = \frac{m \cdot v_0}{q \cdot B}$$

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

La fréquence angulaire des ions est donc égale à : ( en rad/s )

$$\omega_c = \frac{v_0}{\rho} = \frac{q \cdot B}{m}$$

La particule se déplace donc sur une trajectoire circulaire avec une fréquence que l'on nomme **fréquence cyclotronique** et qui a pour expression : ( en hertz )

$$\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{q \cdot B}{2\pi \cdot m} \quad \text{II.1}$$

Le champ magnétique, appliqué selon la direction  $z$ , confine les ions dans le plan  $(x,y)$  d'après le mouvement cyclotronique décrit précédemment. Cependant, les ions sont susceptibles de s'échapper suivant la direction  $z$  parallèlement au champ magnétique  $\vec{B}$ . Pour éviter cette fuite, on applique généralement un potentiel électrostatique de faible valeur ( $\sim 1$  Volt) sur les deux électrodes de piégeage positionnées à  $z = \pm a/2$  du centre de la cellule.

### *b-Mouvement des ions en présence du champ électrique*

Nous allons tout d'abord expliciter la forme du potentiel de piégeage puis nous étudierons l'influence du champ électrostatique sur le nuage d'ions.

Les conditions initiales d'application d'un potentiel sont :

- en  $x = \pm a/2$      $V = 0$
- en  $y = \pm a/2$      $V = 0$
- en  $z = \pm a/2$      $V = V_{\text{trap}}$

On résout l'équation de Laplace :

$$\Delta V = 0$$

c'est à dire 
$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \cdot V = 0$$

avec les conditions aux limites suivantes

$$V\left(\pm \frac{a}{2}, y, z\right) = V\left(x, \pm \frac{a}{2}, z\right) = 0$$

$$V\left(x, y, \pm \frac{a}{2}\right) = V_{\text{trap}}$$

En utilisant la technique de séparation des variables et des considérations symétriques, on obtient

$$V(x, y, z) = V_{\text{trap}} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a_{mn} \cdot \cos\left(\frac{(2m+1) \cdot \pi x}{a}\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \cdot \pi y}{a}\right) \cdot \cosh\left(\frac{k_{mn} \cdot \pi z}{a}\right)$$

$$V(x, y, z) = \frac{16 \cdot V_{\text{trap}}}{\pi^2} \cdot \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n} \cdot \cos\left(\frac{(2m+1) \cdot \pi x}{a}\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \cdot \pi y}{a}\right) \cdot \cosh\left(\frac{k_{mn} \cdot \pi z}{a}\right)}{(2m+1) \cdot (2n+1) \cdot \cosh\left(\frac{k_{mn} \cdot \pi}{2}\right)}$$

où  $k_{mn} = \sqrt{(2m+1)^2 + (2n+1)^2}$

On développe l'équation autour de l'origine en utilisant la série de Taylor au second ordre:

$$V(x, y, z) = V(0,0,0) + \frac{\partial V}{\partial x}(0,0,0) \cdot x + \frac{\partial V}{\partial y}(0,0,0) \cdot y + \frac{\partial V}{\partial z}(0,0,0) \cdot z$$

$$+ \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}(0,0,0) \cdot xy + \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}(0,0,0) \cdot yz + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z}(0,0,0) \cdot xz$$

$$+ \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}(0,0,0) \cdot x^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}(0,0,0) \cdot y^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}(0,0,0) \cdot z^2 \right\} + O(3)$$

On en déduit que

$$V(x, y, z) = V_{\text{trap}} \cdot \left[ \gamma - \frac{\alpha}{2a^2} \cdot (x^2 + y^2 - 2z^2) \right]$$

On se place donc dans l'approximation du champ quadripolaire (qui consiste à ne considérer au plus que les termes de deuxième ordre dans la série de Taylor).

Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des paramètres qui dépendent de la géométrie de la cellule.

Ainsi pour notre cellule cubique, les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont égaux à : ( $\beta$  paramètre d'excitation)

$$\alpha = 16 \cdot \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n} \cdot (2m+1)}{(2n+1) \cdot \cosh\left(\frac{k_{mn} \cdot \pi}{2}\right)} = 2.773739$$

$$\gamma = \frac{16}{\pi^2} \cdot \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n}}{(2m+1) \cdot (2n+1) \cdot \cosh\left(\frac{k_{mn} \cdot \pi}{2}\right)} = \frac{1}{3}$$

$$\beta = \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n} \cdot k_{mn}}{(2m+1) \cdot (2n+1) \cdot \sinh\left(\frac{k_{mn} \cdot \pi}{2}\right)} = 0.72167$$

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

Le potentiel d'une cellule cubique peut donc être approximé par :

$$V(x, y, z) = \frac{V_{\text{trap}}}{3} - \frac{\alpha \cdot V_{\text{trap}}}{2a^2} \cdot (x^2 + y^2 - 2z^2) \quad \text{II.2}$$

Près du centre de la cellule, le potentiel électrostatique  $V(z)$  de piégeage entre les deux électrodes est convenablement approximé par :

$$V(x, y, z) = \frac{V_{\text{trap}}}{3} - \frac{\alpha \cdot V_{\text{trap}}}{2a^2} \cdot (x^2 + y^2 - 2z^2)$$

En considérant les coordonnées cylindriques :

$$V(r, z) = \frac{V_{\text{trap}}}{3} - \frac{\alpha \cdot V_{\text{trap}}}{2a^2} \cdot (r^2 - 2z^2)$$

Le champ électrostatique est défini par :

$$E(z) = -\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{-2 \cdot q \cdot V_{\text{trap}}}{a^2} \cdot z$$

La force  $F(z)$  appliquée sur l'ion piégé entre deux électrodes est donnée par :

$$F(z) = q \cdot E(z) = \frac{-2 \cdot q \cdot \alpha \cdot V_{\text{trap}}}{a^2} \cdot z$$

L'équation du mouvement des ions prend la forme suivante :

$$m \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{-2 \cdot q \cdot \alpha \cdot V_{\text{trap}}}{a^2} \cdot z$$

D'où

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{2 \cdot q \cdot \alpha \cdot V_{\text{trap}}}{m \cdot a^2} \cdot z = 0$$

Cette équation est celle d'un oscillateur harmonique dont la fréquence angulaire de piégeage est donnée par :

$$\omega_z = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot \alpha \cdot V_{\text{trap}}}{m \cdot a^2}}$$

La fréquence de piégeage est alors égale à :

$$v_z = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot \alpha \cdot V_{\text{trap}}}{m \cdot a^2}} \quad \text{II.3}$$

Ainsi, les ions soumis au potentiel quadripolaire adoptent un mouvement d'oscillations entre les deux plaques de piégeage de fréquence propre égale à  $v_z$ .

D'autres configurations de cellule ont alors été mises au point pour améliorer soit le piégeage soit la détection des ions. (Figure 13) [Guan, 1995], [Marshall, 1998].

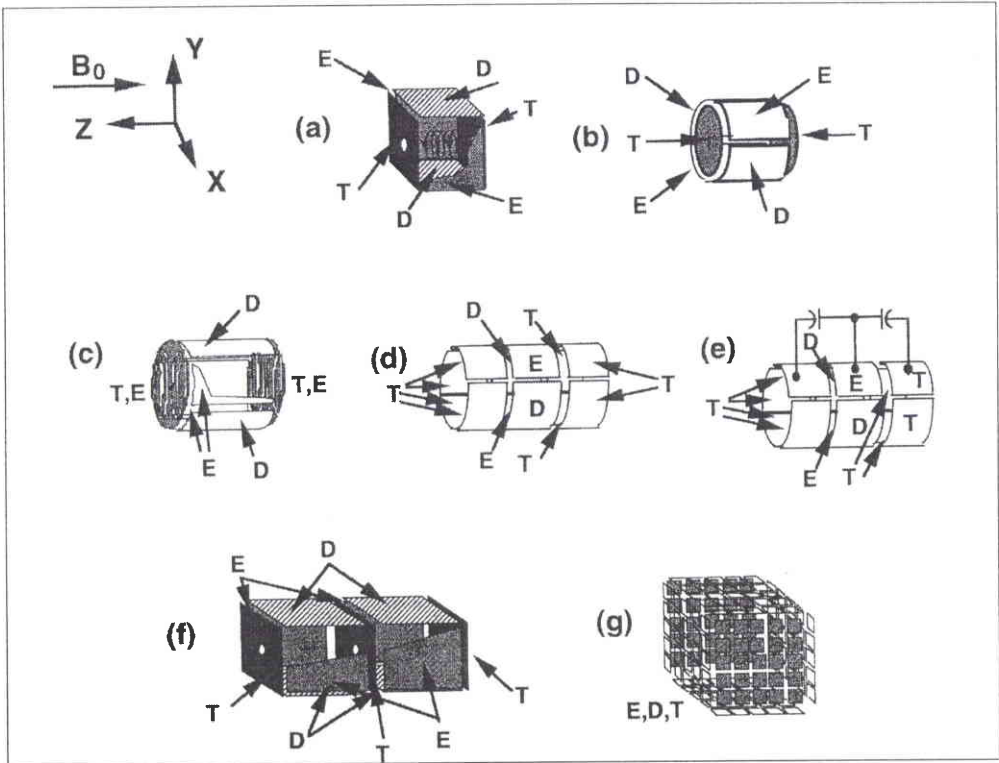


Figure 12 : Schéma des différentes cellules existantes [Marshall, 1998]

*c-Mouvement des ions en présence des deux champs*

L'association du champ électrique et du champ magnétique dans la cellule cubique modifie l'équation du mouvement précédente. On observe alors la combinaison de trois mouvements oscillants :

- mouvement de piégeage suivant le plan axial
- mouvement cyclotron effectif suivant le plan radial
- mouvement magnétron suivant le plan radial

L'équation du mouvement suivant le plan radial devient alors égale à :

$$m \cdot \frac{dv}{dt} = q \cdot (\vec{v} \wedge \vec{B}) - q \cdot E(r)$$

Or 
$$E(r) = \frac{-\partial V(r, z)}{\partial r} \quad \text{avec} \quad V(r, z) = \frac{V_{\text{trap}}}{3} - \frac{\alpha \cdot V_{\text{trap}}}{2a^2} \cdot (r^2 - 2z^2)$$

D'où 
$$E(r) = \frac{\alpha \cdot V_{\text{trap}}}{a^2} \cdot r$$

$$m \cdot \frac{\omega^2 \cdot r^2}{r} = q \cdot \omega \cdot r \cdot B - q \cdot \frac{\alpha \cdot V_{\text{trap}}}{a^2} \cdot r$$

$$\omega^2 - \omega \cdot \left( \frac{q \cdot B}{m} \right) + \frac{q \cdot \alpha \cdot V_{\text{trap}}}{m \cdot a^2} = 0$$

Or nous avons vu que la fréquence angulaire cyclotronique et la fréquence angulaire de piégeage avaient pour expression :

$$\omega_c = \frac{q \cdot B}{m} \text{ et } \omega_z^2 = \frac{2 \cdot q \cdot \alpha \cdot V_{\text{trap}}}{m \cdot a^2}$$

$$[1] \Leftrightarrow \boxed{\omega^2 - \omega \cdot \omega_c + \frac{\omega_z^2}{2} = 0}$$

On obtient alors pour l'ion deux sortes de fréquences dans le plan radial (x,y):

une fréquence angulaire cyclotronique effective  $\omega_+$

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}}$$

et une fréquence angulaire magnétron  $\omega_-$

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}}$$

On en déduit alors la formulation pour les deux fréquences

<b>Fréquence cyclotronique effective</b>	$\boxed{v_+ = \frac{v_c}{2} + \frac{\sqrt{v_c^2 - 2 \cdot v_z^2}}{2}}$	<b>II.4</b>
--	--	-------------

<b>Fréquence magnétron</b>	$\boxed{v_- = \frac{v_c}{2} - \frac{\sqrt{v_c^2 - 2 \cdot v_z^2}}{2}}$	<b>II.5</b>
----------------------------	--	-------------

Il est important de noter que ces calculs de fréquences et de trajectoires des ions ne sont valables que dans le cadre de l'approximation quadripolaire. Pour des ions situés au centre du piège, le modèle reflète bien la réalité. Cependant, dès qu'on s'éloigne du centre de la cellule, l'approximation du potentiel quadripolaire n'est plus vérifiée. Les fréquences magnétron, cyclotron et de piégeage dépendent alors fortement de la position spatiale des ions. Il faut reconsidérer la formulation du potentiel quadripolaire et ajouter lors du développement de Taylor des termes de rang supérieur. [Xiang, 1994]

En absence du tout champ électrique d'excitation, la trajectoire des ions peut être définie comme la combinaison de trois mouvements dont les fréquences sont totalement



## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

indépendantes de la position de l'ion dans la cellule : le mouvement cyclotron, le mouvement magnétron et le mouvement d'oscillation de piégeage suivant la composante z.

$$x = x_+ + x_-$$

$$y = y_+ + y_-$$

avec  $x_+ = \rho_+ \sin(\omega_+ t)$        $y_+ = \rho_+ \cos(\omega_+ t)$

$$x_- = \rho_- \sin(\omega_- t) \quad y_- = \rho_- \cos(\omega_- t)$$

D'où le mouvement des ions dans le plan radial (x,y) peut être défini par :

$$x = \rho_+ \sin(\omega_+ t) + \rho_- \sin(\omega_- t)$$

$$y = \rho_+ \cos(\omega_+ t) + \rho_- \cos(\omega_- t)$$

Le mouvement suivant le plan axial (z) est exprimé par :

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

Nous avons choisi les conditions initiales suivantes pour décrire le mouvement des ions :  $\omega_+/\omega_- = 260$ ,  $\omega_+/\omega_z = 12$  et  $\rho_+ = \rho_-/10$ . Ces paramètres permettent d'obtenir le mouvement des ions dans l'espace présenté sur la Figure 14.

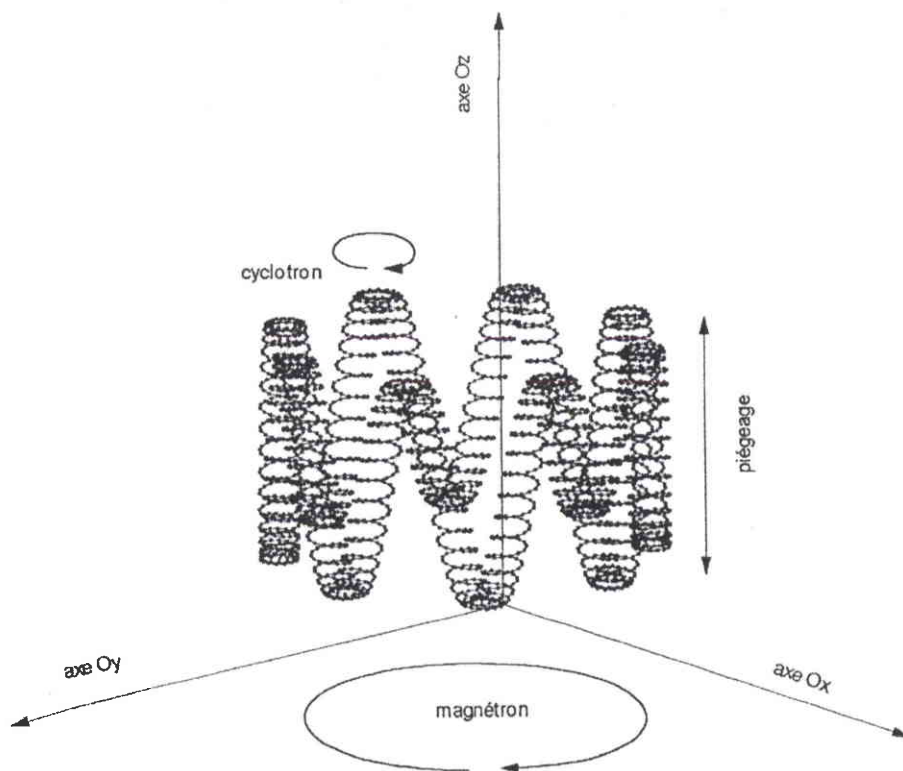
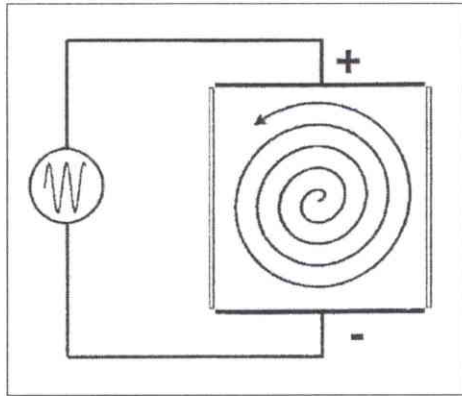


Figure 13 : Mouvement des ions dans la cellule



**II.B.3.2-Excitation et Ejections des ions**

Comme l'a démontré Livingston en 1932, l'excitation des ions par l'application d'un champ électrique alternatif permet d'augmenter le rayon de giration des ions. [Lawrence, 1932]. On effectue ainsi un balayage en fréquence et dès que celle-ci coïncide avec la fréquence de résonance des ions, ceux-ci absorbent l'énergie et sont accélérés le long d'une spirale. [Schweikhard, 1993] (Figure 15).



**Figure 14 : Mouvements des ions soumis à un champ électrique d'excitation [Amster, 1996]**

La formulation du rayon de giration est obtenue à partir du pouvoir d'absorption instantané donné par l'expression suivante :

$$P(t) = \vec{F} \cdot \vec{v}$$

$$P(t) = q \cdot \vec{E}(t) \cdot \vec{v}$$

$$P(t) = \frac{q^2 \cdot E_0^2 \cdot T_{exc}}{4 \cdot m}$$

L'énergie totale absorbée par l'ion durant une période entière d'excitation  $0 \leq t \leq T_{exc}$  est obtenue par intégration :

$$\text{Energie absorbée} = \int_0^{T_{exc}} P(t) dt = \frac{q^2 \cdot E_0^2 \cdot T_{exc}^2}{8 \cdot m}$$

En supposant que toute l'énergie absorbée est convertie en énergie cinétique, le rayon résultant peut être déterminé par :

$$\frac{m \cdot \omega_c^2 \cdot \rho^2}{2} = \frac{q^2 \cdot E_0^2 \cdot T_{exc}^2}{8 \cdot m}$$

$$\rho = \sqrt{\frac{q^2 \cdot E_0^2 \cdot T_{exc}^2}{4 \cdot m^2 \cdot \omega_c^2}} \text{ avec } \omega_c = \frac{q \cdot B}{m}$$

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

D'où

$$\rho = \frac{E_0 \cdot T_{exc}}{2 \cdot B} = \frac{V_{p-p} \cdot T_{exc}}{2 \cdot B \cdot a}$$

où  $V_{p-p}$  est l'amplitude crête à crête du potentiel appliquée entre les deux plaques d'excitation séparées par la distance  $a$  et supposées infinies. ( $a$  diamètre de notre cellule = 0.047m).

D'après cette équation, on s'aperçoit que le rayon  $\rho$  est indépendant de la fréquence cyclotronique. Il ne dépend que de l'amplitude du champ d'excitation et du temps d'excitation. On obtiendra alors un signal ICR maximal lorsque **l'amplitude** du champ électrique d'excitation sera **constante** quelle que soit la fréquence balayée. En effet, les ions pourront acquérir une énergie semblable et pourront être excités de la même manière. On augmentera ainsi le signal détecté. Deux types d'excitation sont généralement utilisées sur notre appareil : l'excitation "Chirp" et l'excitation "SWIFT". Dans les deux cas, ces signaux d'excitation peuvent aussi être utilisés pour procéder à l'excitation des ions sur un rayon <2,5cm ou à l'éjection des ions en augmentant le rayon de giration à des valeurs supérieures aux dimensions de notre cellule

### ***$\alpha$ -Excitation/Ejection à balayage de fréquence ("CHIRP<sup>6</sup>")***

La première méthode d'excitation utilisée sur notre appareil consiste à appliquer un rapide balayage de radiofréquences appelé "chirp" excitation et à provoquer ainsi l'accélération des ions piégés dans la cellule d'analyse ICR. [Marshall, 1980], [Marshall, 1990], [Wang, 1990]. On applique pour cela une **fonction sinusoïdale d'amplitude constante** mais de fréquence instantanée variant linéairement avec *le temps*. L'expression de cette fonction s'exprime ainsi :

$$\begin{cases} e(t) = \exp\left[i \cdot \left(2\pi\nu_1 \cdot t + \frac{b \cdot t^2}{2}\right)\right] & 0 \leq t \leq T_{exc} \\ e(t) = 0 & t < 0 \text{ ou } t > T_{exc} \end{cases}$$

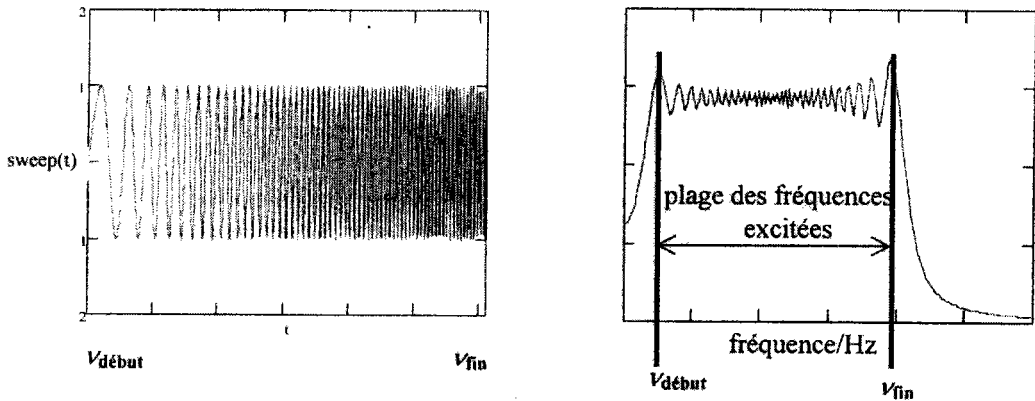
**b** correspond à la vitesse de balayage en Hz/s. Ce paramètre est déterminé en utilisant les valeurs des fréquences initiales et finales fixées  $\nu_1$  à  $t=0$  et  $\nu_2$  à  $t=T_{exc}$  suivant la relation  $\nu_2 = \nu_1 + b \cdot T_{exc}$  avec  $\nu_1$  la fréquence initiale de balayage et  $T_{exc}$  la période d'excitation

Le spectre d'excitation *en fréquence* est obtenu par transformée de Fourier

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} e(t) \cdot \exp[-i \cdot 2\pi\nu \cdot t] \cdot dt$$

<sup>6</sup> Chirp excitation ou "Frequency-sweep excitation".

$$= \int_0^{T_{exc}} \exp \left[ i \cdot \left( 2\pi(\nu_1 - \nu) \cdot t + \frac{b \cdot t^2}{2} \right) \right] dt$$



**Figure 15 : Forme d'onde de l'excitation par balayage de radiofréquences et sa transformée de Fourier [Marshall, 1990]**

La Figure 16 révèle que le spectre est relativement uniforme dans le domaine des fréquences choisies ( $\nu_1 \rightarrow \nu_2$ ). On remarque d'autre part que la sélectivité du domaine spectral est fonction de la durée de l'excitation ( $1/T_{exc}$ ). De plus, l'amplitude des oscillations visibles sur le spectre augmente avec l'accélération de la vitesse de balayage.

L'excitation "chirp" comporte cependant quelques limitations

- ◆ la non-uniformité du spectre  $F(\nu)$ : bien que l'amplitude du signal soit constante pendant le balayage de fréquence, tous les ions ne reçoivent pas le même pouvoir d'excitation (eV).
- ◆ l'éjection des ions suivant la direction z (parallèlement au champ magnétique): comme la période d'excitation "chirp" est relativement longue (1ms) comparativement aux oscillations des ions entre les plaques de piégeage, la composante z du champ électrique d'excitation accélère les ions hors du puits de potentiel de piégeage entraînant une éjection dépendante de la masse.

La non-uniformité du spectre  $F(\nu)$  pourrait être corrigée en diminuant la vitesse de balayage mais on perd alors le signal. En effet, lorsqu'on diminue la fréquence, on augmente le temps d'excitation donc le nombre de collisions ions-neutres qui perturbent la cohérence du mouvement.

Une seconde forme d'onde d'excitation est l'excitation à transformée de Fourier inverse. Dans la pratique, cette excitation ne peut s'appliquer qu'après avoir effectué au préalable

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

une excitation à balayage de fréquence sur l'échantillon afin de déterminer les fréquences exactes des ions présents.

### *b-Excitation/Ejection SWIFT<sup>7</sup>*

Jusqu'à présent, nous avons utilisé la transformée de Fourier pour rechercher les composantes fréquentielles contenues dans un signal. Cependant, rien ne s'oppose à ce que l'on utilise la transformée de Fourier pour sélectionner de manière très précise une ou plusieurs bandes d'excitation. Pour ce faire, on choisit les fréquences à exciter. On se définit donc le spectre de fréquence qui présente une amplitude constante puis on calcule la transformée de Fourier inverse du spectre. Le résultat de ce calcul nous fournit une variation temporelle du signal à utiliser pour exciter le système. Ce signal passe alors par un convertisseur Numérique/Analogique (ADC<sup>8</sup>) pour être utilisé comme une source d'excitation. L'avantage essentiel de l'excitation SWIFT est qu'il offre un spectre d'excitation le plus plat et le plus sélectif possible en fréquence. [Marshall, 1985], [Chen, 1987], [Guan, 1993, 1996a]

On peut donc procéder à l'excitation sélective des ions en appliquant un signal SWIFT correspondant à l'excitation des ions jusqu'à un rayon de l'ordre de 1 cm, ou à l'éjection des ions majoritaires afin d'augmenter les signaux d'ions minoritaires en appliquant un SWIFT correspondant à l'excitation des ions sur un rayon  $> 2.5$  cm.

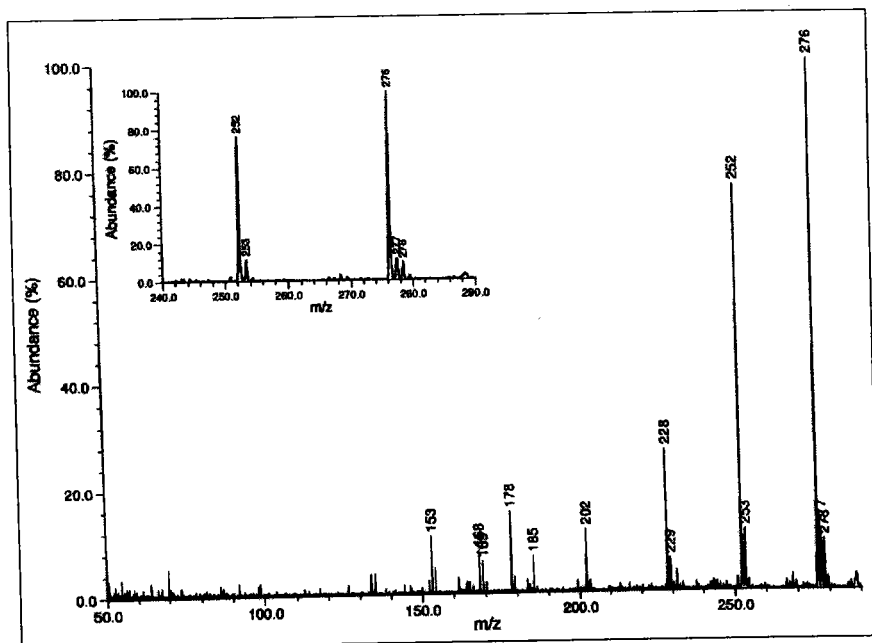


Figure 16 : Spectre de masse FTICRMS d'un mélange d'HAP

<sup>7</sup> Store Wave Inverse Fourier Transform

<sup>8</sup> Analog to digital converter

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

Les Figure 17 à 20 présentent l'exemple d'éjection des ions majoritaires  $^{276}\text{Th}$  et  $^{252}\text{Th}$  dans un mélange d'hydrocarbures aromatiques. La première étape consiste à acquérir un spectre de masse de l'ensemble des HAP. (Figure 17).

La seconde étape consiste à sélectionner les pics que l'on veut éjecter. On peut ainsi définir la hauteur d'éjection (entre 3cm et 5cm). Dans notre cas, le pic 276 apparaît majoritaire par rapport au pic 252Th. On fixe alors une hauteur de pic d'éjection de 4cm pour le pic 276Th et de 3cm pour le pic 252Th. (Figure 18).

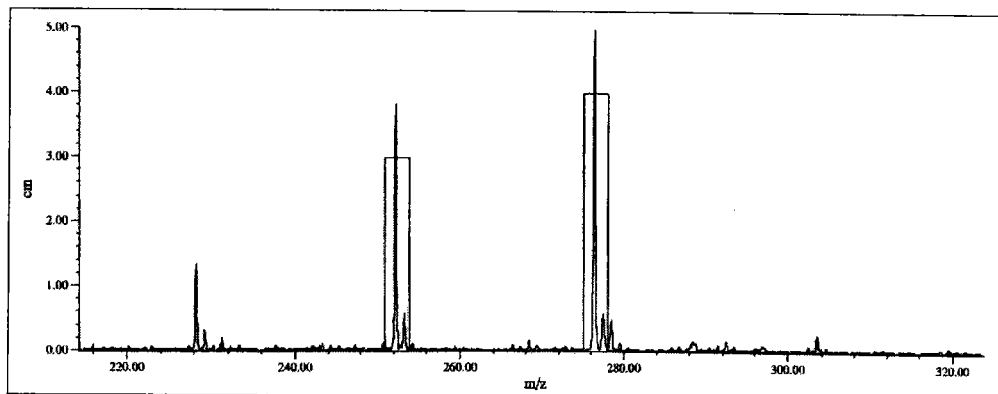


Figure 17 : Sélection des pics d'éjection 252 et 276Th

On convertit alors le signal de fréquence correspondant à l'éjection des pics 252 et 276Th en signal temporel. (Figure 19).

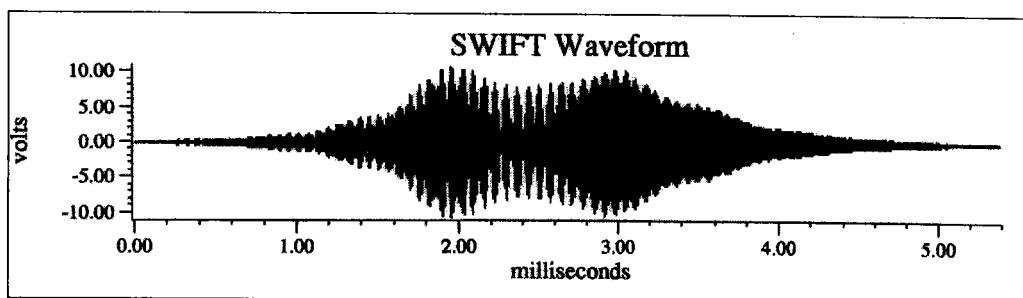


Figure 18 : Spectre SWIFT correspond à l'éjection des pics 252 et 276Th

On procède ensuite à l'acquisition d'un nouveau spectre de masse avec la séquence d'éjection correspondant aux spectres précédents et on obtient bien l'éjection des deux pics majoritaires. (Figure 20).

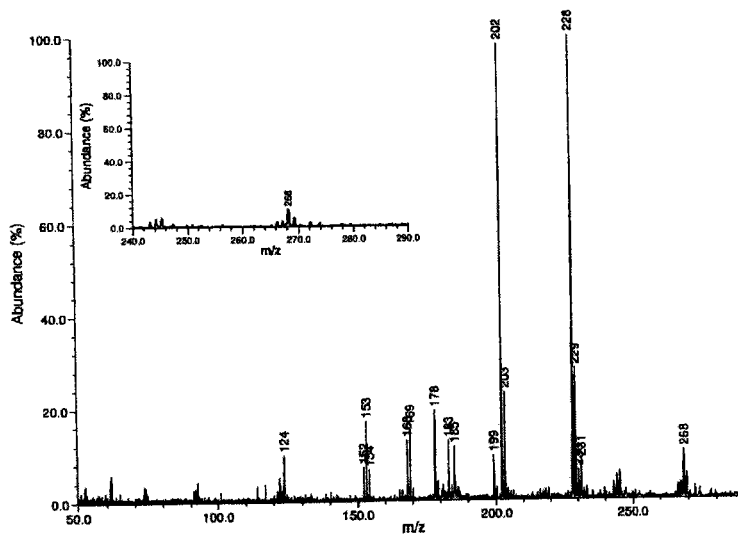


Figure 19 : Spectre de masse FTICRMS après éjection des pics 252 et 276Th

### *c-Excitation CHIRP résonante*

L'excitation CHIRP résonante consiste à appliquer pendant un temps d'excitation défini  $t_{exc}$  une impulsion électrique de fréquence  $\nu_r$  de telle sorte que cette fréquence coïncide avec celle de l'ion que l'on veut exciter. On verra par la suite que ce type d'excitation est surtout utilisé dans le cas des expériences de collisions induites par dissociation (CID).

### II.B.3.3-Détection des ions

La particularité du système de détection de la FTICRMS est qu'il repose sur l'acquisition du signal induit par giration des ions suivant une trajectoire circulaire. Ainsi tant que le rayon n'excède pas les dimensions de la cellule, les ions peuvent être continuellement excités et peuvent rester présents dans la cellule pendant un temps d'analyse très long. La détection des ions repose alors sur un procédé non destructif.

Deux modes de détection peuvent être utilisés

- ♦ en mode direct : ce mode est utilisé pour obtenir un spectre de masse sur une gamme de masse très grande. Le signal perçu par les plaques de détection passe d'abord par un préamplificateur puis est échantillonné par un convertisseur analogique/numérique (A/N). Le calculateur permet de transformer le spectre de fréquence en spectre de masse. Le pouvoir de résolution obtenu dans ce cas est généralement faible.
- ♦ en mode "hétérodyne" : ce mode est utilisé pour les analyses plus délicates de haute résolution. Le signal de détection est auparavant modifié par un multiplieur analogique. Le signal correspondant aux fréquences de l'ion désiré ( $\cos \omega_0 t$ ) est

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

alors combiné à un signal de référence ( $\cos \omega_{\text{ref}} t$ ) généré par un synthétiseur de fréquences. Dans ce cas, le système n'est plus linéaire et on obtient l'apparition de fréquences harmoniques et de fréquences d'intermodulations. (Figure 21a).

Tous les signaux de fréquences supérieures à  $v_{\text{ion}} - v_{\text{ref}}$  sont alors éliminés par un filtre passe-bas (Figure 21b). Le signal de basse fréquence est donc échantillonné sur une plage de masse beaucoup plus réduite. On verra par la suite que ce système permet d'augmenter considérablement le pouvoir de résolution des spectres de masse.

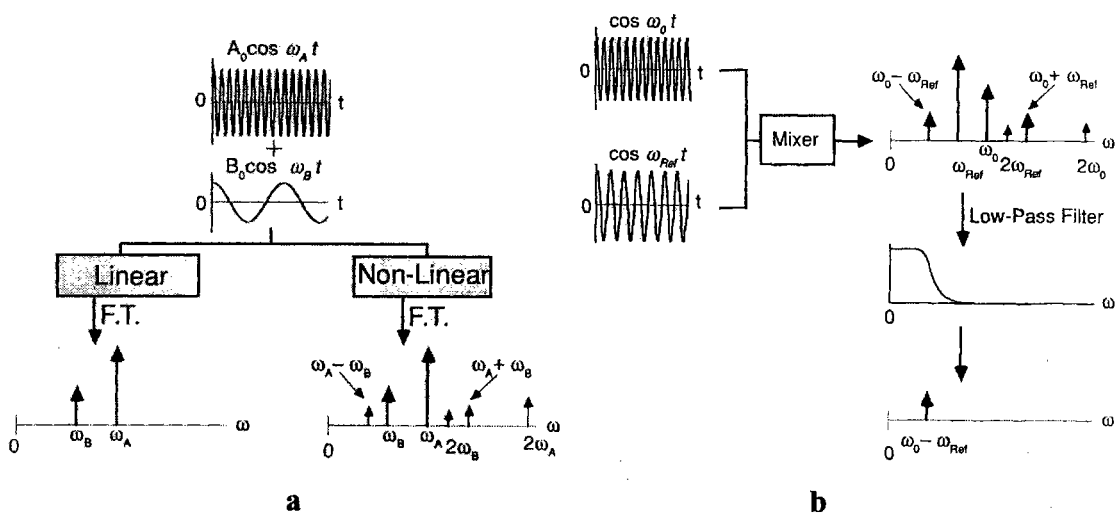


Figure 20 : Système linéaire/ Système non linéaire [Marshall, 1990]

### II.B.3.4-Techniques de spectrométrie de masse en tandem

La spectrométrie de masse en tandem consiste à sélectionner un ion précurseur puis procéder à sa dissociation ou sa réaction avec d'autres espèces. On procède alors à l'analyse des ions produits. Habituellement, les séquences MS/MS sont séparées dans l'espace. On utilise une cellule pour isoler l'ion réactif, puis on transfère dans une seconde cellule les ions "fils". En FTICRMS, toutes les étapes s'effectuent dans la même cellule mais sont séparées dans le temps. Le piégeage et la détection non destructive permettent d'effectuer des expériences de  $MS^n$  où la limitation du nombre  $n$  d'étapes de fragmentation n'est pas limitée par les dimensions de l'appareil.

Les techniques de dissociation ou de réaction utilisées en FTICRMS sont nombreuses. Les trois principales techniques consistent en la dissociation induite par collision (CID), l'activation collisionnelle par de multiples excitations (MECA), et la dissociation induite par collision par excitation non résonante (SORI-CID).

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

La technique de dissociation induite par collision (CID) constitue la méthode de MS/MS la plus conventionnelle. Les ions précurseurs sont isolés en éjectant les autres ions présents dans la cellule par éjection CHIRP ou par la technique de SWIFT. Les ions précurseurs sont alors excités jusqu'à une certaine valeur d'énergie cinétique en appliquant un champ électrique résonant (Excitation CHIRP résonante). Ils subissent alors de nombreuses collisions en présence d'un gaz tampon (Pression  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ Pa) qui permettent de convertir l'énergie translationnelle des ions en énergie interne et d'entraîner leurs fragmentations. Après un court délai, pour permettre la relaxation du nuage d'ions, les ions produits sont détectés. L'énergie maximale pouvant être transmise à l'ion est dépendante de la masse de l'ion, de l'état de charge et de l'amplitude du champ électrique appliqué. Les énergies mises en jeu sont généralement de l'ordre de 1-500eV. [Haebel, 1995], [Cody, 1982a,b,c, 1988], [White, 1982].

L'activation par de multiples excitations repose sur le même principe que la technique CID mis à part que le champ électrique d'excitation résonant est appliqué plusieurs fois sur la même population d'ions. En effet, les ions précurseurs non dissociés se relaxent suite aux collisions avec les molécules et retournent au centre de la cellule où ils subissent à nouveau le champ d'excitation. Cette méthode est très utile pour les ions de hautes masses ou les ions très stables (tel que les hydrocarbures aromatiques polycycliques) qui n'obtiennent pas assez d'énergie interne pour se fragmenter lors d'une simple analyse CID. [Lee, 1993].

Dans la technique SORI-CID, on excite les ions précurseurs par l'application d'un champ électrique hors résonance. La fréquence d'excitation de l'ion ne correspond plus à celle de l'ion précurseur mais s'écarte d'une valeur de 500 à 2000Hz. Les ions subissent alors sous l'action de cette impulsion de multiples cycles d'accélération et de décélération dont la période correspond à la différence entre la fréquence d'excitation et celle de l'ion précurseur. Le rayon d'excitation des ions diminue et les temps d'excitation peuvent être prolongés (jusqu'à 100ms). Les énergies mises en jeu dans cette technique ne sont que de l'ordre de 10eV. [Gauthier, 1991], [Heck, 1991], [Senko, 1994].



## II.C-Approche expérimentale de la FTICRMS

### II.C.1-Séquence expérimentale

La séquence conventionnelle d'une analyse FTICRMS consiste en cinq séquences principales : l'ionisation, le délai d'ionisation (le transfert des ions : optionnel), l'excitation, la détection et l'éjection finale de tous les ions. (Figure 21).

- ◆ L'ionisation laser : le temps d'ionisation est fixé par le temps de pulse du laser. On ne fixe dans cette séquence que le potentiel de piégeage.
- ◆ Le délai d'ionisation : il sert généralement lors des études des réactions ion-molécule. Il sera fixé à 0,001s lors de nos analyses standards.

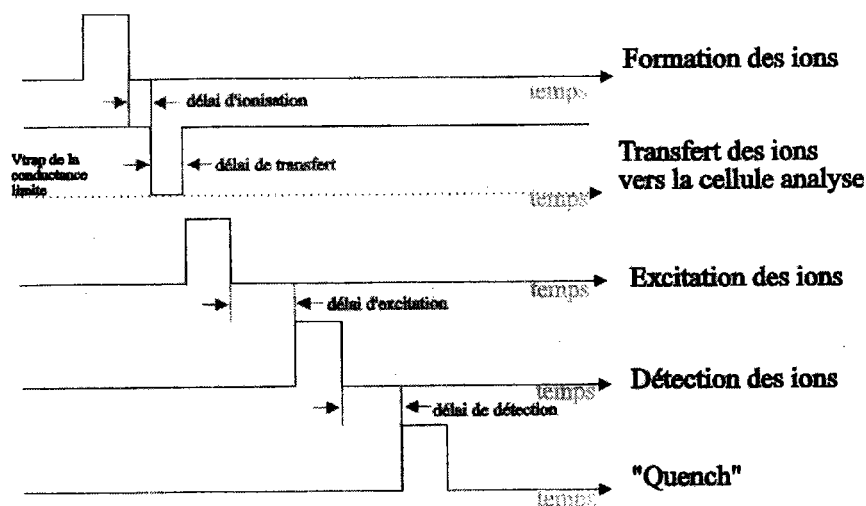


Figure 21 : Séquence expérimentale

- ◆ L'excitation ou l'éjection :

Pour l'excitation CHIRP, on ne fixe dans cette séquence que la vitesse de balayage (Hz/s) et les limites en masse. Le temps d'excitation est alors déduit des paramètres précédents. On peut par contre modifier l'atténuation du signal en dB. La gamme de masse a été définie de 20 à 2500Th avec une vitesse de balayage de l'ordre de 1200Hz/ $\mu$ s.

Pour l'excitation CHIRP résonante, on fixe cette fois la masse exacte du composé que l'on veut exciter. La vitesse de balayage est alors égale à zéro et on définit la durée de l'excitation.

- ◆ La détection : En mode de détection standard, on définit la masse initiale de détection, le nombre de points d'acquisition et l'atténuation du signal. On débute la

détection généralement à  $^{23}\text{Th}$  ce qui correspond à une fréquence d'acquisition qui débute à partir de 5333kHz.

♦ L'éjection finale de tous les ions "Quench" : Un fort potentiel est appliqué sur les plaques pour éjecter tous les ions de la cellule et effectuer une nouvelle analyse. Au cours de chaque séquence, le potentiel de piégeage peut être défini indépendamment. Il prendra cependant la valeur de 0,4V au cours de toutes nos séquences.

### II.C.2-Etalonnage des spectres

#### *a-Formule d'étalonnage*

Les fréquences que l'on détecte réellement, correspondent aux fréquences cyclotroniques effectives des ions car les deux autres fréquences de piégeage et magnétron sont généralement plus faibles.

En première approximation,  $\nu_+ = \frac{\nu_c}{2} + \frac{\sqrt{\nu_c^2 - 2 \cdot \nu_z^2}}{2} \approx \nu_c - \frac{\alpha V_T}{2 \cdot \pi \cdot B \cdot a^2}$

$$\nu_- \approx \frac{\alpha V_T}{2 \cdot \pi \cdot B \cdot a^2} \text{ et } \nu_z = \frac{1}{\pi \cdot a} \cdot \sqrt{\frac{q \cdot \alpha \cdot V_T}{2 \cdot m}}$$

En considérant un potentiel de piégeage  $V_T=0.4\text{V}$ ,  $\alpha=2.773$ ,  $a=0.047\text{m}$ ,  $B=3.043\text{T}$  et pour une masse de  $^{226}\text{Th}$ ,

$$\nu_+ \approx 206.7\text{kHz}, \nu_- \approx 0.021\text{kHz}, \nu_z \approx 2.98\text{kHz}$$

La formule d'étalonnage de notre appareil, [Ledford, 1984] est déduite de la formule II.4 et s'exprime par

$$\boxed{\frac{m}{z} = \frac{P_1}{\nu^+} - \frac{P_2 \cdot |V_T|}{\nu^{+2}}} \quad \text{II.6}$$

avec  $P_1$  et  $P_2$ , deux constantes et  $V_T$  le potentiel de piégeage appliqué en valeur absolue.

#### *b-Etalonnage externe*

L'étalonnage externe de l'appareil s'effectue normalement à partir de l'acquisition d'un spectre de perfluorotributylamine (PFTBA) en impact électronique. A partir d'un premier jeu de coefficient  $P_1$  et  $P_2$ , on détermine les fréquences obtenues pour les cinq pics 69, 131, 219, 264 et 502. Puis on effectue une corrélation entre les fréquences et les masses exactes des composés. Nous obtenons alors un nouveau jeu de coefficients  $P'_1$  et  $P'_2$  qui nous

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

permettent de fixer notre nouvelle table d'étalonnage avec une précision de l'erreur inférieure à 5ppm et un niveau de confiance à 95% inférieur à 2Hz.

Cependant dans notre configuration par ionisation laser, l'étalonnage externe avec la PFTBA ne pouvait s'effectuer directement. En effet, la PFTBA ne peut être introduite dans la cellule qu'au moyen des vannes pulsées. Dans ces conditions, il est pratiquement impossible d'obtenir un bon rendement d'ionisation étant donné que la focalisation du faisceau laser ne s'effectue que sur une zone bien précise. Nous avons donc du recourir à l'ionisation du calibrant par réaction ion-molécule entre la PFTBA et différents ions métalliques. [Martinovic, 1997]. Les réactions  $Ti^+$ -PFTBA nous ont permis d'obtenir le nombre le plus important de pics significatifs avec une bonne sensibilité comparativement aux réactions avec l'aluminium ou le magnésium. La Figure 22 indique les différents fragments obtenus dans ce cas :

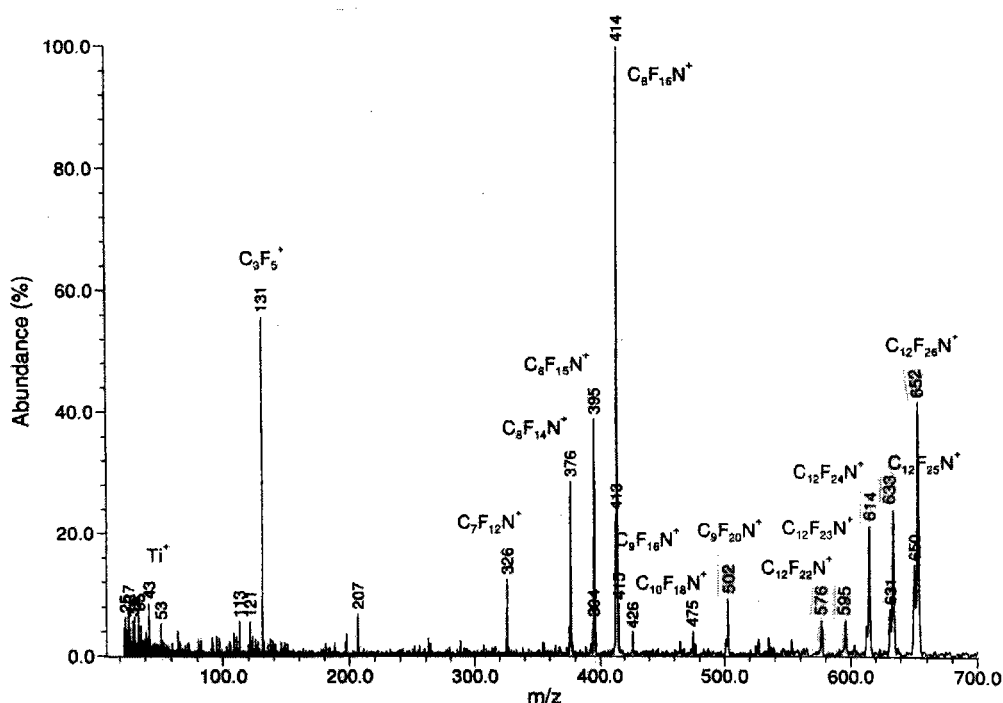


Figure 22 : Spectre FTICRMS de réaction entre les ions  $Ti^+$  et les molécules neutres de la PFTBA

Les résultats d'écart de mesure et de pourcentage de confiance obtenus sur les spectres des complexes d'hydrocarbures aromatiques polycycliques furent néanmoins importants (>100ppm et >20Hz). Nous avons donc du recourir pour l'étude de mélange de gazole à l'étalonnage des spectres par ajout d'une solution de calibrants internes constitués d'hydrocarbures aromatiques. Nous détaillerons plus précisément dans le chapitre suivant, la nature des HAP utilisés et la justification des HAP sélectionnés.

### II.C.3-Mode de détection hétérodyne

#### II.C.3.1-Définition

En spectroscopie, le terme *résolution* est utilisé pour définir la largeur de pic à un pourcentage donné de la hauteur de pic.

$$R = \text{Largeur du pic}_{\text{mi-hauteur}}$$

Le *pouvoir de résolution* est défini comme le rapport de la position du pic sur la largeur du pic

$$\text{P.R.} = \frac{\text{Position du pic}}{\text{Largeur du pic}_{\text{mi-hauteur}}}$$

En spectrométrie de masse, le pouvoir de résolution P.R. et la résolution R sont définis pour un ion de rapport masse sur charge  $m/z$  avec

- ♦  $m$  correspondant à la masse exacte mesurée en unité de masse atomique (u)
- ♦  $z$  le nombre de charges élémentaires par ions

$$\text{P.R. (FTICRMS)} = \frac{m/z}{\Delta m/z}$$

II.7

Il est utile, dans le cas de la séparation isobarique, non pas de définir le pouvoir de résolution d'un seul pic mais le pouvoir de séparation de deux pics contigus. (Figure 23).

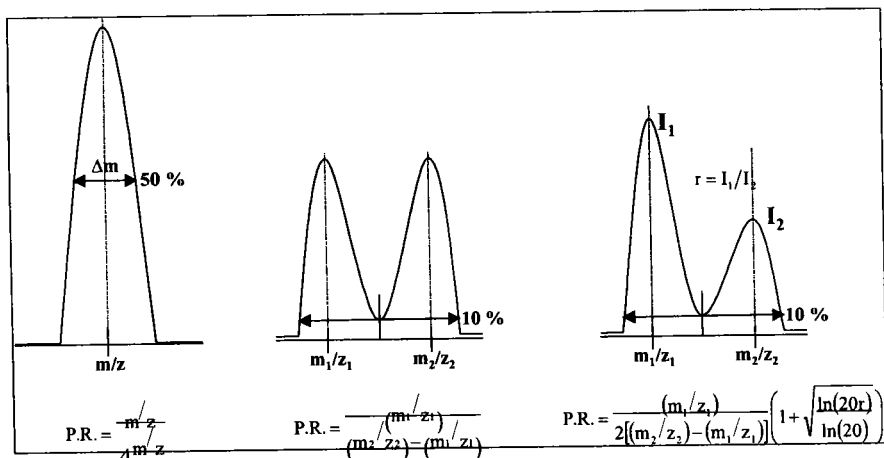


Figure 23 : Définition expérimentale du pouvoir de résolution dans différents cas

-à 10% de vallée et pour des pics d'intensités égales

$$\text{P.R.} = \frac{(m_1/z_1)}{(m_2/z_2) - (m_1/z_1)}$$

-à 10% de vallée et pour des pics d'intensités inégales ( $r = I_1/I_2$ )

$$\text{P.R.} = \frac{(m_1/z_1)}{2[(m_2/z_2) - (m_1/z_1)]} \left( 1 + \sqrt{\frac{\ln(20r)}{\ln(20)}} \right)$$

***a-Pouvoir de résolution en FTICRMS***

Comisarow et Marshall ont alors évalué théoriquement le pouvoir de résolution en FTICRMS en fonction de la valeur du temps d'acquisition du signal  $T_{\text{acq}}$  et du temps de relaxation  $\tau$  :

- ♦ ( $T_{\text{acq}} \gg \tau$ ) : cela concerne l'étude des espèces pour de faibles pressions. On considère qu'aucune collision entre ions et molécules ne s'effectue pendant le temps d'observation. C'est le régime basse pression (Pression  $\ll 10^{-5}$ Pa) [Comisarow, 1976]
- ♦ ( $T_{\text{acq}} \ll \tau$ ) : dans ce cas, les valeurs de résolution sont modifiées car le nombre de collisions est élevé. On parle dans ce cas de régime de hautes pressions ( $P > 10^{-5}$ Pa). [Marshall, 1979]

Dans le premier cas, l'incrément de fréquence à 50% de vallée est alors défini par la

relation 
$$\Delta\omega_{50\%} = \frac{7.582}{T_{\text{acq}}} \quad T_{\text{acq}} \text{ exprimé en secondes}$$

On en déduit par dérivation de la relation II.I. :

$$\Delta m_{50\%} = \frac{7.582 \cdot m^2}{q \cdot B \cdot T_{\text{acq}}}$$

$T_{\text{acq}}$  exprimé en secondes,  $m$  en kilogrammes,  $B$  en Tesla et  $q$  en Coulomb

Ainsi, on obtient la formulation pour le pouvoir de résolution :

$$\text{P.R.} = \frac{m}{\Delta m_{50\%}} = \frac{q \cdot B \cdot T_{\text{acq}}}{7.582 \cdot m} \quad \text{II.7}$$

On modifie alors l'équation précédente pour obtenir l'équation dans nos conditions expérimentales :

$$\text{P.R.} \approx \frac{12\,725\,575 \cdot B \cdot T_{\text{acq}}}{m}$$

avec  $B$  exprimée en Tesla,  $T_{\text{acq}}$  en seconde et  $m$  en unité de masse atomique

Dans le second cas, on fait intervenir le temps de relaxation  $\tau$  . [Wobschall, 1963]

$$\Delta\omega_{50\%} = \frac{2\sqrt{3}}{\tau} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{m_{\text{neutre}}}{m_{\text{ion}} + m_{\text{neutre}}} \nu_{\text{collision}}$$

où  $\nu_{\text{collision}}$  représente le nombre de collision ion-molécule par seconde

$$P.R. = \frac{m}{\Delta m_{50\%}} = \frac{q \cdot B \cdot \tau}{2\sqrt{3} \cdot m} \text{ et } P.R. \approx \frac{27\,852\,909 \cdot B \cdot \tau}{m}$$

### **II.C.3.2-Amélioration du pouvoir de résolution**

Plusieurs paramètres peuvent intervenir dans l'amélioration du pouvoir de résolution d'un spectre. D'après la relation II.7, nous avons vu que le pouvoir de résolution ne dépendait que de la durée d'acquisition du signal (temps de détection), du champ magnétique et du rapport m/z de l'ion considéré.

$$P.R. = \frac{m}{\Delta m_{50\%}} = \frac{q \cdot B \cdot T_{acq}}{7.582 \cdot m}$$

Le seul paramètre sur lequel nous pouvons agir est donc le temps d'acquisition  $T_{acq}$

#### ***a-Paramètres de détection***

Le temps d'acquisition du signal dépend du nombre de points acquis et de la fréquence d'acquisition du signal :

$\text{Temps d'acquisition du signal (s)} = \frac{\text{Nb de points (Kpoints)}}{\text{Fréquence d'acquisition du signal (kHz)}}$
---

Ainsi, plus le nombre de points augmente, plus la fréquence d'acquisition du signal est faible et plus le temps d'acquisition du signal est long.

◆ **Mode de détection direct**

En mode de détection direct, le nombre de points utilisés pour échantillonner le signal est limité en fonction de la puissance du calculateur. Dans notre cas, la limitation est de 128K. Au niveau de la fréquence d'acquisition du signal, il n'existe pas vraiment de valeurs limites mais cette fréquence doit toujours correspondre à une masse inférieure à celle de l'ion que l'on veut détecter si l'on veut éviter les phénomènes de recouvrement (pics images). En effet, cette fréquence est inversement proportionnelle à la masse et c'est elle qui définit la limite inférieure d'acquisition du spectre de masse. Ainsi plus la fréquence diminue, plus l'acquisition des spectres s'effectue à partir d'une plus grande masse.

Pour une fréquence d'acquisition de 5333kHz, la détection s'effectue à partir de la masse 17.5232u alors que pour une fréquence de 533,333kHz, la détection débute à partir de la masse 175.1877u. En conséquence lorsqu'on acquiert un spectre en mode de détection direct donc sur une large plage de masse, le pouvoir de résolution est rapidement limité.

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

Exemple du 9-fluorénone à la masse 180Th, la fréquence d'acquisition est limitée à 533,333kHz et le nombre de points 32K. Le temps d'acquisition sera donc égal au maximum à  $T=0,06s$ . D'où le pouvoir de résolution théorique sera égal à 12 700. Expérimentalement, on obtient une valeur de 6 400. ((Figure 24).

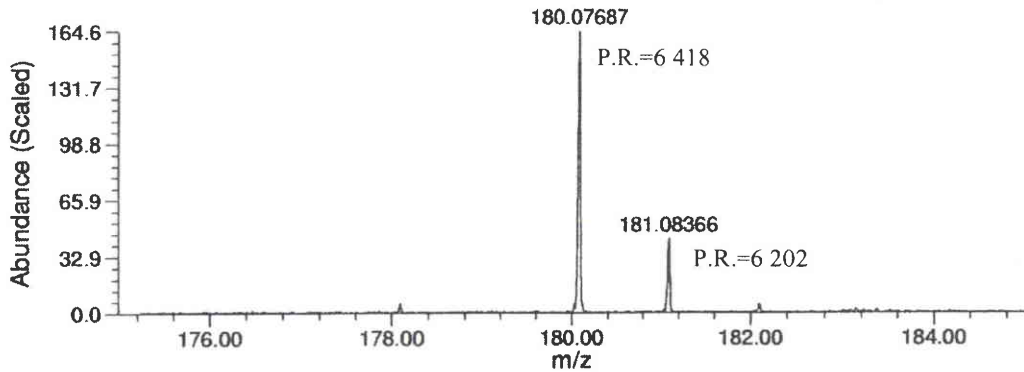


Figure 24 : Pouvoir de Résolution de la 9-fluorénone en mode standard (N=32K,  $\nu=533kHz$ )

D'autres expériences ont été menées sur le silicium et pour un nombre de point de 32K, nous avons obtenu les différentes résolutions en fonction de la fréquence d'acquisition. (Figure 25). Le pouvoir de résolution est maximal pour une fréquence d'acquisition égale à 3200kHz.

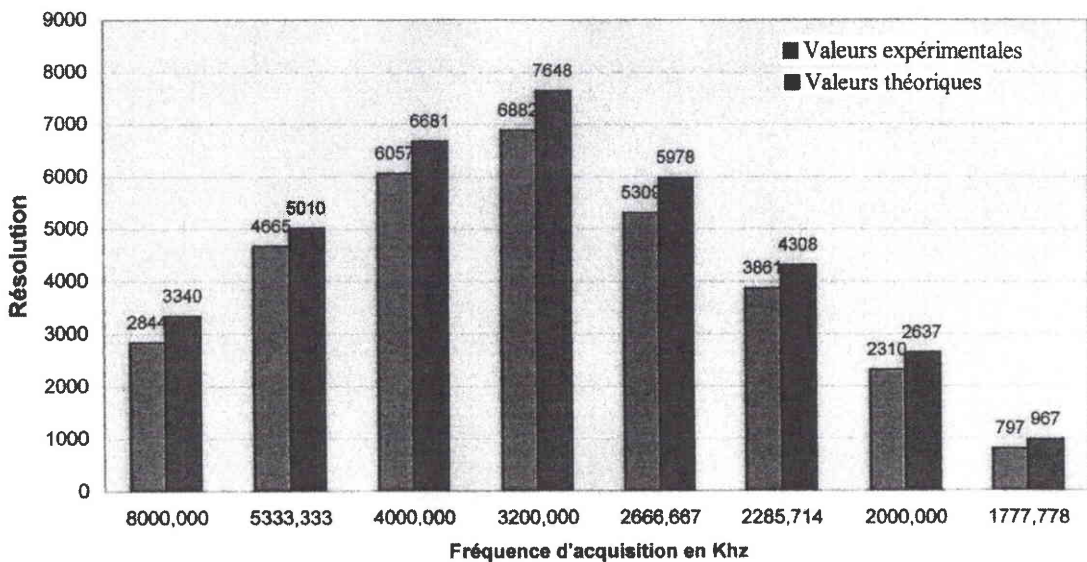


Figure 25 : Pouvoir de résolution maximale

On remarque dans ce cas, que les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques sont beaucoup plus faibles que pour le 9-Fluoréone. Ceci provient du fait que les ions du

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

silicium sont particulièrement stables et qu'ils possèdent un rendement d'ionisation plus conséquent.

### ♦ Mode de détection "hétérodyne"

En mode de détection "hétérodyne", le nombre de points est toujours limité à 128K mais la gamme de masse est beaucoup plus restreinte. On acquiert le signal sur une plage de masse d'environ 100 unités de masse et la fréquence d'acquisition prend alors des valeurs beaucoup plus faibles (de l'ordre de 192kHz et pouvant diminuer jusqu'à 1.953kHz). Un exemple de haute résolution est démontré sur les quatre isotopes du plomb à la masse 204, 206, 207 et 208Th. La pression de la cellule était de  $3.10^{-6}$ Pa (donc une régime de faible pression). Le nombre de points utilisés était de 32K, la plage de masse allait de 201,9999 u à 210,1092 ce qui correspondait à une fréquence d'acquisition du signal de 17, 8572kHz et le temps total d'analyse était de 1,79196s. La résolution théorique était de l'ordre de 300 000 et celle effectivement obtenue de 135 000. (Figure 26).

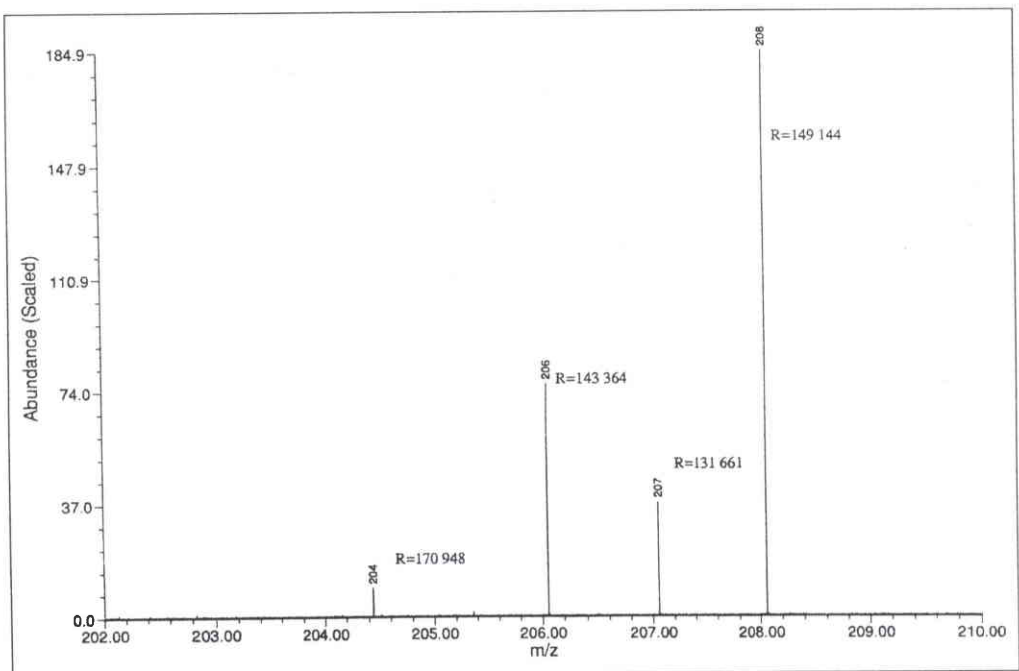


Figure 26 : Spectre FTICRMS de Haute Résolution du plomb

On a effectué d'autre part des essais sur les complexes entre la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone et un mélange de trois composés (le benzo[ghi]fluoranthène, le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène). Le spectre et les résolutions obtenus sont présentés Figure 27 :



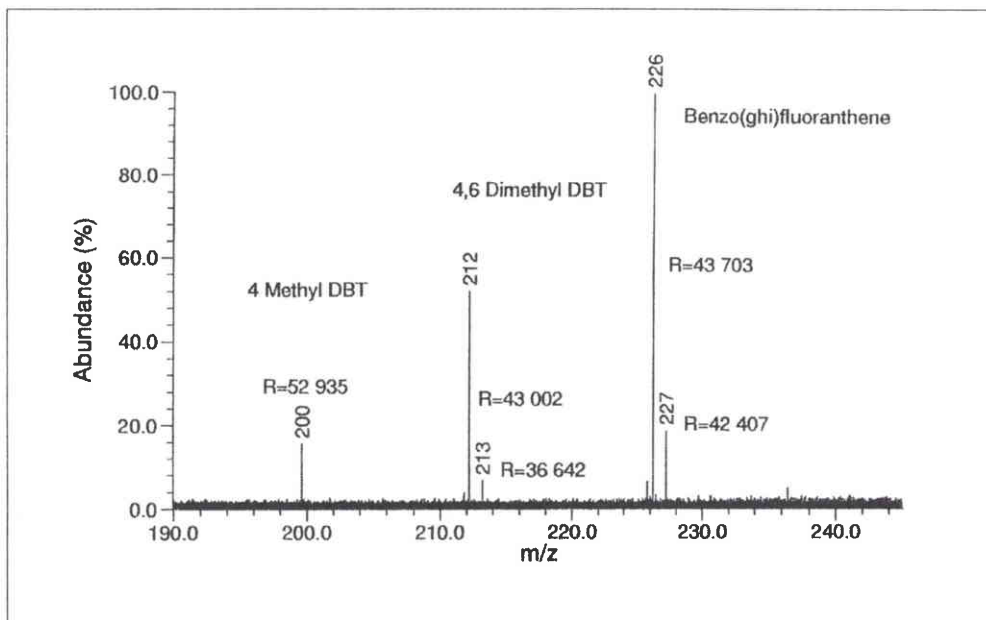


Figure 27 : Spectre FTICRMS Haute résolution d'un mélange de trois composés

***b-Paramètres d'excitation***

Le pouvoir de résolution effectif obtenu est généralement inférieur à la valeur théorique car de nombreux paramètres tels que la pression, les effets de charge d'espace perturbent le nuage d'ions. L'optimisation des paramètres d'excitation est donc une étape primordiale pour permettre d'obtenir une bonne sensibilité, une excitation uniforme du "nuage" d'ions.

Le Tableau II suivant recense les différents paramètres des séquences pour l'analyse Haute résolution du pentacène (278Th) en utilisant trois types d'excitation.

	Excitation CHIRP	Excitation SWIFT	Excitation Résonnante
Plage de masse du signal d'excitation (u)	17-4000	275,28-281,28	278,1088
Pression Cellule Source(Pa)	$6.10^{-6}$	$6.10^{-6}$	$6.10^{-6}$
Intensité moyenne en mode standard	3680	3780	3050
Temps d'excitation (ms)	1,69	5,88	$6.10^{-3}$
Plage de masse du signal de détection (u)	272,0011-295,9246	250,0002-288,9998	271,995-318,3208
Intensité du spectre Haute résolution	104,6	56,6	182,8
Pouvoir de résolution moyen obtenu	85 000	40 000	20 000
Remarques	Pics parasites	Limitation de la résolution	Allure du pic : Présence d'une traînée

Tableau II : Paramètres de l'analyse Haute résolution du Pentacène (278Th)

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

Les Figures 28, 29 et 30 présentent les résolutions et l'allure des pics obtenus. Dans le premier cas, l'excitation des ions s'effectue sur une large plage de masse. La non-uniformité du spectre de fréquence entraînent des variations du signal d'excitation et l'on observe de nombreux pics parasites. Cependant les "paquets" d'ions sont relativement peu perturbés et l'on obtient une bonne résolution des pics. (Figure 28).

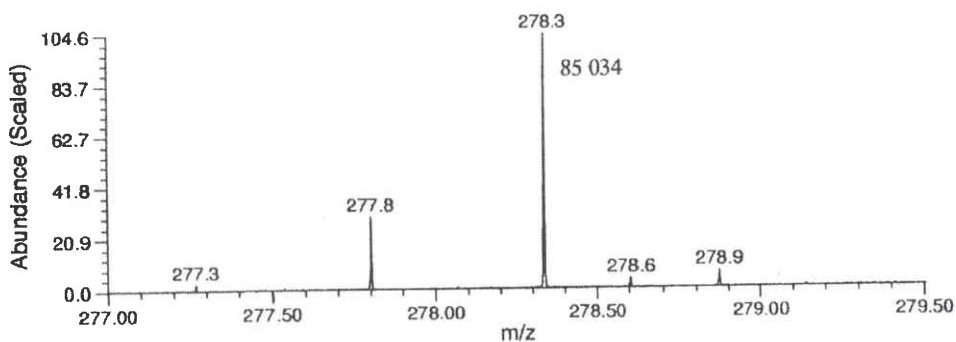


Figure 28 : Spectre FTICRMS de haute résolution du pentacène (278Th) en mode d'excitation CHIRP

Dans le second cas, l'excitation SWIFT s'effectue sur une plage de masses plus réduite (275-281 Th) et pendant un temps d'excitation plus long (5,88ms). On constate alors que la dispersion du nuage d'ions est plus grande ce qui limite fortement la résolution des pics et la sensibilité (Intensité du signal=56,6). (Figure 29).

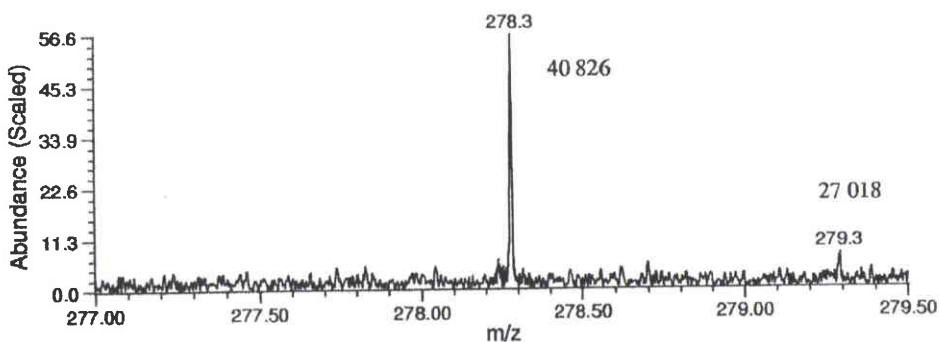


Figure 29 : Spectre FTICRMS de haute résolution en mode d'excitation SWIFT

Dans le dernier cas, l'excitation résonnante est trop rapide ( $6 \cdot 10^{-3}$  ms) pour permettre une bonne cohésion du paquet d'ions et on obtient une dégradation du signal. (Figure 30).

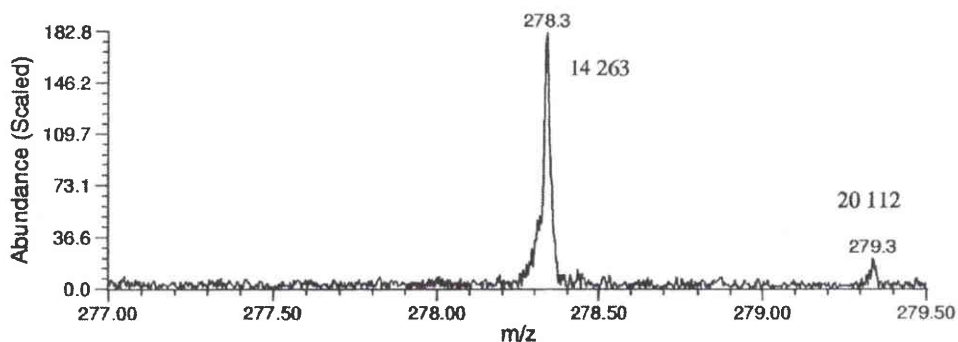


Figure 30 : Spectre FTICRMS de haute résolution en mode d'excitation résonante

Différentes techniques ont été mises au point pour améliorer le pouvoir de résolution comme l'association de l'axialisation ("refroidissement des ions") et de l'excitation quadripolaire azimutale. Initialement mise au point pour les pièges de Penning, [Bollen, 1990], [Becker, 1990], [Savard, 1991], cette technique fut ensuite adaptée par Guan et al. sur la FTICRMS [Guan, 1993b, 1994a, b]. Pour obtenir une détection optimale, les ions doivent posséder une faible énergie cinétique et doivent se trouver au centre de la cellule. Or les ions générés par désorption laser possèdent une énergie importante (0,5eV) par rapport à l'énergie cinétique thermique (0,03eV). [Hanson, 1989b]. L'introduction d'un gaz tampon permet de "refroidir" les ions et de jouer le rôle d'une force de frottement. On observe alors la diminution du rayon cyclotron effectif mais aussi la diffusion du magnétron. Pour palier à ce problème, on combine alors l'excitation quadripolaire azimutale qui consiste à effectuer une perpétuelle conversion entre le mouvement magnétron et cyclotron effectif en appliquant un signal d'excitation sur les plaques d'excitation avec un déphasage de  $\pi$ . [Schweikhard, 1992], [Pastor, 1995], [Hendrickson, 1995]. Cette technique présente donc l'avantage d'améliorer le pouvoir de résolution [Guan, 1993c] mais aussi la précision en masse, la sensibilité, la sélection des ions par spectrométrie de masse en tandem en effectuant plusieurs expériences sur la même population d'ions. On parle alors de "remesurement" [Williams, 1990], [Speir, 1993]. D'autres auteurs utilisent, par ailleurs, l'application d'un faible potentiel d'excitation résonant comme alternative à l'utilisation de l'axialisation couplée à l'excitation quadripolaire [Pastor, 1998]. (Figure 31).

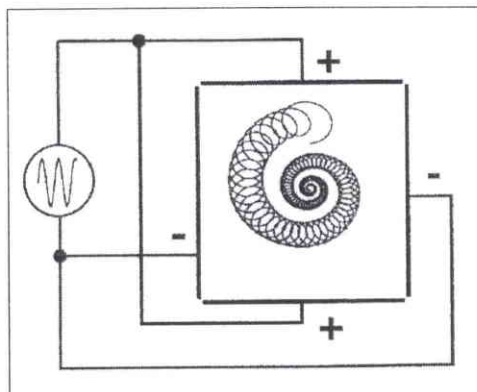


Figure 31 : Trajectoire des ions soumis à une excitation quadripolaire [Amster, 1996]

### II.C.3.3-Séparation de composés isobares

Comme la FTICRMS détecte simultanément l'ensemble des signaux induits par le mouvement des paquets d'ions excités, il arrive parfois que deux molécules interfèrent et se confondent en un seul pic. La résolution n'est pas suffisante pour les différencier. Il faut donc jouer sur les paramètres de détection.

Les interférences les plus couramment rencontrées dans le cas des coupes aromatiques (composé d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre) sont les doublets  $C_2-CH_{12}$ ,  $C_2H_8-S$ ,  $CH_4-O$ ,  $CH_2-^{14}N$ ,  $^{13}C-CH$ ,  $^{12}C_3-^{32}SH_4$ .

Le Tableau III présente les écarts de masse relatifs à chaque doublet et le pouvoir de résolution nécessaire pour différencier les composés à la masse  $M=226Th$  (pris comme exemple).

Doublets	Ecart de masse	Pouvoir de résolution nécessaire à la masse $m=226Th$
$C_2-CH_{12}$	0,09390	2 400
$C_2H_8-S$	0,09053	2 500
$CH_4-O$	0,036385	6 200
$CH_2-^{14}N$	0,012576	17 970
$^{13}C-CH$	0,00447	50 600
$^{12}C_3-^{32}SH_4$	0,00337	67 000

Tableau III: Pouvoir de résolution nécessaire pour séparer les différents doublets

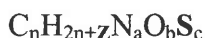
La séparation des quatre premiers doublets  $C_2-CH_{12}$ ,  $C_2H_8-S$ ,  $CH_4-O$  et  $CH_2-^{14}N$  ne présente pas de grandes difficultés car les expériences en mode de détection standard permette d'obtenir une résolution suffisante à la séparation des pics.

Par contre, à partir des pouvoirs de résolution supérieurs à 50 000, il est nécessaire de passer en mode de détection hétérodyne. On s'aperçoit ainsi qu'il faut obtenir un pouvoir de

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

résolution supérieur à 67 000 pour différencier le benzo[ghi]fluoranthène ( $C_{18}H_{10}$ ) des isomères du triméthyl dibenzothiophène ( $C_{15}H_{14}S$ ). Nous expliciterons plus en détail les résultats obtenus en mode de détection hétérodyne au cours du chapitre III.

La nomenclature des familles de composés isobares présents dans les coupes pétrolières s'exprime généralement par une notation particulière. On définit les familles de composés sous la formulation suivante:



en regroupant chaque famille par leur nombre  $-Z$  suivi du composé utilisé (**S**, **N** ou **O**).

Ainsi le benzo[ghi]fluoranthène de formule ( $C_{18}H_{10}$ ) appartient à la famille des  $-26$  et les isomères du triméthyl dibenzothiophène ( $C_{15}H_{14}S$ ) appartiennent à la famille des  $-16S$ . Cette notation permet de retrouver plus aisément les interférences entre les hydrocarbures et les isologues soufrés, oxygénés ou azotés. [Guan, 1996b].

La Figure 32 schématise les pouvoirs de résolution nécessaires pour séparer les différentes familles de composés  $-26$ ,  $-16S$ ,  $-12$  et  $-2S$  à la masse 226Th. Ainsi si l'on obtient une résolution inférieure à 67 000, on ne pourra pas séparer les doublets  $-26$  et  $-16S$  ainsi que les doublets  $-12$  et  $-2S$ . Par contre si la résolution est supérieure à 67 000, les doublets ne seront plus confondus et l'on pourra faire la distinction entre les pics  $C_{18}H_{10}$  du benzo[ghi]fluoranthène et les pics du  $C_{15}H_{14}S$  correspondant aux isomères du triméthyl dibenzothiophène.

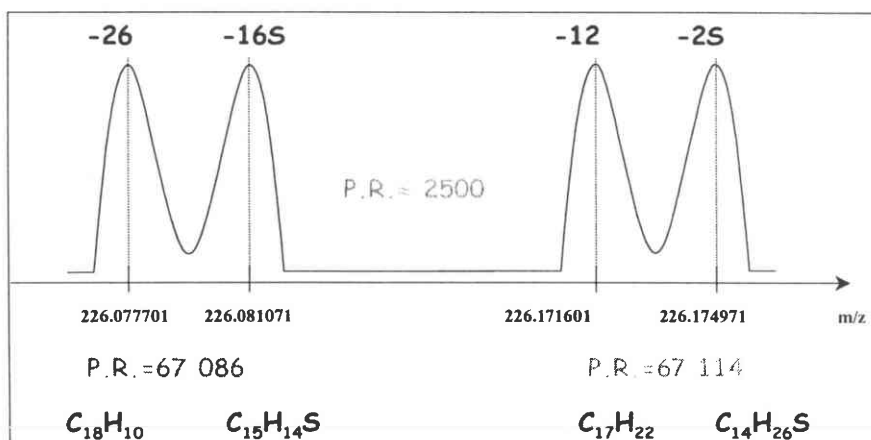


Figure 32 : Représentation schématique des interférences isobariques à la masse 226Th

## II.C.4-Perturbations du signal

### *a-Effet de charge d'espace*

Comme dans beaucoup de pièges à ions, le phénomène de charge d'espace peut intervenir. En effet, lorsque le nombre d'ions générés au sein de la cellule est trop important, les répulsions coulombiennes sont importantes. Cette nouvelle force dirigée vers l'extérieur du paquet d'ions vient perturber le mouvement des ions. On observe alors dans ce cas, une diminution de la sensibilité et du pouvoir de résolution. [Ledford, 1980]

### *b-Pics images*

Pour transformer convenablement un signal analogique en signal numérique, la fréquence d'acquisition du signal doit être égale au minimum au double de la plus haute fréquence du signal. C'est ce que l'on appelle communément le critère de Nyquist :

$$v_{\text{Nyquist}} = \frac{v_{\text{acq}}}{2}$$

Si on choisit une fréquence d'acquisition du signal plus faible, certains pics peuvent apparaître à des fréquences qui ne leur correspondent pas. Ce phénomène fait référence aux problèmes de "repliement" de pics. Expérimentalement, la distinction des pics images s'effectue en comparant deux spectres obtenus à deux fréquences d'acquisition différentes. Si le pic considéré correspond à un pic image, il apparaîtra à une masse différente.

En pratique, on peut calculer la fréquence ou la masse correspondante aux pics images

d'après la relation suivante :

$$v_{\text{réelle}} = \frac{v_{\text{acq}}}{v_{\text{apparente}}}$$

avec  $v_{\text{acq}}$  la fréquence d'acquisition du signal de détection.

Ou en terme de largeur de bande

$$v_{\text{réelle}} = 2 * \text{Largeur de bande} - v_{\text{apparente}}$$

L'exemple est illustré pour le silicium de masse exacte  $\text{Si}^+ = 27,9764 \text{ u}$ , la fréquence effective correspondante est donc égale à  $v_+ = 1670,258 \text{ kHz}$ . (Figure 33). La valeur de  $2v_+$  équivaut à  $3340,516 \text{ kHz}$ . Ainsi tant que la fréquence d'acquisition prend une valeur supérieure à  $2v_+$ , on observe que l'ion silicium apparaît à la bonne position (cas pour  $v_{\text{acq}} = 8000, 5333, 4000 \text{ kHz}$ ). Mais dès que la fréquence d'acquisition est inférieure, l'ion silicium se retrouve à la masse 31Th, 47Th, 76Th, 142Th et 435Th.

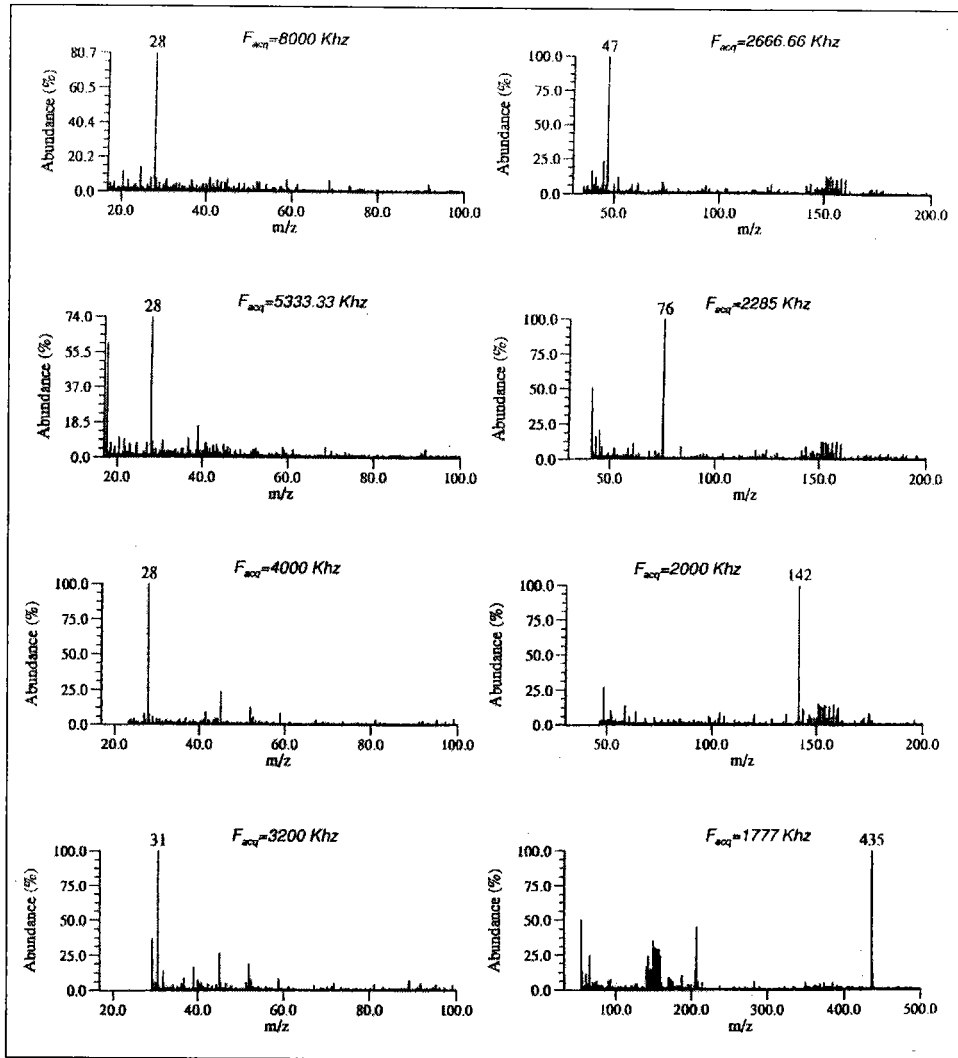


Figure 33 : Pics images dans le cas du silicium

Pour pallier à ce problème, on peut soit

- ◆ Exciter des fréquences appartenant au seul domaine de détection
- ◆ Ejecter les ions de faibles masses (donc de hautes fréquences) avant détection
- ◆ Utiliser un filtre pour supprimer toutes les fréquences en dehors du domaine de détection

[Cody, 1986, 1987], [Wang, 1988].

### II.D-Conclusion

La spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier connaît actuellement un développement important, en particulier dans le domaine analytique. En effet, les principaux atouts de cette technique consistent en la détection simultanée de tous les ions, la mesure de masse exacte et la très haute résolution. D'autre

## **Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier**

---

part, le couplage de cette technique avec d'autres types d'ionisation tels que l'électronébulisation (électrospray), la désorption laser assistée par matrice, l'ionisation chimique permet d'élargir les domaines d'application.

Cependant, les analyses de désorption laser par FTICRMS sont propres à chaque type d'échantillon. Il est donc très important, de bien comprendre le fonctionnement de l'appareil pour pouvoir optimiser les paramètres influents. Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on veut effectuer des analyses de haute résolution. L'amélioration du signal dépend essentiellement de la phase d'excitation qui doit permettre de bien recentrer les ions au centre de la cellule et ainsi d'éviter l'éjection des ions en dehors de la cellule.



**Références du chapitre II**

- [Alford, 1986] **Alford G.M., Williams P.E., Trevor D.J., Smalley R.E.**, Metal cluster ICR. Combining supersonic metal cluster beam technology with FTICR, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1986, (72), 33-51.
- [Amster, 1996] **Amster I.J.**, Fourier transform mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 1996, (31), 1325-1337.
- [Aubriet, 1999] **Aubriet F.**, "Etude par spectrométrie de masse de la formation d'agrégats ionisés induits par ablation/ionisation laser de composés minéraux. Application à la différenciation des degrés d'oxydation du chrome", *Thèse de l'Université de Metz*, 25 novembre 1999.
- [Becker, 1990] **Becker St., Bollen G., Kern K., Kluge H-J., Moore R.B., Savard G., Schweikhard L., Stolzenberg H.**, Mass measurements of very high accuracy by time-of-flight ion cyclotron resonance of ions injected into a Penning trap, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1990, (99), 53-77.
- [Bollen, 1990] **Bollen G., Moore R.B., Savard G., Stolzenberg H.**, The accuracy of heavy-ion mass measurements using time of flight ion cyclotron resonance in a Penning trap, *J. Appl. Phys.*, 1990, (68), 4355-4374.
- [Buchanan, 1993] **Buchanan M.V., Hettich R.L.**, Fourier transform mass spectrometry of high-mass biomolecules, *Anal. Chem.*, 1993, (65), 245A-258A.
- [Cagnac, 1982] **Cagnac B., Pebay-Peyroula J.C.**, Physique atomique, Bordas Paris, 1982, Tome 2.
- [Castoro, 1992] **Castoro J.A., Köster C., Wilkins C.**, Matrix-assisted laser desorption/ionization of high-mass molecules by Fourier transform mass spectrometry, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 1992, (6), 239-241.
- [Chen, 1987] **Chen L., Wang T-C., Ricca R.L., Marshall A.G.**, Phase-modulated stored waveform inverse Fourier transform excitation for trapped ion mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1987, (59), 449-454.
- [Cody, 1982a] **Cody R.B., Burnier R.C., Freiser B.S.**, Collision-induced dissociation with Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, (54), 96-101.
- [Cody, 1982b] **Cody R.B., Freiser B.S.**, High resolution detection of collision-induced dissociation fragments by Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, (54), 1431-1433.
- [Cody, 1982c] **Cody R.B., Burnier R.C., Cassady C.J., Freiser B.S.**, Consecutive collision-induced dissociation in Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, (54), 2225-2228.

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

- [Cody, 1986] **Cody R.B., Kinsinger J.A.**, Making use of information contained in folded-back peaks to identify low mass ions in Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1986, (58), 670-671.
- [Cody, 1987] **Cody R.B., Kinsinger J.A., Goodman S.D.**, Automatic peak-unfolding routine for low-mass detection in Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1987, (59), 2567-2569.
- [Cody, 1988] **Cody R.B.**, Accurate mass measurements on daughter ions from collisional activation in Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1988, (60), 917-923.
- [Comisarow, 1974a] **Comisarow M.B., Marshall A.G.**, Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy, *Chem. Phys. Letters*, 1974, (25), 282-283.
- [Comisarow, 1974b] **Comisarow M.B., Marshall A.G.**, Frequency-sweep Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy, *Chem. Phys. Letters*, 1974, (6), 489-490.
- [Comisarow, 1976] **Comisarow M.B., Marshall A.G.**, Theory of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectroscopy. I. Fundamental equations and low-pressure line shape, *J. Chem. Phys.*, 1976, (64), 110-119.
- [Comisarow, 1996] **Comisarow M.B., Marshall A.G.**, The early development of Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) spectroscopy, *J. Mass Spectrom.*, 1996, (31), 581-585.
- [Dienes, 1996] **Dienes T., Pastor S.J., Schürch S., Scott J.R., Yao J., Cui S., Wilkins C.L.**, Fourier transform mass spectrometry- Advancing years (1992-Mid. 1996], *Mass Spectrometry Reviews*, 1996, (15), 163-211.
- [Ernst, 1966] **Ernst R.R., Aderson W.A.**, Application of Fourier Transform spectroscopy to magnetic resonance, *Rev. Sci. Instrum.*, 1966, (37), 93-102.
- [Gauthier, 1991] **Gauthier J.W., Trautman T.R., Jacobson D.B.**, Sustained off-resonance irradiation for CAD involving FTMS. CAD technique that emulates infrared multiphoton dissociation, *Anal Chim Acta*, 1991, (246), 211-225.
- [Guan, 1993a] **Guan S., Marshall A.G.**, Stored waveform inverse Fourier transform axial excitation/ejection for quadrupole ion trap mass spectrometry *Anal. Chem.*, 1993, (65), 1288-1294.
- [Guan, 1993b] **Guan S., Marshall A.G.**, Bloch equations applied to ion cyclotron resonance spectroscopy : Broadband interconversion between magnetron and cyclotron motion for ion axialization, *J. Chem. Phys.*, 1993, (98), 4486-4493.

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

- [Guan, 1993c] **Guan S., Wahl M.C., Wood T.D., Marshall A.G.**, Enhanced mass resolving power, sensitivity, and selectivity in laser desorption Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry by ion axialization and cooling, *Anal. Chem.*, 1993, (65), 1753-1757.
- [Guan, 1994a] **Guan S., Kim H.S., Marshall A.G., Wahl M.C., Wood T.D., Xiang X.**, Shrink-wrapping an ion cloud for high-performance Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Chemical Reviews*, 1994, (94), 2161-2182.
- [Guan, 1994b] **Guan S., Wahl M.C., Marshall A.G.**, Broadband axialization in an ion cyclotron resonance ion trap, *J. Chem. Phys.*, 1994, (100), 6137-6140.
- [Guan, 1995] **Guan S., Marshall A.G.**, Ion traps for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : Principles and design of geometric and electric configurations, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1995, (146/147), 261-296.
- [Guan, 1996a] **Guan S., Marshall A.G.**, Stored waveform inverse Fourier transform (SWIFT) ion excitation in trapped-ion mass spectrometry : Theory and applications, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1996, (157/158), 5-37.
- [Guan, 1996b] **Guan S., Marshall A.G., Scheppele S.E.**, Resolution and chemical formula identification of aromatic hydrocarbons and aromatic compounds containing sulfur, nitrogen, or oxygen in petroleum distillates and refinery streams, *Anal. Chem.*, 1996, (68), 46-71.
- [Haebel, 1995] **Haebel S., Walser M.E., Gäumann T.**, High front-end collision-induced dissociation in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1995, (151), 97-115.
- [Hanson, 1989a] **Hanson C.D., Kerley E.L., Russell D.H.**, High-resolution ion partitioning technique by phase-specific ion excitation for Fourier transform ion cyclotron resonance, *Anal. Chem.*, 1989, (61), 83-85.
- [Hanson, 1989b] **Hanson C.D., Kerley E.L., Castro M.E., Russell D.H.**, Ion detection by Fourier transform ion cyclotron resonance : The effect of initial radial velocity on the coherent ion packet, *Anal. Chem.*, 1989, (61), 2040-2046.
- [Heck, 1991] **Heck A.J.R., De Koning L.J., Pinkse F.A., Nibbering N.M.M.**, Mass-specific selection of ions in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Unintentional off-resonance cyclotron excitation of selected ions, *Rapid Com. Mass Spectrom.*, 1991, (5), 406-414.
- [Hendrickson, 1995] **Hendrickson C.L., Drader J.J., Laude Jr D.A.**, Simplified application of quadrupolar excitation in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1995, (6), 448-452.

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

- [Henry, 1990] **Henry K.D., McLafferty F.W.**, Electrospray ionization with Fourier transform mass spectrometry. Charge state assignment from resolved isotopic peaks, *Org. Mass Spectrom.*, 1990, (25), 490-492.
- [Herculès, 1982] **Herculès D.M., Day R.G., Balasanmugam K., Dang T.A., Li D.C.P.**, Laser microprobe mass analysis 2. Application to structural analysis, *Anal Chem.*, 1982, (54), 280A-305A.
- [Hettich, 1991] **Hettich R.L., Buchanan M.V.**, Matrix-assisted laser desorption Fourier transform mass spectrometry for the structural examination of modified nucleic acid constituents, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1991, (111), 365-380.
- [Kerley, 1989] **Kerley E.L., Russell D.H.**, Mass and energy selective ion partitioning in a two-section Fourier transform ion cyclotron resonance spectrometer cell, *Anal. Chem.*, 1989, (61), 53-57.
- [Kofel, 1990] **Kofel P., McMahon T.B.**, A high pressure external ion source for FTICR spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1990, (98), 1-24.
- [Lawrence, 1932] **Lawrence E.O., Livingston M.S.**, The production of high speed light ions without the use of high voltages, *Phys. Rev.*, 1932, (40), 19-35.
- [Ledford, 1980] **Ledford Jr. E.B., Ghaderi S., White R.L., Spencer R.B., Kulkarni P.S., Wilkins C.L., Gross M.L.**, Exact mass measurement by Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1980, (52), 463-468
- [Ledford, 1984] **Ledford Jr. E.B., Rempel D.L., Gross M.L.**, Space charge effect in Fourier transform mass spectrometry mass calibration, *Anal Chem.*, 1984, (56), 2744-2748.
- [Lee, 1993] **Lee S.A., Jiao C.Q., Huang Y., Freiser B.S.**, Multiple excitation collisional activation in Fourier transform mass spectrometry, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 1993, (7), 819-821.
- [Lubman, 1990] **Lubman D.M.**, Lasers in mass spectrometry, *Oxford U. Press, N.Y.*, 1990.
- [Marshall, 1979] **Marshall A.G., Comisarow M.B., Parisod G.**, Relaxation and spectral line shape in Fourier transform ion resonance spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 1979, (71), 4434-4444.
- [Marshall, 1980] **Marshall A.G., Roe D.C.**, Theory of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : response to frequency sweep excitation, *J. Chem. Phys.*, 1980, (73), 1581-1590.
- [Marshall, 1985] **Marshall A.G., Wang T-C. L., Ricca T.L.**, Tailored excitation for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, (107), 7893-7897.

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

- [Marshall, 1990] **Marshall A.G., Verdun F.R.**, Fourier transform NMR, optical, and mass spectrometry: A user's Handbook, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [Marshall, 1998] **Marshall A.G., Hendrickson C.L., Jackson G.S.**, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : A primer, *Mass Spectrometry Reviews*, 1998, (17), 1-35.
- [Martinovic, 1997] **Martinovic S.**, "Laser plasma induced ionization of volatile organic compounds", *Thèse de l'Université de Metz*, 10 juillet 1997.
- [Maunit, 1996] **Maunit B., Hachimi A., Manuelli P., Calba P.J., Muller J.F.**, Formation of iron oxides clusters induced by resonant laser ablation/ionisation, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1996, (156), 173-187.
- [Muller, 1988] **Muller J.F., Tolitte F., Krier G., Pelletier M.**, Brevet Français N°8809438, 1988.
- [Muller, 1989] **Muller J.F., Tollite F, Krier G., Pelletier M., Weil D., Johnston M.**, "Advances in Mass Spectrometry" Heyden and Sons Ltd, Ed Longevialle, Vol 11, 1989.
- [Pastor, 1995] **Pastor S.J., Castoro J.A., Wilkins C.L.**, High-mass analysis using quadrupolar excitation/ion cooling in a Fourier transform ion mass spectrometer, *Anal. Chem.*, 1995, (67), 379-384.
- [Pastor, 1998] **Pastor S.J., Wilkins C.L.**, Low-voltage on-resonance ion selection and storage : an alternative to quadrupolar axialization for FTMS, *Anal. Chem.*, 1998, (70), 213-217.
- [Pelletier, 1988] **Pelletier M., Krier G., Muller J.F., Weil D., Johnston M.**, Laser microprobe Fourier transform mass spectrometry : preliminary results for feasibility and evaluation, *Rapid Com. Mass Spectrom.*, 1988, (2), 146-152.
- [Savard, 1991] **Savard G., Becker St., Bollen G., Kluge H-J., Moore R.B., Otto T., Schweikhard L., Stolzenberg H., Wiess U.**, A new cooling technique for heavy ions in a Penning trap, *Physics Letters A*, 1991, (158), 247-252.
- [Schweikhard, 1992] **Schweikhard L., Guan S., Marshall A.G.**, Quadrupolar excitation and collisional cooling for axialization and high pressure trapping of ions in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1992, (120), 71-83.
- [Schweikhard, 1993] **Schweikhard L., Marshall A.G.**, Excitation modes for Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, (4), 433-452.

## Chapitre II : Spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier

---

- [Senko, 1994] **Senko M.W., Speir J.P., McLafferty F.W.**, Collisional activation of large multiply charged ions using Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1994, (66), 2801-2808.
- [Speir, 1993] **Speir J.P., Gorman G.S., Pitsenberger C.C., Turner C.A., Wang P.P., Amster I.J.**, Remeasurement of ions using quadrupolar excitation Fourier transform ion cyclotron resonance spectrometry, *Anal. Chem.*, 1993, (65), 1746-1752.
- [Verdun, 1987] **Verdun F.R., Krier G., Muller J.F.**, Increased sensitivity in laser microprobe mass analysis by using resonant two-photon ionization processes, *Anal. Chem.*, 1987, (59), 1383-1387.
- [Wang, 1988] **Wang T.L., Marshall A.G.**, High-resolution multiple-ion simultaneous monitoring by means of multiple-foldover Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1988, (60), 341-344.
- [Wang, 1990] **Wang M., Marshall A.G.**, Laboratory-frame rotating-frame ion trajectory in ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Int J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1990, (100), 323-346.
- [White, 1982] **White R.L., Wilkins C.L.**, Low-pressure collision-induced dissociation analysis of complex mixtures by Fourier transform mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, (54), 2211-2215.
- [Williams, 1990] **Williams E.R., Henry K.D., McLafferty F.W.**, Multiple remeasurement of ions in Fourier transform mass spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, (112), 6157-6162.
- [Wobschall, 1963] **Wobschall D., Graham J.R., Malone D.P.**, ICR and the determination of collision cross sections, *Phys. Rev.*, 1963, (131), 1565-1571.
- [Xiang, 1994] **Xiang X., Guan S., Marshall A.G.**, Simulated ion trajectory and induced signal in ion cyclotron resonance ion traps, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1994, (5), 238-249.

## **CHAPITRE III**

# **Etude des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (H.A.P.) et des Composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS**

## Chapitre III : Etude des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS

### *III.A-Introduction*

Les techniques d'analyse généralement employées pour détecter les HAP et leurs composés isologues sont la chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme, spectrométrie de masse ou détecteur spécifique (tel que le SCD pour les produits soufrés ou AED<sup>1</sup>) ainsi que la chromatographie liquide haute performance avec détection UV/Visible ou par fluorescence. Ces appareils permettent en effet d'obtenir une grande sélectivité, une bonne sensibilité (surtout en ce qui concerne les pièges ioniques quadripolaires ou filtre de masse quadripolaire) et permettent de répondre à des besoins bien spécifiques comme la différenciation des isomères (cf. Chapitre IV) ou d'apporter une réponse quantitative. Cependant ces appareils sont limités aux composés volatils et de faibles masses (< à 300 m/z). L'analyse de mélanges complexes est alors difficile car elle nécessite l'optimisation de nombreux paramètres tels que le type de solvant, la colonne, la plage de masse en fonction de la nature chimique des composés.

La spectrométrie de masse à temps de vol (TOF<sup>2</sup>) ou par transformée de Fourier (FTICRMS) sont deux types de spectromètres de masse qui permettent d'étudier aussi bien la matière organique que minérale et ce, sur tous types de supports. Les réactions ion-molécules, la haute résolution (FTICRMS), leur gamme de masse très étendue (TOF), le mode de détection positif et négatif sont autant de performances qui en font des appareils polyvalents.

Notre objectif principal est de mettre à profit les performances de la FTICRMS pour pouvoir analyser à la fois les hydrocarbures aromatiques volatils et les hydrocarbures de haut poids moléculaire sur une large plage de masse. Nous tenterons ensuite de séparer dans un mélange complexe, les HAP des composés isologues soufrés en utilisant la détection par mode hétérodyne.

---

<sup>1</sup> Sulfur Chemiluminescence Detector or Atomic Emission Detector

<sup>2</sup> Time-Of-Flight



### **III.A.1-Analyse des HAP par spectrométrie de masse**

A l'heure actuelle, quatre équipes travaillent, principalement sur l'analyse des hydrocarbures aromatiques par spectrométrie à temps de vol :

L'équipe de Zenobi se consacre essentiellement à la caractérisation de particules volatiles atmosphériques. Deux marqueurs spécifiques, un à 231Thomsons (Th) dans le cas des véhicules essences et l'autre à 206Th (famille des alkylphénanthrène) dans le cas des camions, ont été choisis pour suivre l'évolution des émissions de particules en fonction du lieu (centre ville ou campagne) et des plages horaires. La technique d'analyse repose sur l'utilisation d'un spectromètre de masse à temps de vol couplé à l'ablation/ionisation laser en deux étapes. La première étape consiste à désorber les molécules intactes par un faisceau laser infrarouge (laser CO<sub>2</sub>) et la seconde étape, à ioniser les molécules neutres ainsi désorbées sans provoquer leur fragmentation par une impulsion laser dans l'ultraviolet (250nm) (processus à deux photons). Ils ont ainsi pu mettre en évidence l'effet relatif de chaque type d'émission de particules (essence ou diesel). [Zhan, 1995, 1997], [Haeffliger, 1998a, 1999].

L'équipe de Smith fut la première à utiliser les complexes donneur-accepteur d'électrons en formant des picrates. Deux longueurs d'ondes ont été aussi utilisées, l'une à 266nm pour la désorption, l'autre à 260nm pour l'étape d'ionisation en phase gazeuse. L'étude s'est principalement limitée à un mélange d'hydrocarbures standards. Quelques tests quantitatifs ont été expérimentés mais dans l'ensemble, leur faisabilité n'a pas été clairement démontrée. [Hankin, 1996, 1997].

Langridge-Smith et al. se sont intéressés à l'analyse des HAP présents dans des matrices environnementales en utilisant également la technique des lasers couplés pour éviter toute étape de pré-traitement. Ils ont ainsi étudié des sols contaminés par du charbon ou du créosote et des particules atmosphériques collectées sur des filtres. [Dale, 1993, 1994, 1995].

Pour sa part, l'équipe de Jones a étudié principalement les hydrocarbures aromatiques nitrés (1-nitropyrène, 9-nitroanthracène, 2-nitrofluorène et 2-nitro-9-fluorénone). La désorption et l'ionisation des échantillons solides ont été menées en mode de détection positif et négatif, en utilisant un seul laser UV à 266nm ou 213nm sans utiliser de méthodes spécifiques pour piéger les échantillons. La meilleure sensibilité fut obtenue en mode de détection négatif pour les deux longueurs d'ondes. La présence des fragments [M-NO<sub>2</sub>], CN<sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a permis à l'équipe de Jones de caractériser les nitro-HAP. Cette

méthodologie fut alors appliquée au standard NIST (SRM 1650) comportant des particules provenant de l'émission de moteur diesel. En mode de détection positif, ils détectèrent l'ensemble des HAP excepté le phénanthrène et la 9-fluorénone. En mode de détection négatif, seulement deux pics sur quatre furent signalés (247Th et 297Th) et avec une très faible intensité. [Dotter, 1996], [Bezabeh, 1997, 1999].

Dans l'ensemble, la technique de spectrométrie de masse à temps de vol couplée à la désorption et à l'ionisation en deux étapes permet d'étudier des mélanges d'hydrocarbures. Cependant, la résolution obtenue pour les spectres est trop faible pour permettre une identification précise des pics. D'autre part, la mise en œuvre et le réglage des deux lasers sont non seulement complexes, mais ce dispositif offre des gammes d'irradiance très limitées : de l'ordre  $[6.10^{-8}-10^9\text{W/cm}^2]$ .

En ce qui concerne les études menées par FTICRMS, les travaux concernent en partie le domaine de l'astrophysique car cette technique permet de se rapprocher des conditions existantes dans le milieu interstellaire. Les études ont été effectuées sur des composés de haut poids moléculaire (pyrolysats du coronène) [Joblin, 1997a] ou sur la photodissociation d'ions parents (naphtalène et fluorène) en utilisant des séquences d'analyses très longues ( $>3\text{s}$ ). [Marty, 1996], [DeParseval, 1997], [Joblin, 1997b]. Par ailleurs, différents auteurs ont étudié les réactions d'hydrocarbures aromatiques telles que le pyrène, le 9-azaphénanthrène [Srzic, 1996a,b, 1997] ainsi que le 1-fluoronaphtalène [Bjarnason, 1994] avec différents ions métalliques. Mais dans l'ensemble, leur objectif était surtout d'étudier les réactions ion/molécule plutôt que d'effectuer la caractérisation d'un mélange d'HAP. [Budzikiewicz, 1999]

On peut évoquer également la désorption des HAP par une fibre SPME<sup>3</sup> à partir d'un échantillon de sol contaminé, mais les résultats obtenus et surtout la mise en œuvre paraissent encore difficile et délicate. [Boisson, 1995, 1998]

### III.A.2-Analyse des fractions ou coupes pétrolières par spectrométrie de masse

Les expériences dans le domaine de la spectrométrie de masse de produits pétroliers sont plus nombreuses car elles sont beaucoup plus anciennes. Les premières recherches datent

---

<sup>3</sup> Microextraction en phase solide

des années 1950 avec Brown et Johnson. [Brown, 1951], [Lumpkin, 1954], [Hasting, 1956]. Les études étaient menées comparativement par spectrophotométrie UV et par spectrométrie de masse à double secteur (magnétique et électrique) en utilisant l'impact électronique à 70eV comme source d'ionisation. Cependant, la nécessité d'obtenir des spectres de masse limités au niveau du nombre de fragments a conduit Field et Hastings en 1956 à employer une méthode d'ionisation beaucoup plus douce en utilisant des potentiels de 10 à 15eV. [Field, 1956]. Dès le début de la commercialisation des spectromètres de haute résolution, Reid ainsi que Lumpkin ont alors étendu l'analyse des hydrocarbures à celle des composés isobariques comme le benzothiophène et l'alkylbenzène (M=134) ou le naphthobenzène et le pyrène en obtenant une résolution de l'ordre de  $m/\Delta m=10000$ . [Lumpkin, 1964]. Johnson et Aczel ont alors combiné la spectrométrie de masse de haute résolution avec la technique des faibles potentiels et ils ont ainsi développé une technique de routine LVHRMS<sup>4</sup>. Ils ont ainsi obtenu des données quantitatives sur une centaine de composés d'un échantillon complexe. [Johnson, 1967].

En 1994, Hsu et al. furent alors les premiers à analyser un gazole de point d'ébullition 343°C-566°C par la FTICRMS (3T) en impact électronique. La gamme de masse balayée fut de 260-360m/z. La résolution obtenue sur l'ensemble du spectre fut de 30 000. En ce qui concerne la haute résolution, les spectres furent acquis en mode hétérodyne sur des plages de masse de l'ordre de 20u et l'éjection SWIFT fut utilisée pour permettre d'éjecter les ions hors du domaine d'analyse. L'identification des ions fut ensuite comparée avec ceux de l'échelle précédemment établie dès 1963 par Kendrick [Hsu, 1994], [Kendrick, 1963]. Guan et al. poursuivirent les recherches sur une fraction aromatique de point d'ébullition 343°C-566°C. [Guan, 1996]. Les expériences furent similaires : aimant de 3 Tesla, ionisation par impact électronique, transfert des ions en analyse, mode hétérodyne sur de petites plages de masse avec éjection SWIFT des ions, mais la résolution obtenue fut largement supérieure à 100 000 sur chaque segment. L'identification des ions fut effectuée en utilisant des programmes informatiques (FZM et DBG) qui ont permis d'attribuer le nombre de charge Z et les formules possibles pour une valeur de masse donnée [Scheppele, 1983a, 1983b].

Rodgers et al. étudièrent ensuite les gazoles avant et après hydrodésulfuration et plus précisément les composés réfractaires (alkylbenzothiophène et alkyl dibenzothiophène) au processus d'hydrotraitement. [Rodgers, 1998a]. Les analyses furent effectuées sur un

---

<sup>4</sup> Low Voltage High Resolution Mass Spectrometry

aimant de 5,6 Tesla. [Rodgers, 1998b]. En effet, les spectres de haute résolution ont pu être obtenus directement en mode de détection large bande sans utiliser le mode hétérodyne et l'excitation SWIFT. De plus, l'identification des ions n'a pas nécessité l'utilisation de programmes numériques complexes mais simplement d'un bon étalonnage. Ils ont alors obtenu des résolutions supérieures à 100 000 sur l'ensemble du spectre. A l'heure actuelle, leur objectif est de coupler un système d'introduction par chromatographie en phase gazeuse à la FTICRMS pour permettre d'augmenter la durée de l'expérience et de pouvoir ainsi suivre l'évolution des sites contaminés par le stockage du fuel usagé. [Rodgers, 1999].

La détection de mélanges d'hydrocarbures aromatiques volatils ou non est donc une entreprise délicate. Elle nécessite une ionisation douce, l'obtention de spectres de haute résolution pour effectuer une bonne attribution des pics de masse. Pour notre part, nous avons choisi de tester l'ablation/ionisation laser à courte longueur d'onde, directement sur des mélanges de complexes à transfert de charge entre les HAP et les molécules d'accepteurs d'électrons. L'utilisation d'un seul laser sera suffisant, dans notre configuration, pour ioniser et désorber in-situ les molécules intactes et accéder à des irradiances minimales permettant d'obtenir des spectres de masse sans fragmentation.

### ***III.B-Préparation des échantillons***

Comme nous l'avons vu au chapitre I (p.19), la majorité des hydrocarbures aromatiques polycycliques et hétérocycles soufrés étudiés possèdent des pressions de vapeur très élevées. Il a donc fallu adapter une méthodologie pour permettre leur analyse par FTICRMS sans craindre leur volatilisation sous l'action des systèmes de pompage.

#### **III.B.1-Introduction directe versus Introduction externe**

Pour éviter la sublimation des produits, plusieurs solutions ont été envisagées :

##### ***a-Système d'introduction externe***

L'AGHIS<sup>5</sup> est le mode d'introduction employé par l'équipe de Marshall [Guan, 1996], [Rodgers, 1998a, 1998b, 1999]. Leur appareil est composé d'un insert et d'un système en verre, chauffé à 300°C pour permettre la vaporisation des composés en fonction de leur

---

<sup>5</sup> All Glass Heated Inlet System

point d'ébullition. L'ensemble est alors relié au spectromètre de masse par une ligne de fuite en verre. Cette ligne est chauffée à 300°C ainsi que la cellule FTMS mais à une température plus basse (135°C) pour éviter les problèmes de craquage catalytique. Un système de pompage primaire et secondaire permet d'établir une pression différentielle entre l'AGHIS et le spectromètre.

Bien que cette source externe présente de nombreux avantages, l'adaptation sur notre appareil semblait toutefois délicate : d'une part, le chauffage de notre cellule ne pouvait dépasser 100°C pour préserver les optiques, d'autre part le flux des espèces et l'obtention d'un flux constant devait être bien contrôlé pour éviter de déclencher la fermeture des systèmes de pompage (pression <math>10^4</math> Pa). Mais la principale incertitude concernait surtout l'ionisation des molécules. En effet, les appareils équipés d'une source d'introduction externe, fonctionnent généralement avec un système d'ionisation par impact électronique. Le temps d'ionisation peut être variable (de 10µs à 25msec) et on peut donc facilement augmenter le nombre de collisions efficaces entre les électrons et les neutres même à très faible pression. Dans le cas de notre configuration (ionisation laser), plusieurs paramètres sont en notre défaveur : le temps d'impulsion est très court (43ns pour le laser excimère), l'ionisation résulte d'un processus biphotonique et le faisceau laser est focalisé sur une zone très précise. Par conséquent, même en introduisant une quantité importante de molécules, les rendements d'ionisation restent toujours très faibles. Il faut alors comme Srzic procéder à l'ionisation indirecte par formation de complexes HAP-ions métalliques [Srzic, 1996a, 1996b], [Srzic, 1997]. Mais ce procédé nous semblait trop limitatif en ce qui concerne la plage d'irradiance (limitation à la zone de forte irradiance  $>10^9$  W/cm<sup>2</sup> pour former un maximum d'ions métalliques). D'autre part, des tests préliminaires en utilisant les vannes pulsées ne nous ont pas fournis de résultats véritablement probants.

De plus les expériences menées par Boisson en utilisant une fibre SPME reliée au spectromètre de masse par une vanne de fuite ne nous ont pas vraiment confortés dans cette voie. Cette technique est apparue très délicate en raison de l'optimisation et du contrôle permanent des paramètres pour chaque échantillon (pression, courant d'émission, tension d'excitation). Enfin, la gamme de masse se situait dans un domaine très limité (< à 252 m/z) en raison des problèmes de désorption par la fibre. [Boisson, 1998].

### *b-Système d'introduction direct de l'échantillon*

Pour pouvoir utiliser la canne d'introduction directe, il fallait pouvoir éviter la sublimation des HAP sous vide. Les méthodes généralement utilisées pour piéger les échantillons reposent sur l'utilisation de films minces, de matrices ou sur la formation de complexes stables. Ainsi Elliot et Butterfield ont essayé de former des complexes par méthode d'inclusion entre les HAP et les cyclodextrines en phase liquide et en phase solide. [Elliot, 1993], [Butterfield, 1996]. Haefliger a choisi de former des films polymériques de faible épaisseur en mélangeant une solution d'hydrocarbures aromatiques polycycliques avec une solution de poly(chlorure de vinyle). [Haefliger, 1998b]. Cependant ces méthodes ne nous semblaient pas très adaptées en raison des différences de solubilité entre les composés : les cyclodextrines et la nitrocellulose (matrice généralement utilisée à 193nm) étant principalement solubles dans l'eau ou l'éthanol, le PVC étant soluble dans le tétrahydrofurane ou le toluène alors que les HAP se solubilisent bien essentiellement dans le dichlorométhane ou dans le chloroforme.

Pour notre part, nous avons choisi d'adopter la méthode de Hankin qui consiste à former des complexes à transfert de charge bien que leur faisabilité n'ait pas clairement été démontrée. [Hankin, 1997].

Notre choix s'est appuyé sur plusieurs critères :

- ◆ Les problèmes de solubilité n'interviennent pas puisque la majorité des accepteurs d'électrons sont solubles dans le dichlorométhane
- ◆ La formation des complexes s'effectue très rapidement.
- ◆ Le choix et le nombre d'accepteurs paraissent beaucoup plus importants, ce qui permet un large éventail d'essais préliminaires
- ◆ Nous disposons de plusieurs lasers couplés à la FTICRMS
- ◆ L'ablation/ionisation laser d'HAP et de nitro-HAP adsorbés sur particules par FTICRMS a déjà apporté de bons résultats notamment à 193nm. [Delmas,1991].
- ◆ La possibilité d'effectuer des spectres de haute résolution par FTICRMS

### **III.B.2-Mode de dépôt des complexes**

En FTICRMS, les échantillons solides sont analysés soit en effectuant un dépôt, soit en préparant des pastilles du composé pour obtenir une surface homogène. Dans le cadre des complexes à transfert de charge, nous avons dû opter pour la méthode par dépôt car les

complexes, même en phase solide, sont d'une extrême fragilité. Il était donc impossible de préparer des pastilles. D'autre part, certains composés étaient présents en trop faible quantité (C3-dibenzothiophènes :  $\approx 1\text{mg}$ ). La méthode la plus adaptée à notre problématique était alors de former des dépôts de complexes.

Les dépôts sont alors préparés à partir d'un mélange équimolaire entre les solutions de donneurs et les solutions d'accepteurs.(Figure 1)

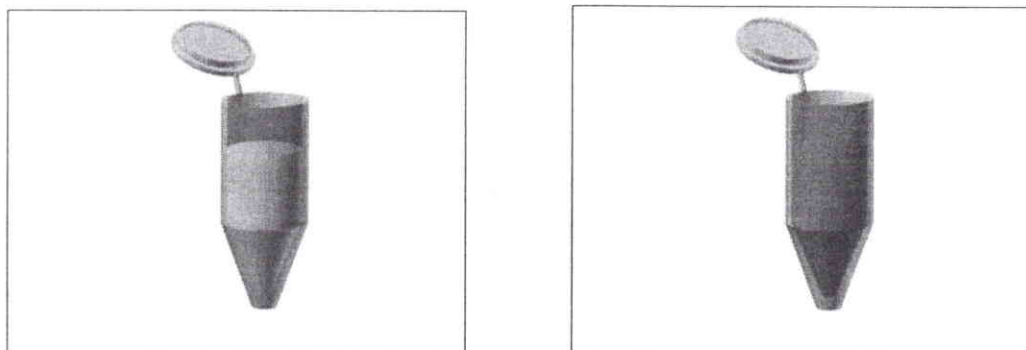


Figure 1 : Solutions initiales de donneurs et d'accepteurs d'électrons ( $10^{-2}\text{M}$ )

Les donneurs sont constitués soit :

- ◆ d'hydrocarbures aromatiques polycycliques seuls ou en mélange.
- ◆ d'un mélange de seize principaux polluants (d'après l'agence pour la protection de l'environnement EPA<sup>6</sup>).
- ◆ d'un mélange d'alkyldibenzothiophènes (Dibenzothiophène (DBT), 4-méthylDBT et 4,6-diméthylDBT) fourni par la société TotalFina.
- ◆ d'une coupe de gazole au sein de laquelle seuls les HAP et les isologues hétérocycliques sont susceptibles de former des complexes à transfert de charge. Trois échantillons ont été fournis par la société TotalFina : la charge qui constitue le produit de référence et ses deux effluents à 500ppm et 120ppm en soufre.

Les accepteurs, au nombre de cinq, sont les suivants (Figure 2) :

- ◆ le 1,1,2,2-tétracyanoéthylène (le TCNE), 1
- ◆ le 2,4,6-trinitrophénol (appelé aussi l'acide picrique), 2
- ◆ le tétrachloro-1,2-benzoquinone (appelé aussi le o-Chloranil), 3
- ◆ la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (la TNF), 4
- ◆ la 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone (la TétraNf), 5

---

<sup>6</sup> Environmental Protection Agency

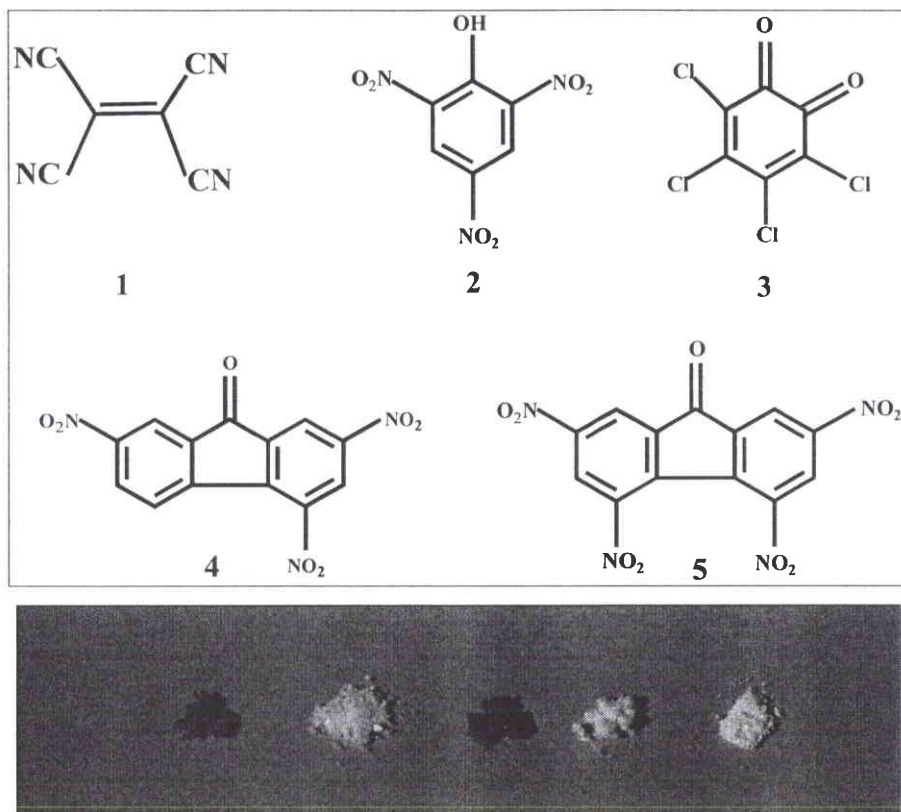


Figure 2 : Accepteurs d'électrons à l'état solide

Les solutions sont préparées avec des concentrations de l'ordre de  $10^{-2}$ M juste avant chaque expérience afin d'éviter tout risque de contamination (dégradation par le solvant) ou de reconcentration (étant donnée la grande volatilité du dichlorométhane).

La Figure 3 ci-dessous représente les différents complexes à transfert de charge obtenus par réaction entre le dibenzothiophène et les cinq accepteurs définis précédemment.

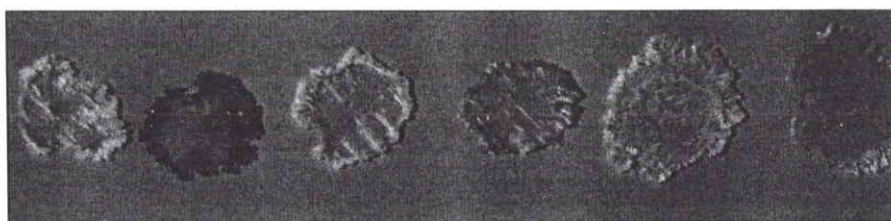


Figure 3 : Complexes obtenus par réaction entre le dibenzothiophène et les différents accepteurs (De gauche à droite : DBT seul, TCNE, Acide picrique, o-Chloranil, TNF et Tétracyanoéthylène)

La méthode de préparation des complexes est la suivante :

Nous avons choisi de déposer 100  $\mu$ L de la solution contenant le donneur d'électron (dibenzothiophène) sur le porte-échantillon puis de laisser le solvant s'évaporer. Des dépôts



de couleur blanchâtre sont alors apparus. Nous avons déposé à nouveau 100 $\mu$ L des différentes solutions d'accepteurs d'électrons (TCNE, Acide picrique, o-Chloranil, TNF, Tétrahydrofluoranthracène) sur les dépôts précédents en conservant toujours une phase d'évaporation du solvant. Le changement de coloration fut immédiat et une croissance des cristaux vers le haut est apparue (qui provient en fait de la formation des différentes couches d'accepteurs et de donneurs).

Le changement de coloration permet d'une part, de rendre compte de la formation des complexes et d'autre part de révéler la localisation des HAP (lorsqu'ils sont incolores). Plusieurs paramètres ont alors été testés au niveau de la préparation des échantillons : le mode de dépôt des solutions, la phase d'évaporation du solvant et le type de porte-échantillon utilisé pour permettre d'optimiser les conditions opératoires.

#### *a-Préparation des solutions*

Les dépôts pouvaient être effectués différemment, soit en procédant au:

- ◆ dépôt successif du Donneur puis de l'Accepteur
- ◆ dépôt successif de l'Accepteur puis du Donneur
- ◆ dépôt du mélange intime Donneur et Accepteur.

Pour l'étude des composés individuels, nous n'avons pas observé de grandes différences au niveau des spectres de masse. Mis à part pour le dépôt de l'accepteur puis du donneur où une relative baisse de sensibilité a été observée. Il semblerait que tous les donneurs d'électrons ne réagissent pas complètement avec les accepteurs d'électrons.

Dans le cas des mélanges, nous avons observé une certaine discrimination des HAP lorsque nous procédions au mélange intime des donneurs et de l'accepteur. En effet, les complexes en phase liquide se forment préférentiellement avec les donneurs ayant des constantes de formation rapides. Si les temps de repos ou l'excès d'accepteur ne sont pas suffisants, la composition des donneurs peut être différente de celle initiale. D'autre part, comme nous l'avons constaté pour les complexes en phase liquide avec la 2,4,5,7-tétrahydrofluoranthracène, une précipitation rapide peut intervenir dans certains cas (cf. Chapitre I pp.40-41).

Nous avons donc choisi de conserver la méthodologie qui consiste à effectuer un dépôt successif du donneur puis de l'accepteur d'électron.

### *b-Répartition des dépôts*

On s'aperçoit cependant sur la Figure 3 que les dépôts obtenus sont loin d'être homogènes et que la majeure partie des molécules se retrouvent en périphérie. Nous avons donc cherché à diminuer cet effet qui provient principalement de la phase d'évaporation du solvant. Ce problème se pose déjà pour les expérimentateurs qui utilisent la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI<sup>7</sup>). Les dépôts sont préparés de même à partir d'une solution de matrice, puis du composé à analyser. Dans ce cas, la co-cristallisation des réactifs est souvent inhomogène. Divers auteurs ont alors proposé, pour remédier à ce problème, d'évaporer le solvant sous vide ou de procéder à un dépôt sur un porte-échantillon en rotation et de sécher le dépôt par un courant d'air chaud. Le risque de volatilisation des HAP semblait trop important par la méthode sous vide. Nous avons alors opté pour la mise au point d'un système rotatif et le séchage par courant d'air chaud. Nous avons également procédé à divers essais par un courant d'air froid. Les dépôts obtenus sont présentés sur la Figure 4. On s'aperçoit que le dépôt ayant la répartition de matière la plus homogène consiste à adopter la méthode de rotation du porte-substrat par séchage à froid.



**Figure 4 : Photographie du complexe 9-fluorénone -TNF (rotation du porte-substrat et séchage à chaud et à froid)**

Malheureusement les expériences FTICRMS ont démontré que la répartition homogène du dépôt ne favorisait pas la désorption et l'ionisation de nos molécules. Il a fallu faire un choix entre répétabilité et sensibilité. Dans un premier temps, nous avons retenu plutôt le critère de sensibilité. Pour d'autres applications, le critère de répétabilité pourra être privilégié. A titre d'exemple, l'intensité absolue pour la désorption d'une même solution de 9-fluorénone en utilisant les deux modes de préparation est indiquée dans le Tableau I: (Intensité résultant de la moyenne de 20 tirs avec déplacement dans les différentes zones en utilisant la longueur d'onde 193nm et une irradiance de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^7$  W/cm<sup>2</sup>).

<sup>7</sup> Matrix-assisted laser desorption/ionization

Complexe 9-fluorénone-TNF	Intensité absolue obtenue dans la zone centrale	Intensité absolue obtenue dans la zone périphérique
Dépôt sans séchage	6400	<b>8700</b>
Dépôt avec séchage à froid	3400	5800

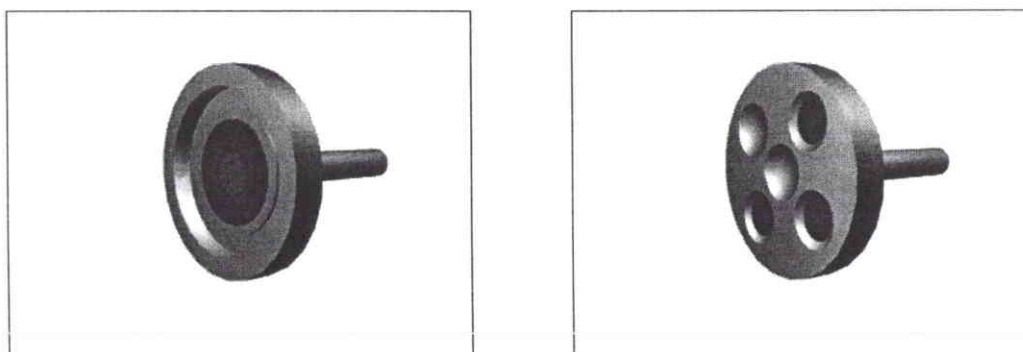
**Tableau I: Intensité maximale en fonction de la zone d'impact et du mode de dépôt**

Ainsi dans le cas du dépôt homogène, on répartit uniformément le complexe mais on ne favorise par la formation des couches successives de donneur et d'accepteur alors que dans le cas du dépôt non homogène, la concentration de matière est beaucoup plus importante sur la zone périphérique.

***c-Support des échantillons***

En ce qui concerne l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques, les solutions ont été déposées sur un porte-substrat en titane excavé en son centre pour permettre de former et sécher le dépôt. La surface du porte-substrat étant relativement striée, nous avons préféré ajouter un opercule en verre pour déposer les solutions sur une surface plus lisse et éviter la dispersion des molécules vers les bords extérieurs.(Figure 5)

En ce qui concerne les coupes de gazoles, nous avons utilisé un porte-échantillon avec plusieurs cavités afin d'étudier à la fois la charge (mélange initial) et ses deux effluents (mélanges après hydrotraitement) possédant des concentrations en produits soufrés différentes. Des études ont ainsi été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales.



**Figure 5 : Porte-échantillons utilisés en FTICRMS**

### ***III.C-Etude par FTICRMS des HAP et des hétérocycles aromatiques***

De précédents travaux, réalisés au laboratoire, ont révélé que l'ionisation directe des hydrocarbures aromatiques polycycliques en utilisant de courtes longueurs d'onde permettait de diminuer le seuil minimal de détection des composés. Les expériences ont été réalisées sur une microsonde LAMMA 500 couplée à un laser à colorant. En passant de la longueur d'onde 286,5nm à la longueur d'onde 225,7nm, le seuil de détection des HAP a ainsi diminué d'un facteur dix. [Muller, 1985]. [Verdun, 1985].

Par la suite, les analyses effectuées à 193nm sur les HAP et les nitro-HAP ont conforté cette hypothèse et ont démontré les performances de la microsonde TOF et FTICRMS pour étudier les composés de haut poids moléculaire. [Delmas, 1991].

Partant de ces remarques, nous avons étudié les accepteurs et les donneurs d'électrons seuls par FTICRMS. L'analyse des complexes a ensuite été menée sur une vingtaine de complexes HAP pour permettre d'établir une classification des HAP en fonction de l'ionisation laser. Puis nous avons appliqué la méthodologie à un mélange d'HAP et isologues soufrés

#### **III.C.1-Analyse des donneurs d'électrons (HAP) par FTICRMS**

En ce qui concerne le mode de détection négatif, nous n'avons pas obtenu de spectres significatifs dans les conditions standards. Néanmoins à très faible irradiance et à 193nm, il est parfois possible de détecter le pic  $M^-$  pour certains HAP.

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 pu être analysés comme nous l'avions prévu.

Le spectre de masse du pentacène ci-dessous est présenté à titre d'exemple (Figure 6). On remarque la présence du pic moléculaire  $M^{+}=278Th$  et du pic doublement chargé  $M^{2+}=139Th$ . La longueur d'onde utilisée est celle du faisceau Nd-YAG triplé (355nm). Celle-ci est la plus utilisée dans les conditions standard de l'ablation/ionisation laser car elle délivre une bonne énergie par impulsion.

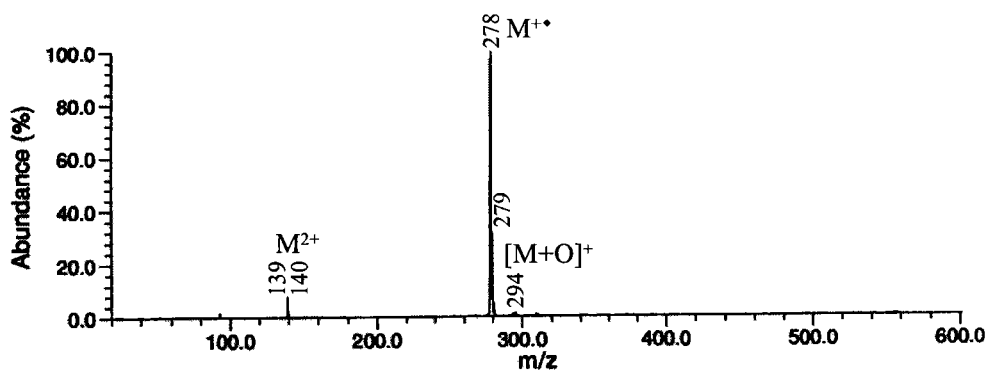


Figure 6 : Spectre FTICRMS à 355nm du pentacène [ $5.10^7 \text{W/cm}^2$ ]

Pour les composés possédant une pression de vapeur de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ Pa, il faut considérablement augmenter le délai d'ionisation pour voir apparaître les pics de réaction avec les ions métalliques tels que  $[M+\text{Na}]^+$ ,  $[M+\text{Al}]^+$  ou  $[M+\text{K}]^+$  et l'analyse est rapidement limitée en temps (30min max).

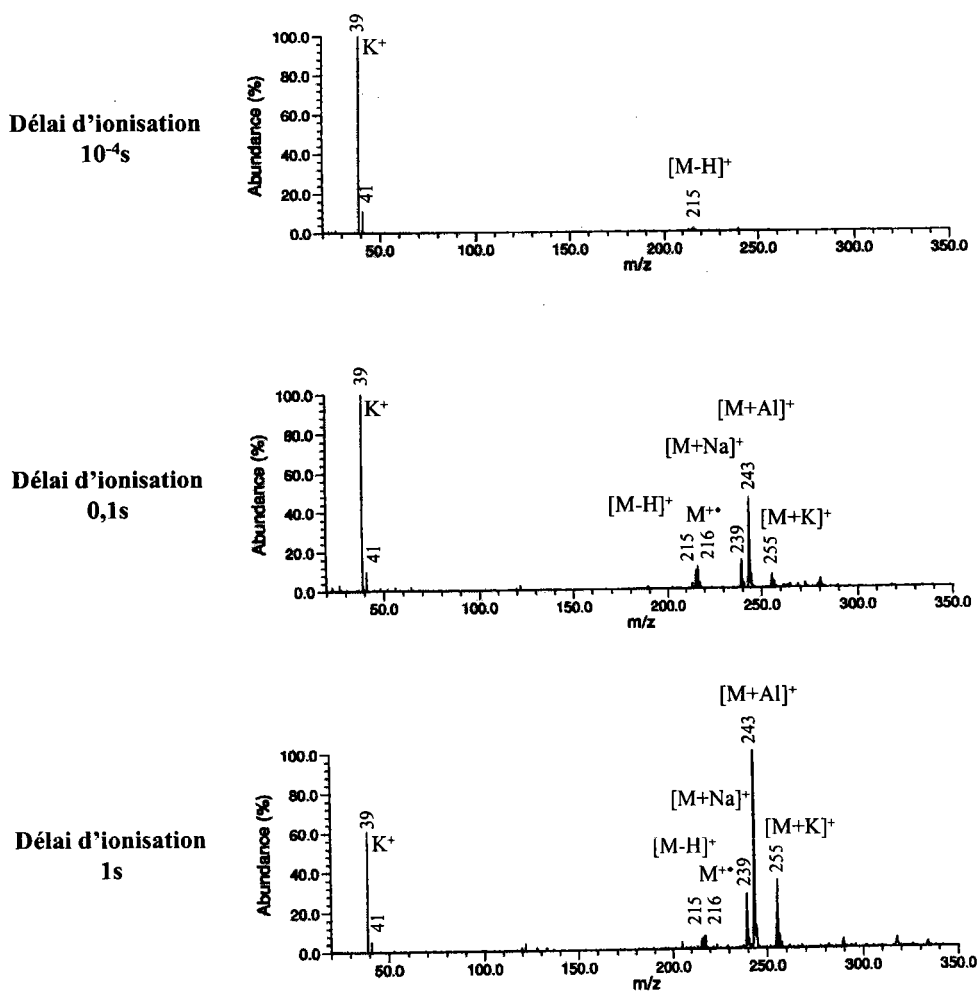


Figure 7 : Spectre FTICRMS du 11H-benzo[b]fluorène à 355nm en fonction du délai d'ionisation [ $8.10^9 \text{W/cm}^2$ ]

La Figure 7 illustre ce phénomène avec l'analyse par FTICRMS à 355nm du 11*H*-benzo[*b*]fluorène. En utilisant un délai d'ionisation de  $10^{-4}$ s, on discerne à peine la présence du pic moléculaire et du pic  $[M-H]^+$ . En augmentant progressivement le délai à 0.1s puis à 1s, le pic de base augmente légèrement mais c'est surtout les pics  $[M+23]^+$ ,  $[M+27]^+$  et  $[M+39]^+$  qui apparaissent. Ceci s'explique par le fait que de nombreuses réactions ion-molécule ont lieu entre les ions métalliques formés par ionisation laser et les molécules de 11*H*-benzo[*b*]fluorène environnantes provenant de la sublimation progressive du composé.

### III.C.2-Analyse des accepteurs d'électrons par FTICRMS

Les tests ont été effectués sur les cinq accepteurs définis précédemment. L'accepteur 1,1,2,2-tétracyanoéthylène qui présentait de bonnes caractéristiques en phase liquide ( $K$  et  $\epsilon$  élevés) n'a pas pu être utilisé car sa volatilisation avait déjà été observée en présence du vide primaire. Les essais ont donc essentiellement été effectués avec l'acide picrique, le *o*-Chloranil, la TNF et la TétraNF.

En mode de détection positif, nous n'avons pu obtenir une information exploitable. Nous nous sommes par conséquent intéressés à l'étude des accepteurs en mode de détection négatif. Les expériences furent menées aux deux longueurs d'onde 355nm et 193nm. Néanmoins, la sensibilité de détection fut meilleure à 193nm. Les potentiels appliqués sur les plaques de piégeage étaient de l'ordre de  $-1,5V$ . La séquence utilisée était du type standard (ionisation de 0,01s, temps d'ionisation de 0,001s, excitation large bande, détection à 2000Hz, 32K).

#### III.C.2.1-Spectre en mode négatif de l'acide picrique

L'acide picrique présente une grande stabilité car dans l'ensemble on observe beaucoup moins de fragments ou de réarrangements (Figure 8). A très faible irradiance, on n'observe que le pic moléculaire et la perte d'un oxygène et d'un groupement NO mais en très faible proportion. En augmentant l'énergie, on voit apparaître en plus le fragment  $NO_2$  mais c'est toujours le pic moléculaire qui est le plus intense. Il faut alors apporter une énergie conséquente ( $>10^9-10^{10}W/cm^2$ ) pour que l'ion  $[M-O]^-$  devienne majoritaire.

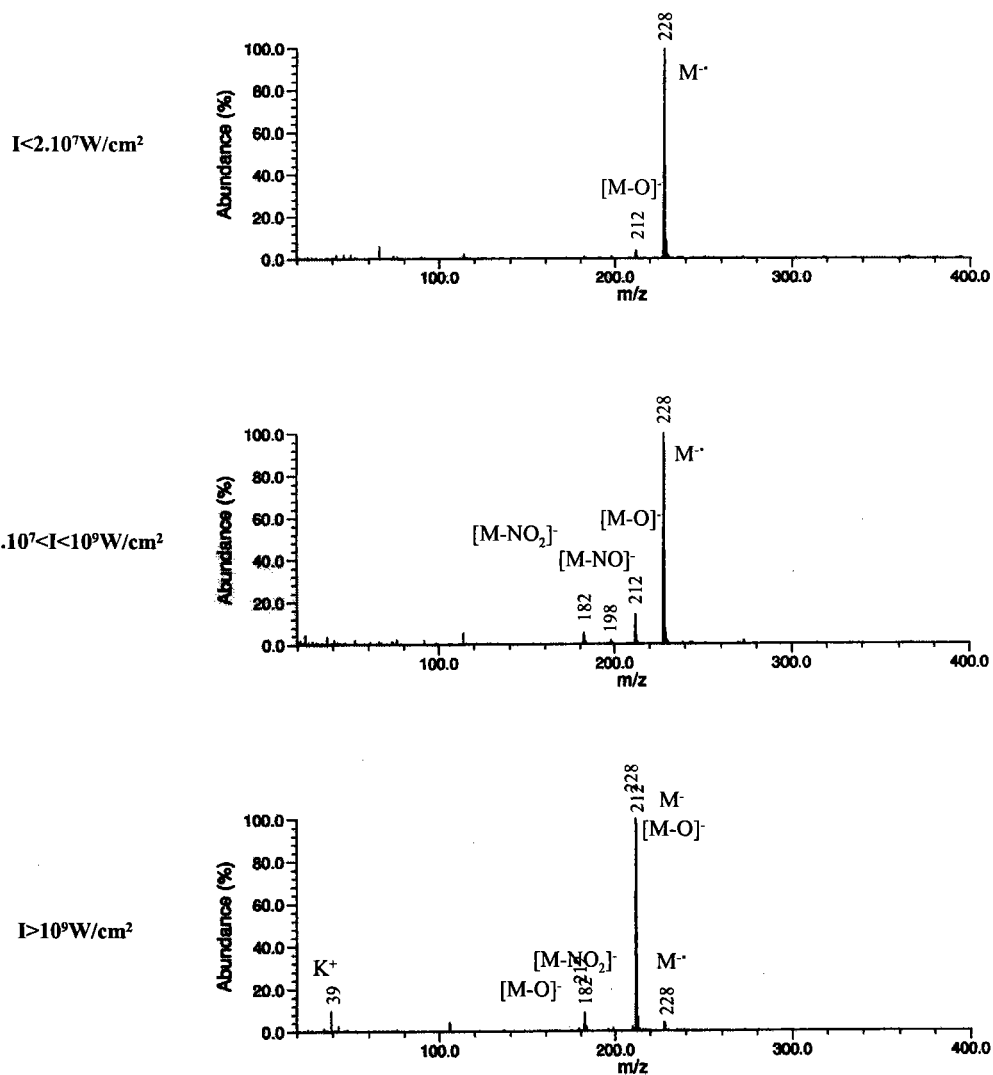


Figure 8 : Spectre FTICRMS de l'acide picrique en mode de détection négatif et en fonction de l'irradiance (193nm)

### III.C.2.2-Spectre en mode négatif du o-Chloranil

Les spectres du o-Chloranil présentent de nombreux pics dus à la présence des amas isotopiques (Figure 9). Les analyses doivent alors être effectuées à plus grande vitesse de balayage pour pouvoir obtenir une meilleure résolution. De ce fait, on perd alors de l'information sur les basses masses.

A faible irradiance, on observe les amas isotopiques  $M^-$  et  $[M-CO]^-$  dus à la présence des quatre atomes de chlore.

La zone intermédiaire révèle toujours des réarrangements avec l'apparition d'un amas important au niveau des hautes masses.

A forte irradiance, les pics de hautes masses ont disparu et c'est le pic  $[M-CO]^-$  qui devient majoritaire.

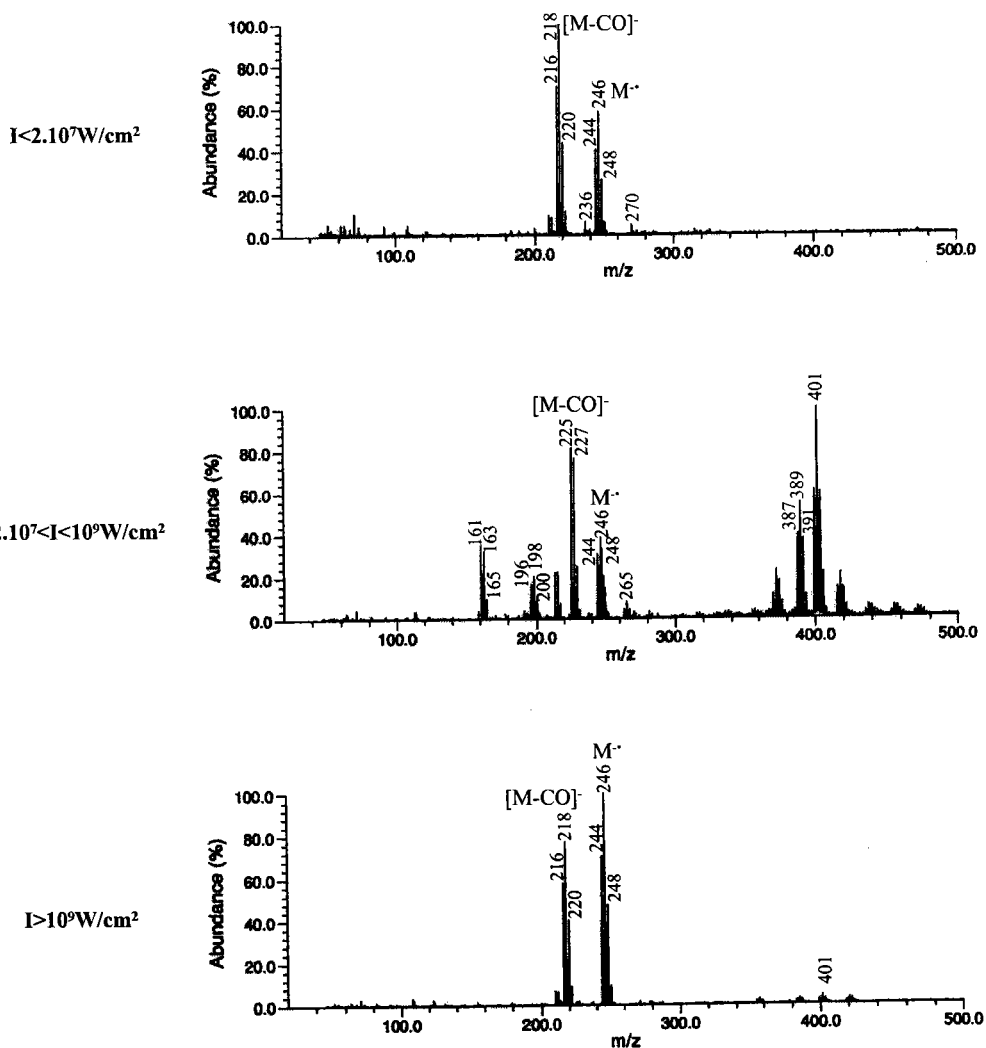


Figure 9 : Spectre FTICRMS du o-Chloranil en mode de détection négatif et en fonction de l'irradiance (193nm)

### III.C.2.3-Spectre en mode négatif de la TNF et de la TétraNF

Les spectres de masse obtenus pour la 2,4,6-trinitro-9-fluorénone et pour la 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone sont sensiblement identiques au niveau des mécanismes de fragmentation.(Figure 10a, 10b).

A très faible énergie ( $10^7 \text{ W/cm}^2$ ), le pic parent est majoritaire. On observe la seule perte des fragments O  $[M-16]^-$  et NO  $[M-30]^-$  pour la TNF et NO  $[M-30]^-$ ,  $\text{NO}_2$   $[M-46]^-$  et  $(\text{NO}-\text{NO}_2)$   $[M-76]^-$  en ce qui concerne la TétraNF.



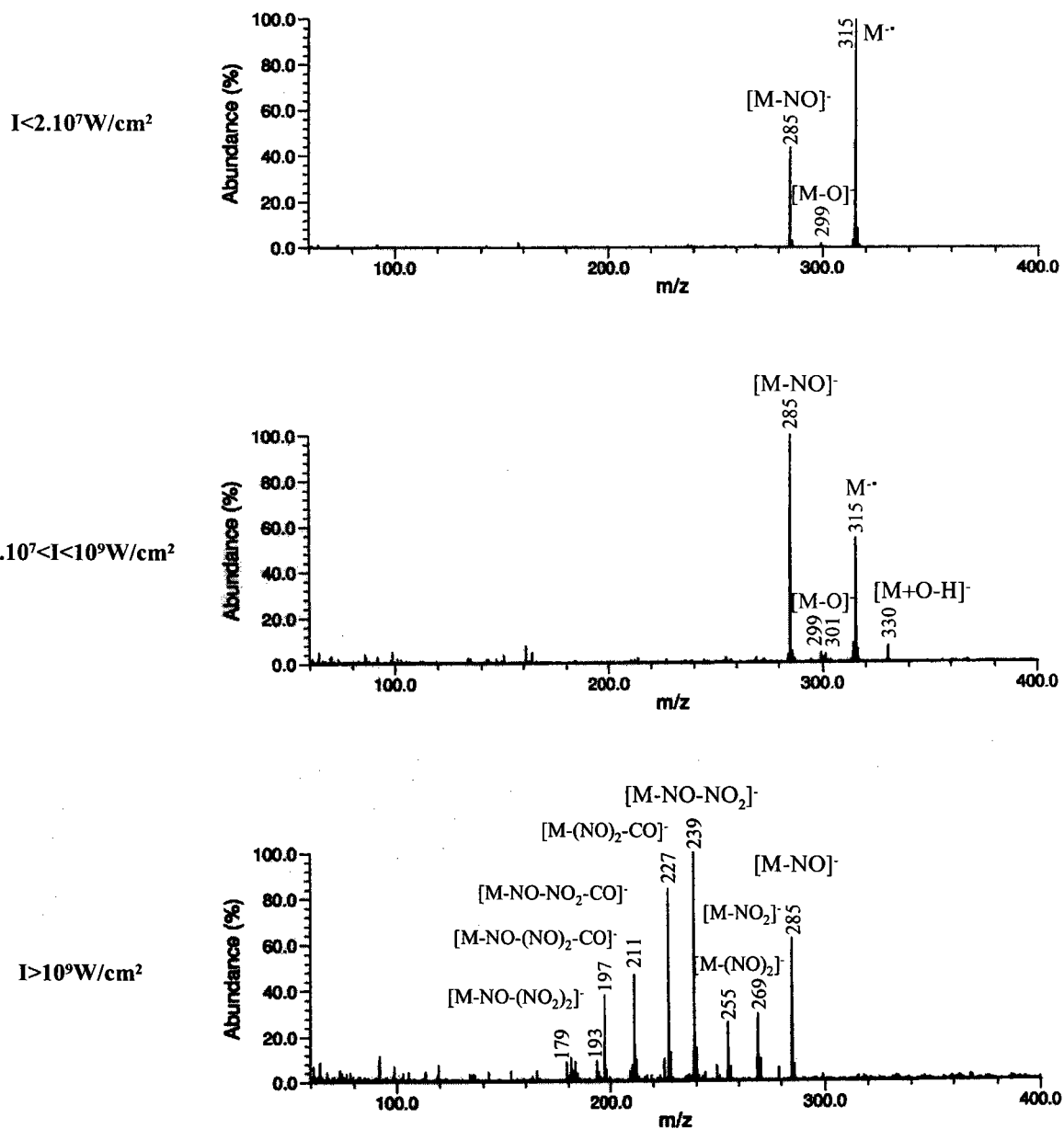


Figure 10a : Spectre FTICRMS du 2,4,6-trinitro-9-fluorénone (193nm) en mode de détection négatif et en fonction de l'irradiance

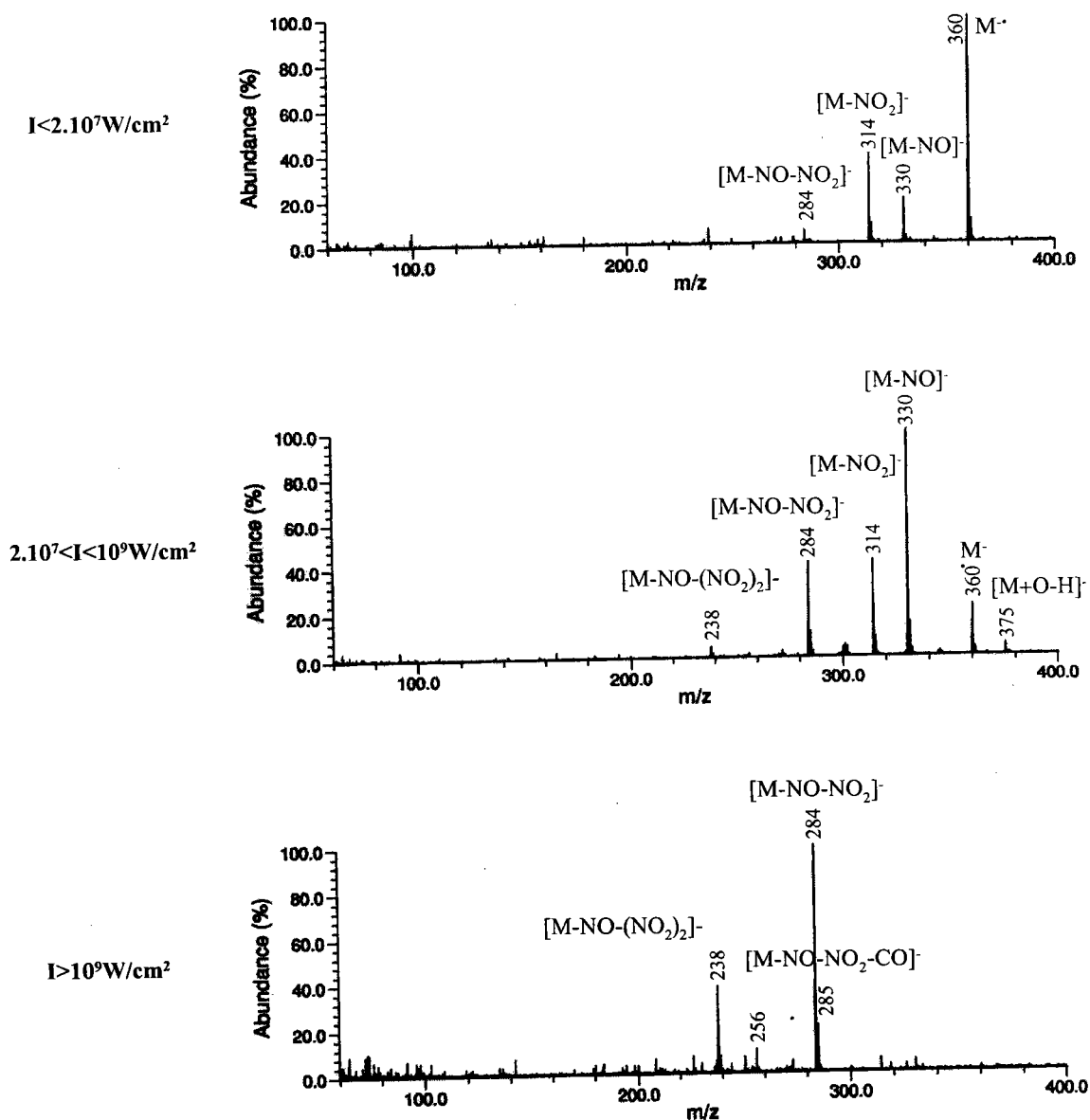


Figure 10b : Spectre FTICRMS du 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone (193nm) en mode de détection négatif et en fonction de l'irradiance

En augmentant progressivement l'irradiance, le pic  $[M-30]^-$  devient majoritaire. La formation d'adduits est favorisée avec l'apparition du pic  $[M+15]^-$ . Ce pic avait déjà été observé par Bezabeh et al. en étudiant la 2-nitro-9-fluorénone par TOF/MS. [Bezabeh, 1997]. Ils concluent à la présence du pic  $[M+O]^-$  mais la résolution de leur appareil ne leur a pas permis, semble-t-il, d'effectuer une attribution correcte. Nous observons, en effet, plutôt la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome oxygène  $[M+O-H]^-$ . Par ailleurs, on commence à observer la perte du groupement CO caractéristique des nitroaromatiques oxygénés contenant un pont carbonyle entre les cycles aromatiques.

A forte irradiance, l'énergie déposée est tellement intense que la fragmentation des pics est plus prononcée et de nombreux petits fragments nitrés sont observés :  $\text{CN}^-$  (26),  $\text{NO}_2^-$  (46),  $\text{CNO}^-$  (30),  $\text{C}_3\text{N}^-$  (50),  $\text{C}_3\text{NO}^-$  (66),  $\text{C}_5\text{N}^-$  (74).

### III.C.2.4-Influence de la longueur d'onde du laser

La Figure 11 présente les spectres de la 2,4,6-trinitro-9-fluorénone à trois longueurs d'onde différentes 355nm (3,49eV), 248nm (5,00eV) et 193nm (6,42eV). On remarque que les réarrangements de la TNF, observés précédemment dans le domaine d'irradiance [ $2.10^7$ - $10^9\text{W/cm}^2$ ], sont beaucoup plus favorisés à plus forte longueur d'onde. En effet, à 355nm, ces pics sont majoritaires puis ils diminuent progressivement en fonction de la longueur d'onde permettant ainsi de retrouver l'information sur les pics moléculaires.

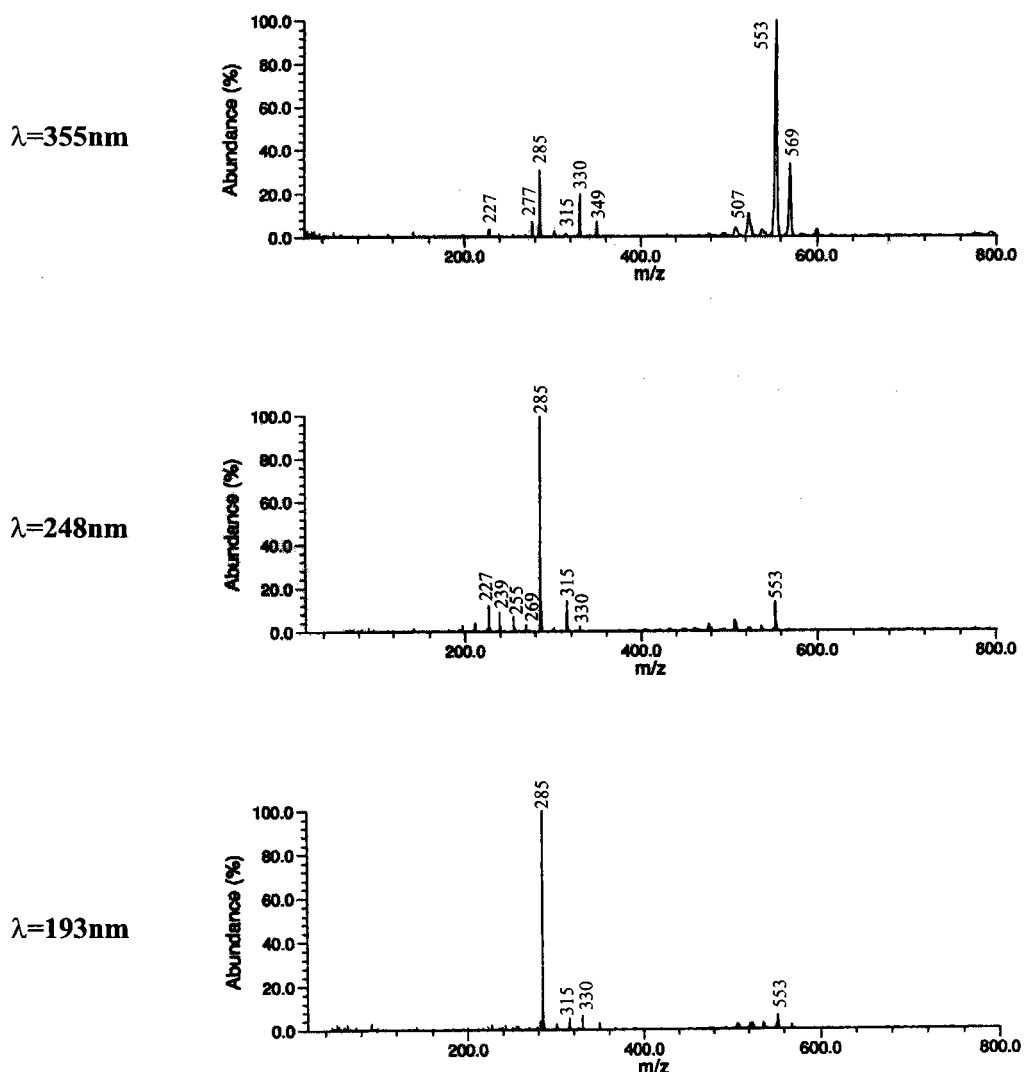


Figure 11 : Comparaison de la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone en mode de détection négatif et à trois longueurs d'onde ( $\lambda=355\text{nm}$ ,  $\lambda=248\text{nm}$ ,  $\lambda=193\text{nm}$ ) [ $2.10^7$ - $10^9\text{W/cm}^2$ ]

Les analyses précédentes révèlent que les accepteurs ne présentent pas d'empreinte caractéristique en mode positif, ils ne risquent donc pas de perturber l'analyse. Par contre, en mode de détection négatif, le o-Chloranil semble déjà ne pas être un bon candidat car la présence trop importante des amas isotopiques complique énormément l'interprétation de l'analyse.

Par ailleurs, nous observons que les caractéristiques du laser sont très importantes (longueur d'onde, irradiance). Ces paramètres devront donc être optimisés pour obtenir des spectres de masse avec une bonne sensibilité et peu de fragments pour éviter les interférences spectrales lors de l'analyse de mélanges.

### *III.D-Analyse des complexes à transfert de charge par FTICRMS*

#### **III.D.1-Mode de détection négatif**

En mode de détection négatif, on retrouve des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas de l'analyse des accepteurs d'électrons seuls. Cependant la présence ou l'absence du complexant influence le niveau de sensibilité et la présence de nombreux réarrangements.

Les deux spectres suivants (Figure 12) représentent l'empreinte de la 2,4,6-trinitro-9-fluorénone en mode de détection négatif sous forme non complexée puis sous forme de complexe à transfert de charge avec un mélange d'hydrocarbures aromatiques (EPA 609).

Le premier spectre présente de nombreux réarrangements et une intensité absolue du pic majoritaire  $[M-NO]^-$  égale à 600, alors que le second spectre présente des pics de hautes masses en plus faible intensité et une intensité absolue du pic majoritaire égale à 2200.

Par ailleurs, on ne détecte pas les pics moléculaires  $M^+$  (aux différentes masses 128, 178, 228, 252, 276 et 278Th) ou des fragments négatifs significatifs de la présence des seize HAP.

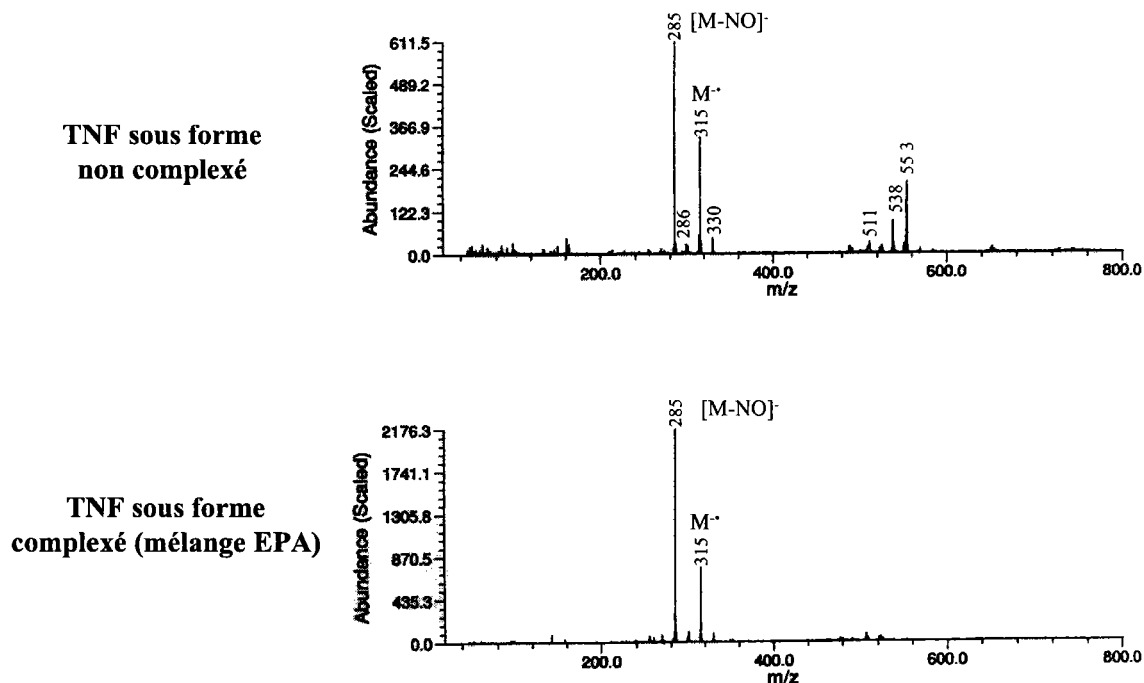


Figure 12 : Spectre FTICRMS en mode négatif de la 2,4,7-trinitro-9-fluorone en présence ou en l'absence des donneurs d'électrons à 193nm [ $2.10^7-10^9 W/cm^2$ ]

La présence du donneur d'électrons a pour effet d'augmenter le rendement d'ionisation négatif des accepteurs et de diminuer des réarrangements à plus hautes masses entre les fragments de l'accepteur dans la gamme d'irradiance [ $2.10^7-10^9 W/cm^2$ ].

L'explication provient du fait que dans le cas de l'analyse de l'accepteur seul, toute l'énergie apportée sert à ioniser puis à former les pics adduits, alors que dans le cas de l'étude du complexe, une partie de l'énergie est utilisée pour dissocier le complexe ( $\approx 2$  à  $3eV$ ) et n'est donc plus disponible pour former des pics de réarrangements.

### III.D.2-Mode de détection positif

#### III.D.2.1-Longueur d'onde du laser

Les trois longueurs d'onde utilisées sont présentées dans le Tableau II suivant :

	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)
Laser excimère	193	6.42
	248	5.00
Laser à colorant	355	3.49

Tableau II : Energie des lasers utilisés

Les processus d'ablation/ionisation laser sont très dépendants de la longueur d'onde propre du laser. En effet, nous savons que dans le domaine des longueurs d'onde ultraviolette, les phénomènes sont plutôt de nature photochimique alors que dans le domaine des longueurs d'onde infrarouge, les phénomènes sont plutôt de type thermique (absorption multiphotonique). D'autre part, ces processus sont très dépendants du coefficient linéaire d'absorption des composés. Ce facteur peut être relié à l'absorption de la cible. Il est donc important de connaître les pics d'absorption des donneurs et des accepteurs pour déterminer la longueur d'onde du laser permettant de trouver un bon compromis entre ablation et ionisation laser.

### *a-Spectre UV/Visible du Pyrène et du Benzo[ghi]fluoranthène*

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques absorbent préférentiellement dans le domaine de l'ultraviolet. Le pyrène et le benzo[ghi]fluoranthène possèdent des bandes d'absorption dans le domaine de longueur d'onde allant de <200 à 400nm. Plus le nombre de cycles aromatiques augmentent, plus la première bande d'absorption est décalée vers le visible.(Figure 13)

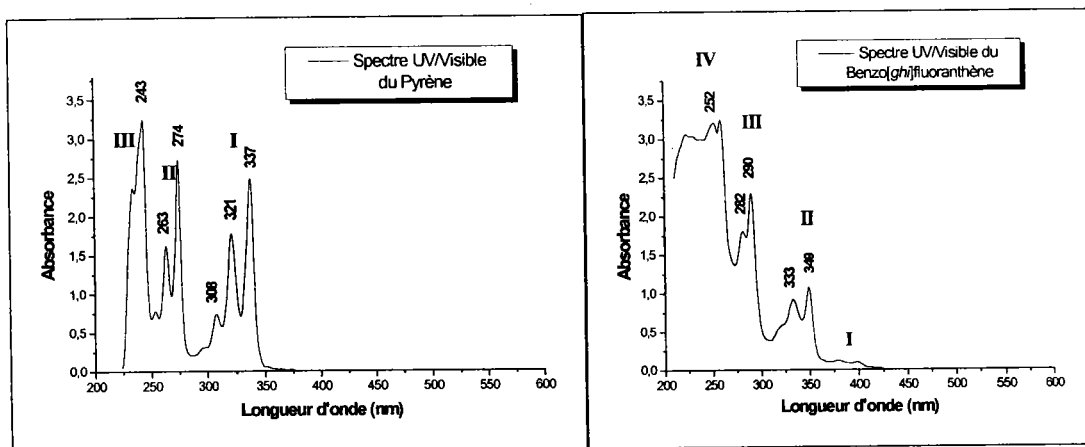


Figure 13 : Spectres UV/Visible du Pyrène et du Benzo[ghi]fluoranthène en phase liquide

### *b-Spectre UV/Visible des accepteurs d'électrons*

Les accepteurs d'électrons absorbent eux préférentiellement dans un domaine de longueur d'onde plus étendu [230-600nm]. (Figure 14)

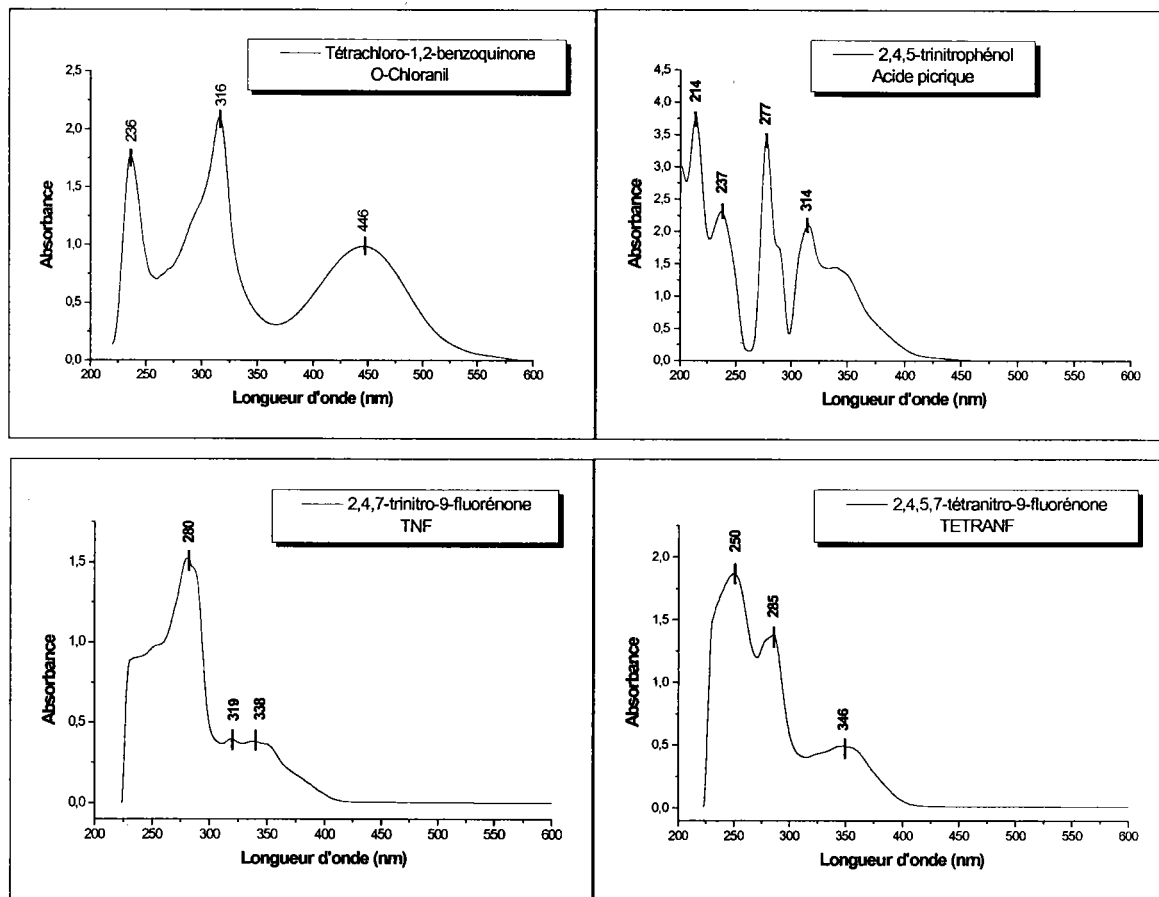


Figure 14 : Spectres UV/Visible des quatre accepteurs d'électrons ( $c \sim 5.10^{-4}M$ )

Les solutions ayant été effectuées dans les mêmes conditions de concentration et de température, on peut comparer les coefficients d'absorption molaires des quatre accepteurs à la longueur d'onde 355nm et 248nm (à 193nm, les coefficients d'absorption mesurés sont entachés d'erreurs car la limite de fonctionnement de notre spectrophotomètre UV/Visible est située à 210nm) : (Tableau III)

	Accepteurs	248nm	355nm
Valeurs des coefficients d'absorption molaire $\epsilon$	Tétrachloro-1,2-benzoquinone	1980	7100
	2,4,7-trinitro-9-fluorénone	1936	688
	2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone	2902	753
	2,4,6-trinitrophénol	3048	2410

Tableau III : Coefficients d'absorption molaires  $\epsilon$  des accepteurs aux différentes longueurs d'ondes utilisées

C'est l'acide picrique qui présente la plus forte absorption à la longueur d'onde de 248nm et le tétrachloro-1,2-benzoquinone à la longueur d'onde de 355nm.

*c-Spectre UV/Visible des complexes*

Au niveau du complexe, on se base essentiellement sur les spectres UV/Visible obtenus en phase liquide. Nous avons vu précédemment que les bandes d'absorption n'étaient pas modifiées par la formation du complexe. On observe la superposition des bandes d'absorption du donneur et de l'accepteur dans le domaine de l'ultraviolet, et la présence d'une nouvelle bande de transfert de charge dans le domaine du visible (cf. Chapitre I).

Si l'on trace la courbe d'absorbance du complexe Pyrène-TNF en phase solide, on retrouve la zone d'absorption due essentiellement au complexe et celle due à l'absorption du Pyrène et de la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone. (Figure 15)

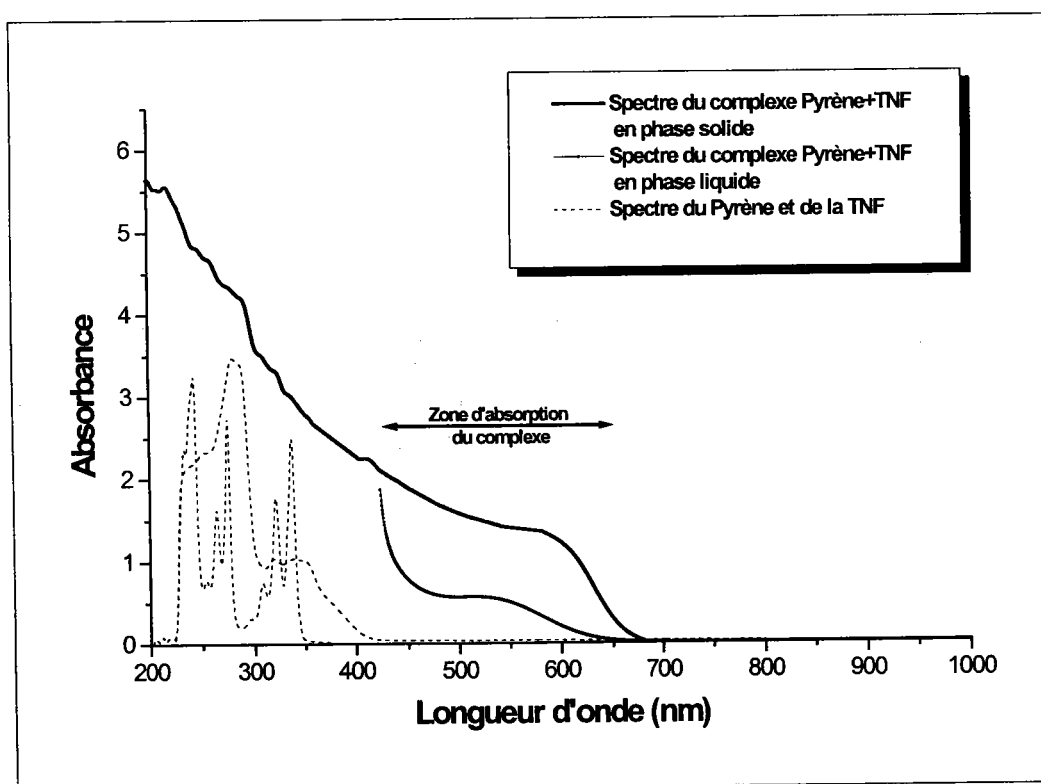


Figure 15 : Spectre UV/Visible du complexe Pyrène-TNF en phase solide et en phase liquide

*d-Spectre FTICRMS du complexe Pyrène-TNF et Benzo[ghi]fluoranthène-TNF aux trois longueurs d'ondes*

Nous avons testé les différents complexes HAP-TNF à différentes longueurs d'onde. Les spectres suivants illustrent les résultats obtenus pour le complexe Benzo[ghi]-fluoranthène-TNF, à 355nm, 248nm et 193nm (Figure 16). Les réarrangements et les adduits sont beaucoup plus importants lorsqu'on utilise de grandes longueurs d'onde. Le faible quantum d'énergie favorise le processus d'absorption multiphotonique ce qui implique une plus



grande densité de photons. De ce fait, le taux d'ablation de matière est plus grand, et les processus thermiques sont favorisés. Ceci induit un taux de collisions beaucoup plus élevé avec logiquement la formation d'adduits en phase gazeuse.

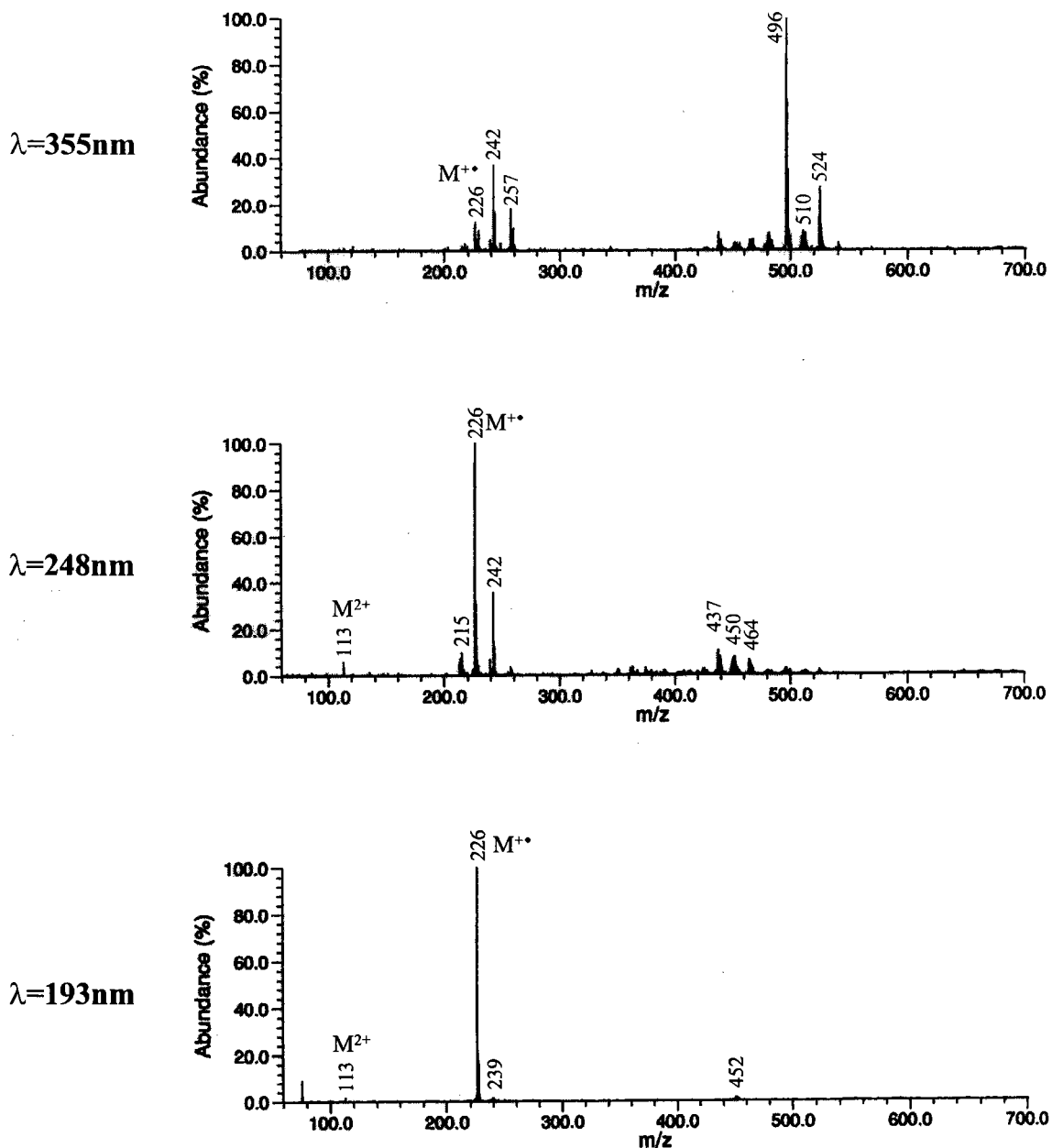


Figure 16 : Spectre FTICRMS du Benzo[ghi]fluoranthène-TNF aux trois longueurs d'onde 193, 248 et 355nm [ $5.10^7\text{W/cm}^2$ ]

Nous allons donc par la suite adopter la longueur d'onde de 193nm qui semble la plus favorable pour obtenir une meilleure sensibilité et le moins de pics adduits possibles.

### III.D.2.2-Irradiance

Au niveau des processus d'ablation/ionisation en fonction de l'irradiance sur l'échantillon, on retrouve les trois domaines d'irradiance définis au Chapitre II. L'exemple est détaillé sur le complexe benzo[*a*]pyrène-TNF

#### *a-Faible irradiance ( $<2.10^7 W/cm^2$ )*

A très faible irradiance, on se trouve au seuil de la désorption laser. Le processus d'ionisation résulte d'un processus biphotonique, par conséquent l'énergie mise en jeu est de 12,82eV ( $\lambda=193\text{nm}$ ). Une partie de cette énergie sert ainsi à la décomposition du complexe ( $\approx 2-3\text{eV}$ ) et l'autre partie contribue largement à ioniser le benzo[*a*]pyrène ( $E_I=7,12\text{eV}$ ). De ce fait, on n'observe aucune fragmentation, ni réarrangement. Seul le pic moléculaire  $M^+=252\text{Th}$  et l'ion relatif au carbone 13  $M^+=253\text{Th}$  sont présents ainsi que le pic doublement chargé  $M^{2+}=126\text{Th}$ . (Figure 17)

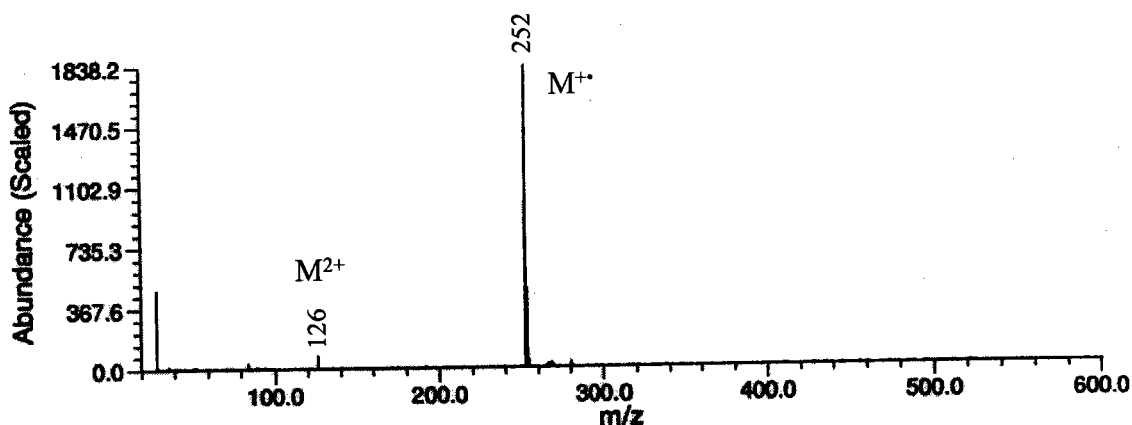


Figure 17 : Spectre FTICRMS du complexe Benzo[*a*]pyrène-TNF à 193nm et à faible irradiance ( $<5.10^7 W/cm^2$ )

#### *b-Zone intermédiaire ( $2.10^7 W/cm^2-1.10^9 W/cm^2$ )*

Lorsqu'on augmente progressivement l'irradiance, le pic moléculaire est toujours présent mais à cela s'ajoutent des adduits provenant de la substitution d'un hydrogène par l'oxygène  $[M+O-H]^+=267\text{Th}$  puis la perte du groupement CO  $[M+O-H-CO]^+=239\text{Th}$ . On retrouve la zone caractéristique de hautes masses [350-550Th] mais en intensité beaucoup plus faible que pour la longueur d'onde  $\lambda=355\text{nm}$ . (Figure 18)

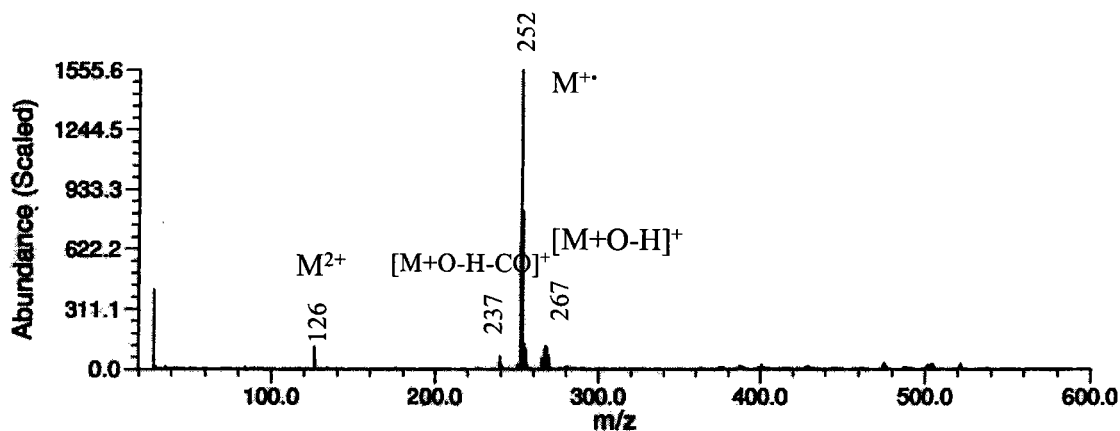


Figure 18 : Spectre FTICRMS du complexe Benzo[a]pyrène-TNF à 193nm à irradiance moyenne ( $2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>- $1.10^9$  W/cm<sup>2</sup>)

*c-Forte irradiance ( $>10^9$  W/cm<sup>2</sup>)*

A forte irradiance, on obtient essentiellement des espèces élémentaires (ions caractéristiques du porte-échantillon (Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>) ainsi que des agrégats de basses masses qui proviennent de la décomposition des pics précédents de hautes masses (Figure 19). La densité de photons est en effet beaucoup plus importante dans ce régime et l'on observe la création d'un plasma chaud. Par effet thermique de "couronne" autour du plasma, la désorption et la réionisation de l'ion moléculaire s'effectue.

Pour augmenter l'intensité du pic moléculaire, on peut procéder à l'éjection des basses masses mais on perd tout de même en sensibilité (cf. les intensités absolues sur le spectre). Cette irradiance ne semble donc pas adaptée pour étudier les mélanges.

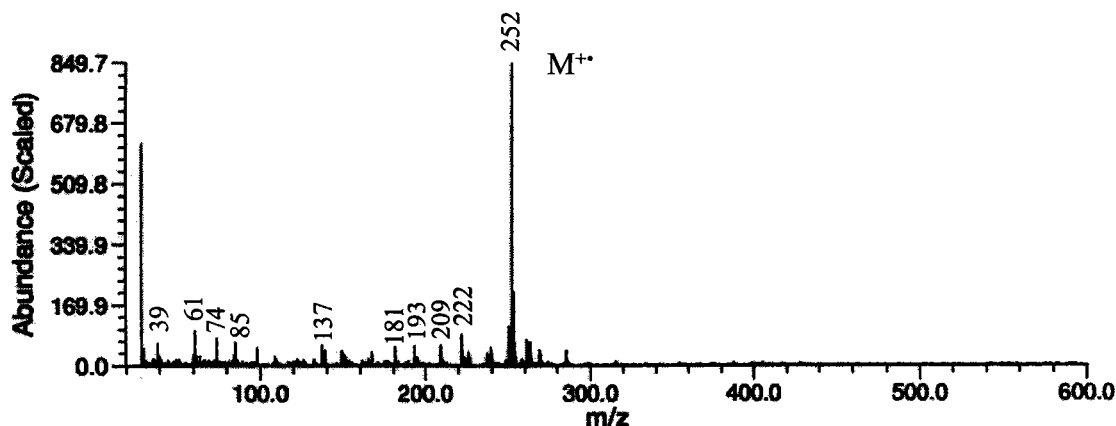


Figure 19 : Spectre FTICRMS du complexe Benzo[a]pyrène-TNF à 193nm à forte irradiance ( $>10^9$  W/cm<sup>2</sup>)

On s'aperçoit que l'irradiance optimale pour analyser des mélanges complexes consiste à se placer près du seuil de désorption laser ( $I < 2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ ) car elle permet d'obtenir une empreinte caractéristique avec la seule présence de l'ion moléculaire. Ces conditions d'ionisation se rapprochent alors des conditions d'ionisation douce (ionisation chimique ou ionisation par impact électronique en utilisant de faibles voltages 10-15eV)

### III.D.2.3-Classement des HAP

Lorsqu'on procède à l'analyse des HAP, on peut effectuer une classification des composés en deux grandes catégories:

- ◆ La première catégorie regroupe les hydrocarbures aromatiques polycondensés que l'on peut qualifier d'HAP parents tels que le pyrène, le benzo[a]pyrène etc. Le pic majoritaire correspond toujours à l'ion moléculaire  $M^+$ .
- ◆ La seconde catégorie regroupe l'ensemble des HAP substitués soit par des groupements méthyles (9,10-diméthylanthracène), des groupements carbonyles (9-fluorénone) ou des groupements  $\text{CH}_2$  (fluorène). Le pic majoritaire ne correspond plus cette fois au pic moléculaire dans la zone d'irradiance [ $10^7$ - $10^9 \text{ W/cm}^2$ ], mais au pic  $[M-H]^+$ . On peut donc facilement reconnaître la présence de ces composés en effectuant un spectre de masse à une irradiance de l'ordre de [ $2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ ] et un spectre à une irradiance de l'ordre de [ $8 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ ]. Le pic majoritaire passe alors de la valeur  $[M-1]$  à la valeur  $M$ .

A l'intérieur de chacun de ces deux groupes, on peut encore diviser les composés en fonction des maxima d'intensités de pics :

- ◆ Dans le cas des composés possédant de fortes pressions de vapeur (Naphtalène, Acénaphthène, Fluorène, Fluoranthène et Dibenzothiophène), on obtient le maximum d'intensité à forte irradiance. Ceci s'explique par le fait que les composés doivent s'évaporer lentement au sein de la cellule. Après un impact laser, on détecte non seulement les ions éjectés mais aussi les ions provenant de la collision avec le nuage d'HAP environnant créé : on effectue, en fait, une ionisation des composés en phase gazeuse. C'est surtout le cas du naphtalène qui présente une différence de pression très importante avec celle de la cellule ( $P_{\text{naphtalène}}=10\text{Pa}$ ,  $P_{\text{cellule}}=10^{-6}\text{Pa}$ ). Et dans ce cas, la formation du complexe ne réussit qu'à ralentir la sublimation du composé. Ensuite, lorsque l'irradiance diminue, on perd progressivement le signal (jusqu'à même une totale disparition dans le cas du naphtalène).

### Chapitre III: Etude des HAP et des composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS

- ◆ Le second groupe réunit en majorité les composés de faible énergie d'ionisation. On obtient donc le maximum d'intensité lorsque l'on se trouve au seuil d'ionisation [ $2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]. C'est le cas par exemple pour l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène.
- ◆ Le troisième groupe comprend les composés intermédiaires entre les deux précédents. Cela concerne surtout le phénanthrène, l'anthracène, le 9-fluorénone et le 9,10-dihydroanthracène. Les maxima d'intensité sont obtenus pour une irradiance de l'ordre de  $5.10^7$  W/cm<sup>2</sup>.

Le Tableau IV indique la classification obtenue pour les vingt trois HAP et isologues étudiés.

	Ablation laser ( $>10^9$ W/cm <sup>2</sup> )	Zone Intermédiaire ( $2.10^7$ W/cm <sup>2</sup> - $1.10^9$ W/cm <sup>2</sup> )	Seuil de désorption ( $<2.10^7$ W/cm <sup>2</sup> )
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Naphtalène Fluoranthène	Phénanthrène Anthracène	Pyrène Triphénylène Indéno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène Benzo[ <i>a</i> ]pyrène <b>Pérylène</b> <b>Chrysène</b> <b>Benzo[ghi]fluoranthène</b>
Hydrocarbures aromatiques Substitués ou partiellement Hydrogénés	Fluorène Acénaphthène Dibenzothiophène	9,10-Dihydroanthracène 9-Fluorénone	<b>11H-Benzo[<i>a</i>]fluorène</b> <b>11H-Benzo[<i>b</i>]fluorène</b> <b>4H-Cyclopenta[<i>def</i>]phénanthrène</b> 9,10-Diméthylanthracène 4-MéthylDBT 4,6-DiméthylDBT C3-TriméthylDBT

Tableau IV : Classification des HAP en fonction des substituants et en fonction des maxima d'intensité obtenus

#### III.D.2.4-Mécanismes d'ablation/ionisation laser des complexes HAP-accepteur d'électrons

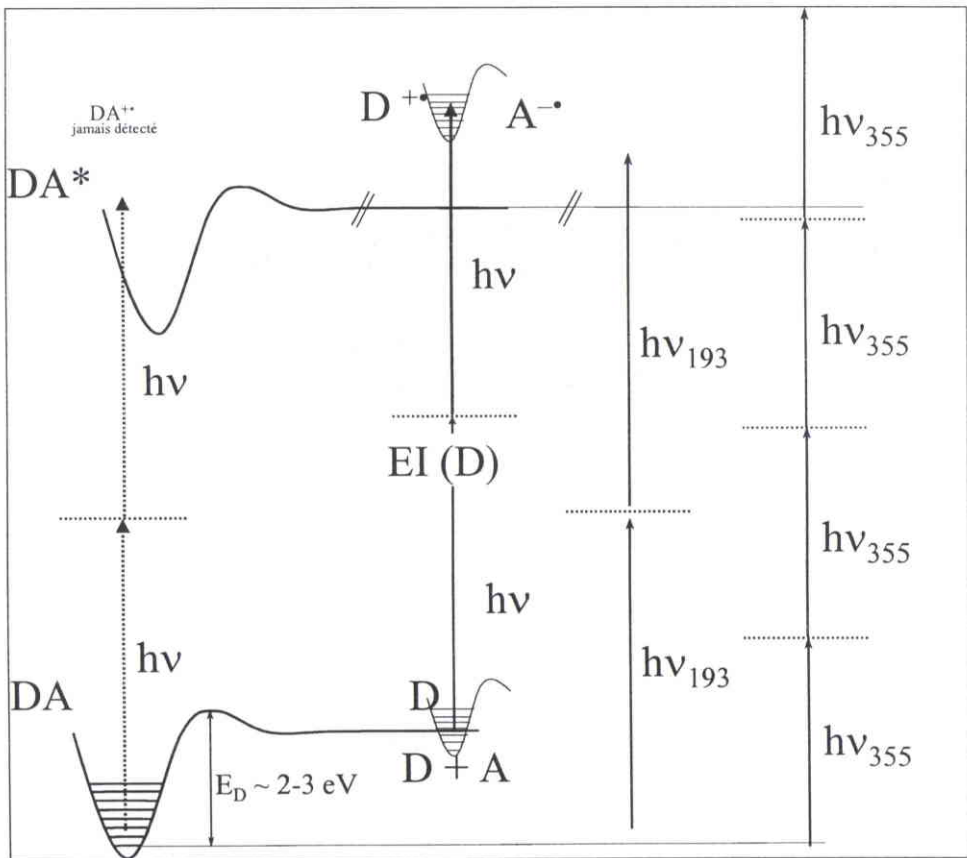
Les énergies des "liaisons" intermoléculaires entre l'accepteur et le donneur d'électrons sont très faibles (de l'ordre de 1,6 à 3eV) (Chapitre I). L'ablation/ionisation laser des complexes produit en mode positif la seule empreinte spectrale du donneur d'électrons et en mode de détection négatif, l'empreinte caractéristique de l'accepteur d'électrons

(Chapitre III). Les résultats précédents indiquent alors 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.

La Figure 20 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.



**Figure 20 : Spectre récapitulatif des processus possibles d'ablation/ionisation du complexe (D donneur, A accepteur)**

### *III.E-Etudes des mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et des mélanges d'HAP soufrés*

Les complexes à transfert de charge d'hydrocarbures aromatiques polycycliques permettent donc d'obtenir une bonne réponse qualitative par spectrométrie de masse à transformée de Fourier. La présence du complexant ne perturbe pas l'analyse, mais au contraire permet d'augmenter le niveau de sensibilité. D'autre part, la longueur d'onde 193nm et l'utilisation d'une irradiance proche du seuil de désorption [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>] sont les conditions optimales permettant de diminuer les phénomènes de fragmentation et/ou de recombinaisons et donc d'étudier les mélanges.

#### **III.E.1-Mélanges d'hydrocarbures aromatiques (EPA 610)**

Nous avons donc poursuivi les tests sur un mélange d'hydrocarbures aromatiques certifié (mélange D'HAP EPA 610, Supelco, Bellefonte, Pa). Ce mélange regroupe 16 HAP solubilisés dans une solution de méthanol : dichlorométhane (1:1) et en concentration variable (de 100 à 2000µg/ml).

Le mélange a été utilisé avec les quatre accepteurs définis précédemment pour permettre de déterminer le meilleur agent complexant. Le Tableau V rassemble les intensités relatives obtenues pour chaque pic du mélange HAP-Accepteurs à 193nm et à faible irradiance [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]. L'acquisition des spectres en mode de détection standard ne permet pas de différencier les différents HAP isomères. On retrouve alors les groupes d'isomères aux différentes masses 276, 252, 228 et 202Th.

Pour l'ensemble des quatre accepteurs, les intensités relatives maximales sont obtenues généralement pour les pics correspondants aux composés de haut poids moléculaire et possédant de faibles énergies d'ionisation tels que le benzo[ghi]pérylène (276Th-7,12eV) ou le benzo[a]pyrène (252Th-7,17eV).

L'ionisation des composés est très dépendante du choix des accepteurs d'électrons puisque l'on constate qu'en utilisant la TNF, tous les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont détectés (bien que le naphthalène et le fluorène soient proches de la limite de détection). Alors que pour la 2,4,5,7-tétrinitro-9-fluorénone, on perd nettement en sensibilité (exemple du chrysène et du benz[a]anthracène où l'on passe d'une intensité relative de 64%



### Chapitre III: Etude des HAP et des composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS

à environ 18%). Les HAP de faibles masses et les composés très volatils comme le naphthalène, le fluorène, l'acénaphthylène sont plus difficilement identifiables.

Pour ce qui est de l'acide picrique, la détection est encore plus difficile puisqu'on ne détecte que la moitié des pics. Pour le o-Chloranil, quatre pics sont détectés et le pic 202 correspondant à la détection du Pyrène et du Fluoranthène se situe dans la limite de détection (0.8%).

Intensité relative %		Concentration (µg/ml)	2,4,7-trinitro-9-fluorénone	2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone	2,4,6-trinitro phénol (Acide picrique)	Tétrachloro-1,2-benzoquinone (o-Chloranil)
Dibenz[a,h]anthracène	278	200	33,5	12	16,9	23,6
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	276	100	100	100	100	100
Benzo[ghi]pérylène		200				
Benzo[a]pyrène		100				
Benzo[k]fluoranthène	252	100	93,8	86	77,1	53,7
Benzo[b]fluoranthène		200				
Chrysène	228	100	64	17,7	6,6	8,3
Benz[a]anthracène		100				
Pyrène	202	100	41	13	2,9	0,8
Fluoranthène		200				
Anthracène	178	100	15,3	7,6	—	—
Phénanthrène		100				
Fluorène	166	200	2,3	—	—	—
Acénaphthène	154	1000	6,7	7,6	—	—
Acénaphthylène	152	2000	7,4	0,9	—	—
Naphtalène	128	1000	2,1	—	—	—

Tableau V : Intensité relative obtenue pour les différents complexes HAP-accepteurs d'électrons à 193nm [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]

Par conséquent, c'est bien l'accepteur 2,4,7-trinitro-9-fluorénone qui constitue le meilleur accepteur permettant d'ioniser l'ensemble des seize hydrocarbures aromatiques polycycliques.

La Figure 21 présente le spectre obtenu pour les complexes mélange HAP-TNF à 193nm et à une irradiance  $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>.



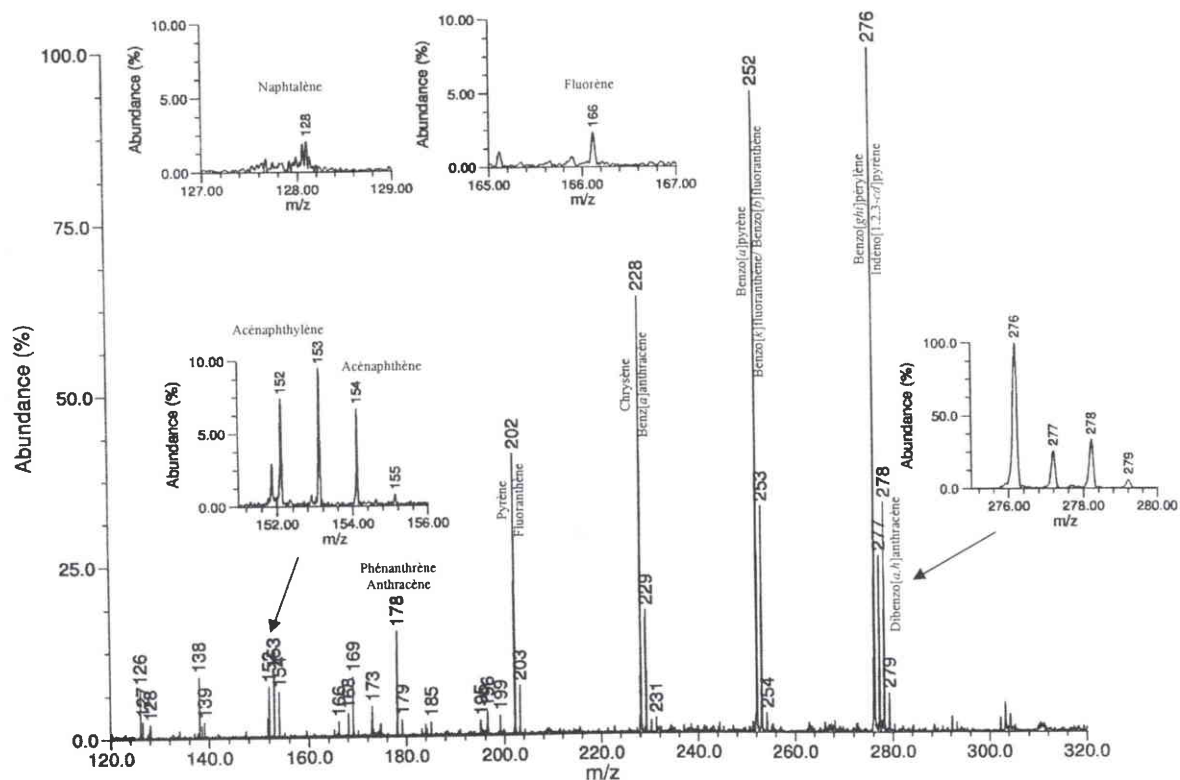


Figure 21 : Spectre FTICRMS du mélange HAP-TNF comprenant seize principaux polluants à 193nm [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]

Par ailleurs, plusieurs conditions expérimentales ont été testées (variation des quantités d'hydrocarbures déposées, variation du nombre de composés, excès important d'accepteur) et on remarque que les spectres de masse sont généralement identiques. Ce sont toujours les pics de plus hautes masses qui sont majoritaires. Il est donc difficile d'établir une relation directe entre les quantités de produits déposés et l'intensité des pics. Les composés de hautes masses possèdent, en fait, des énergies d'ionisation tellement faibles qu'il en résulte d'une part une répartition inégale de l'énergie entre les composés de haut poids et ceux de faibles poids. D'autre part, les ions majoritaires ainsi formés perturbent le signal des composés de plus faibles poids par effet de charge d'espace. Ainsi lorsqu'on procède à l'éjection sélective du pic majoritaire 276 (par excitation SWIFT), c'est le pic 252 qui devient majoritaire. Si on procède à nouveau à l'éjection sélective du pic 276 et 252, c'est le pic 228 qui devient majoritaire et ainsi de suite (Figure 22). Par conséquent la présence de composés possédant une faible énergie d'ionisation modifie l'intensité réelle des composés plus difficilement ionisés. Le Tableau VI rassemble les intensités absolues des différents pics obtenus en fonction de l'éjection successive des différents produits. On constate bien une augmentation de l'intensité des pics de plus basses masses. La perte en

sensibilité est aussi remarquée mais elle est principalement due au phénomène d'excitation qui perturbe le mouvement des ions.

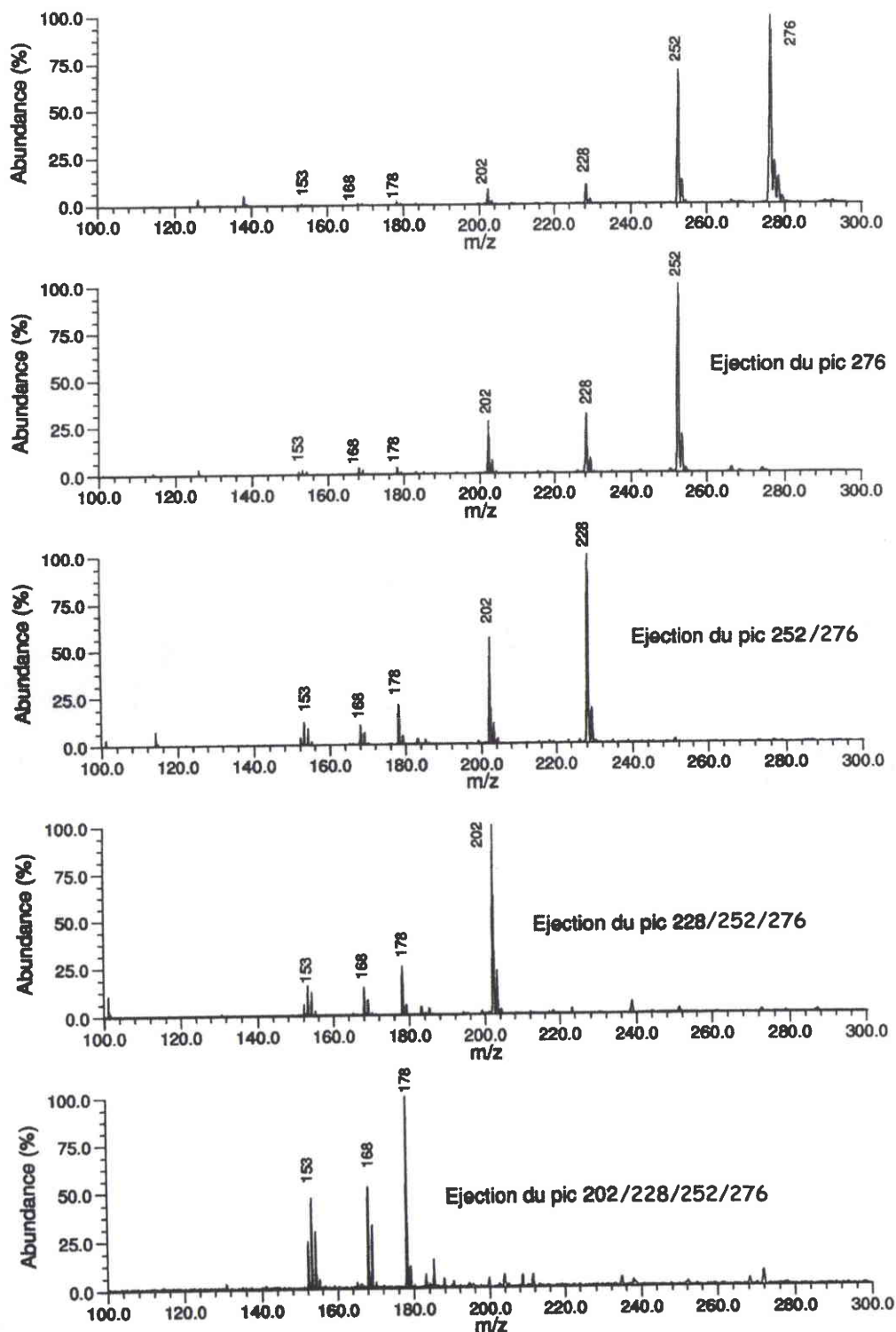


Figure 22 : Ejection sélective des pics 276, 252, 228 et 202

Intensité absolue	Sans éjection	Ejection 276	Ejection 252	Ejection 228	Ejection 202
276	2058				
252	1455	684			
228	204	212	440		
202	161	185	246	242	
178	31	23	90	62	61
154	12	10	38	30	18
154	11	9	17	12	15

Tableau VI : Intensité absolue des différents pics en fonction de l'éjection des pics majoritaires

### III.E.2-Mélange d'HAP soufrés

#### III.E.2.1-Mélange de trois alkyldibenzothiophènes

Un mélange d'alkyldibenzothiophènes (alkylDBT) a été préparé à partir de 1,28mg de 4,6-diméthylDBT, 1,48 mg de 4-méthylDBT et 2,4 mg de DBT dans 1mL de dichlorométhane. Les échantillons ont ensuite été préparés à partir de 10µL de cette solution et 10µL de TNF. Comme précédemment, nous avons obtenu les meilleurs résultats pour le complexe AlkylDBT-TNF avec des intensités relatives de l'ordre de 100% pour le pic 212, 30% pour le pic 198 et 5% pour le pic 184 (Tableau VII). Les résultats obtenus ne nous permettent pas d'établir une relation entre les quantités de composés déposées et l'intensité relative des pics obtenus.

Intensité relative %		2,4,7-trinitro-9-fluorénone	2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone	2,4,6-trinitrophénol	Tétrachloro-1,2-benzoquinone
4,6-diméthyl dibenzothiophène	212	100	100	100	100
4-méthyl dibenzothiophène	198	30	18	6,7	5
Dibenzothiophène	184	5	3,5	—	—

Tableau VII : Intensité relative obtenue pour les différents complexes AlkylDBT-Accepteurs d'électrons à 193nm [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]

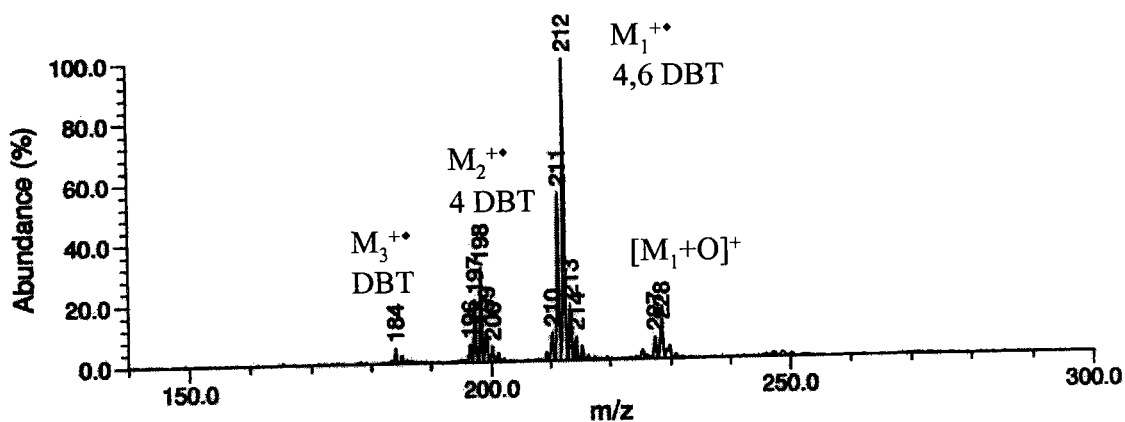


Figure 23 : Spectre FTICRMS du complexe AlkyIDBT-TNF à 193nm [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]

On constate par conséquent que l'ionisation des complexes HAP soufrés-TNF préparés à partir de solutions à 1000ppm en produits soufrés s'effectue avec une bonne sensibilité (Figure 23). Nous avons, par la suite, testé trois autres dépôts de produits soufrés à 10ppm, 1ppm et 100ppb. A 10ppm, on détecte convenablement les pics 212, 198 et 184 avec les mêmes proportions que précédemment (100%-31%-6%). Par contre pour le mélange à 1ppm, les proportions ne sont plus conservées (100%-24%-12%) et à 100ppb, on ne détecte plus que le pic 212. (Figure 24)

Nous pouvons donc dire que dans nos conditions de dépôts, le seuil de détection des trois produits soufrés est de l'ordre de 10ppm.

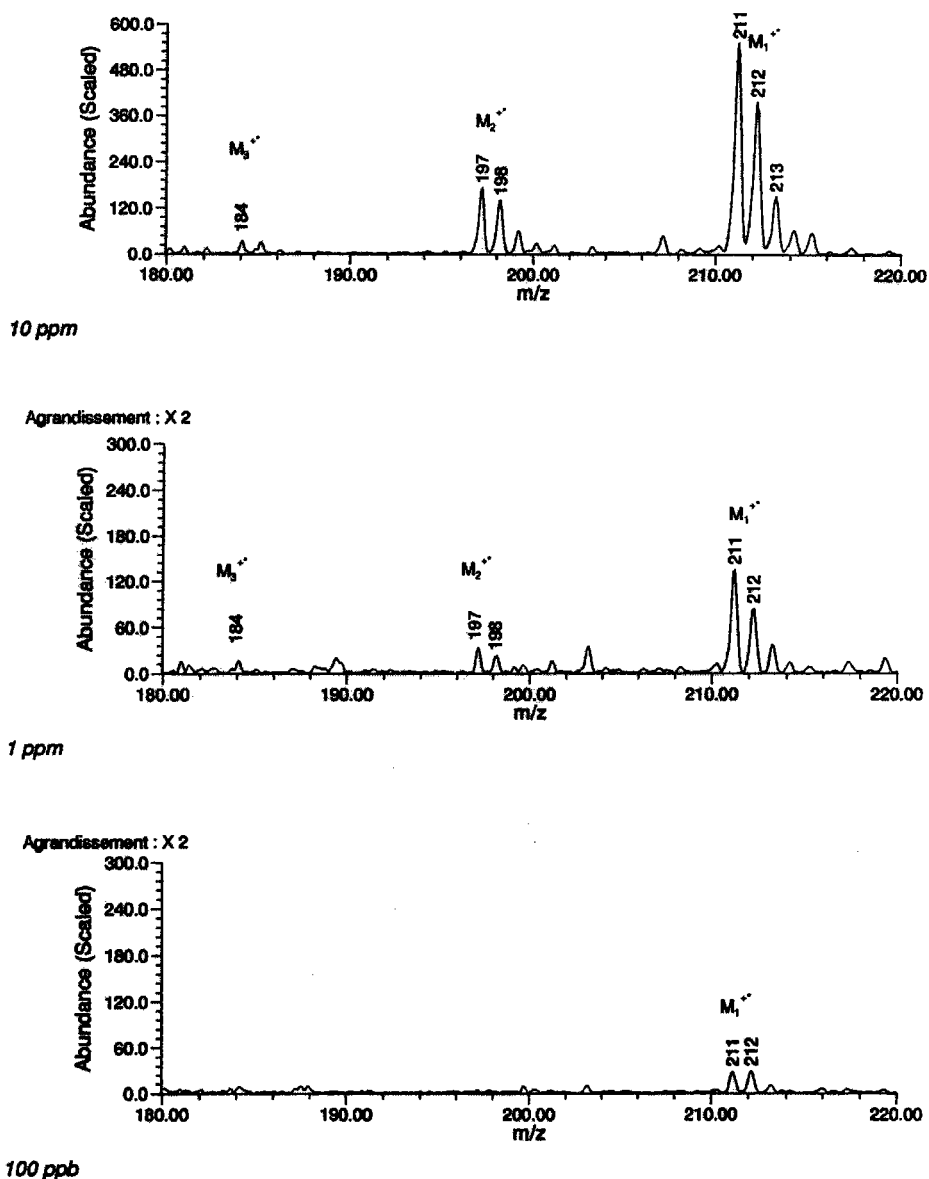


Figure 24 : Spectre FTICRMS du complexe AlkyIDBT-TNF à différentes concentrations [193nm,  $I < 2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]

### III.E.2.2-Mélange des trois alkyldibenzothiophènes et des HAP (EPA 609)

Nous avons ensuite procédé aux mélanges des différents hydrocarbures aromatiques avec les composés soufrés précédents. Nous avons déposé 10 $\mu$ L de la solution standard d'hydrocarbures aromatiques polycycliques avec 10 $\mu$ L de la solution de produits soufrés (1000ppm). Le complexe ainsi formé avec la solution de 2,4,7-trinitro-9-fluorénone a été étudié par FTICRMS. Le spectre suivant a ainsi été obtenu : (Figure 25)

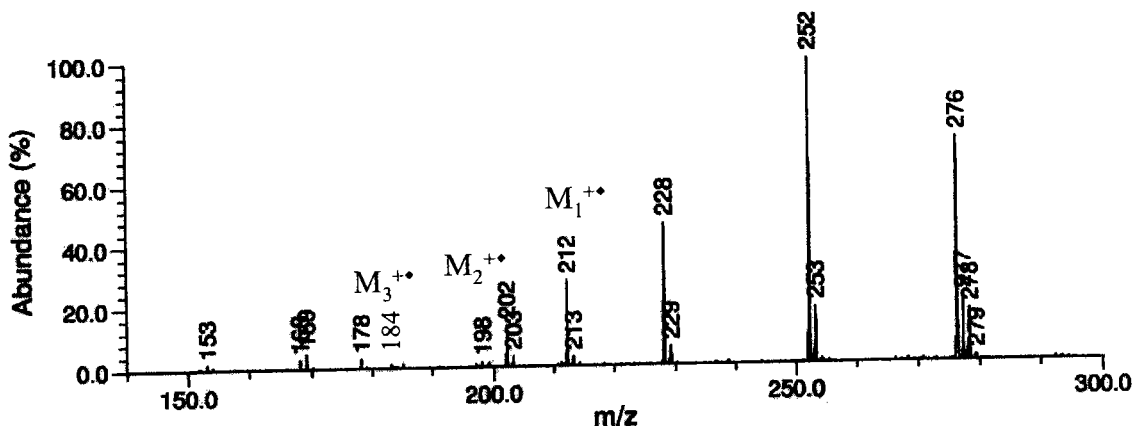


Figure 25 : Spectre FTICRMS du complexe (HAP-AlkyIDBT)-TNF (1000ppm) à 193nm [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]

Dans ce cas, la distribution des pics a légèrement été modifiée, ce n'est plus le pic 276 correspondant au benzo[ghi]pérylène et à l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène qui est majoritaire mais le pic 252. Les intensités relatives des produits soufrés ont de même varié : 100% pour le pic 212, 5% pour le pic 198 et 4,3% pour le pic 184.

Pour retrouver les rapports d'intensité relative des produits soufrés obtenus précédemment, il faut alors doubler les quantités. Le spectre suivant (Figure 26) présente les intensités obtenues à partir d'une solution d'alkyldibenzothiophènes à 3000ppm. Le composé 4,6-diméthylidibenzothiophène apparaît dans ce cas majoritaire.

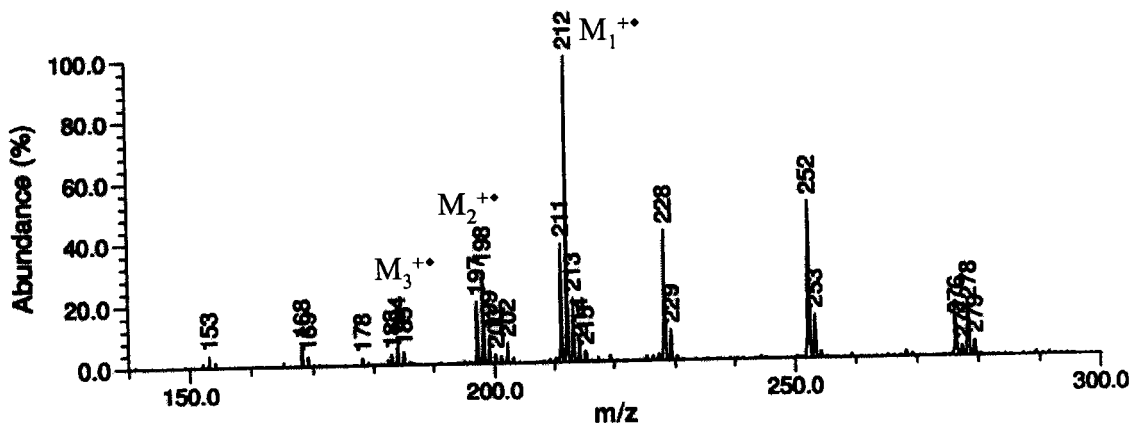


Figure 26 : Spectre FTICRMS du complexe (HAP-AlkyIDBT)-TNF (1500/3000ppm) à 193nm [ $<2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>]

### **III.E.3-Seuil de détection**

D'après les résultats précédents, on s'aperçoit que le seuil de détection est difficile à définir car il dépend de nombreux paramètres :

- ◆ La répartition des complexes en phase solide

Nous avons vu précédemment que si la répartition des complexes s'effectue uniformément, nous perdons beaucoup en sensibilité. Le seuil de détection est donc lié à la concentration de matière par unité de volume. Si on favorise la formation des différentes couches donneur-accepteur, on détecte mieux les espèces.

- ◆ La complexation des composés

Le type d'accepteur choisi, la concentration des accepteurs sont autant de paramètres qui peuvent aussi modifier l'ionisation des composés. On remarque que l'acide picrique et le o-Chloranil ne correspondent pas à de bons complexants.

La géométrie des donneurs d'électrons est aussi un facteur influent. La formation des complexes est en effet différente pour les HAP et leurs isologues soufrés. La présence de l'atome de soufre modifie la disposition entre les molécules du donneur et de l'accepteur d'électrons. Cette géométrie semble moins favorable dans le cas des composés soufrés.

- ◆ L'énergie d'ionisation des composés

On observe que les spectres de masse des HAP obtenus sont généralement identiques quelque soient les quantités de produits déposés. Les composés de faible énergie d'ionisation s'ionisent préférentiellement et le rendement d'ionisation est beaucoup plus important. Ils perturbent ainsi le nuage d'ions formés au dépend des composés de faible tension de vapeur. Il s'effectue donc un partage d'ionisation qui est difficilement quantifiable.

- ◆ La composition du mélange

Le seuil de détection varie en fonction du nombre de composés présents. Ainsi les composés soufrés seuls s'ionisent facilement lorsqu'on étudie un mélange de 10ppm en produit soufrés. Mais dès que de nouveaux composés sont présents (comme un mélange d'hydrocarbures aromatiques), le seuil de détection est multiplié par un facteur dix.

Nous avons choisi d'exprimer le seuil de détection à partir des concentrations initiales de nos solutions en ppm d'une part pour être homogène avec les données des fractions de gazole définies à 500 ou 120ppm en produits soufrés mais d'autre part pour des raisons

pratiques. En effet, il aurait été plus juste de parler de quantité de produits déposés en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  (car on laisse évaporer le solvant) ou de pourcentage de produits complexés (bien qu'on utilise toujours un léger excès d'accepteur d'électrons pour être sûr que la réaction s'effectue en proportions stœchiométriques (1:1)). Cependant la détermination de ces deux derniers paramètres (en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  ou en % de complexes) est très difficile à évaluer. De ce fait, nous nous sommes donc basés sur les concentrations initiales en gardant le même protocole de dépôt. Mais il sera nécessaire de combiner les résultats obtenus avec d'autres techniques beaucoup plus quantitatives telle que la chromatographie en phase gazeuse couplée à des pièges ioniques pour établir avec certitude les seuils de détection.

#### III.E.4-Séparation de composés isobariques

La technique d'analyse par spectrométrie de masse à transformée de Fourier est une méthode d'analyse basée sur la détection simultanée des ions. Des phénomènes "d'interférences" peuvent donc intervenir entre deux composés possédant des masses très proches. La détection standard (large bande) ne permet pas de distinguer ces deux composés isobares. Il faut alors effectuer des spectres de haute résolution pour pouvoir les identifier. Les "interférences" les plus couramment rencontrées dans le cas des coupes aromatiques sont les doublets  $\text{CH}_4\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-}^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}\text{-CH}$ ,  $^{12}\text{C}_3\text{-}^{32}\text{SH}_4$ .

Dans notre cas, la séparation  $\text{CH}_2\text{-}^{14}\text{N}$  n'est pas nécessaire car les aromatiques azotés sont détectés essentiellement en mode négatif et les HAP en mode positif. Par contre, en ce qui concerne les composés soufrés et oxygénés, on peut rencontrer ce problème d'interférence. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à la différenciation du doublet  $\text{CH}_4\text{-O}$  car le pouvoir de résolution nécessaire pour séparer le 9,10-dihydroanthracène et le 9-fluorénone était relativement faible (de l'ordre de 5000) et d'autre part les quantités de produits étaient suffisamment conséquentes pour permettre d'effectuer de nombreux tests.

##### *a-Exemple du mélange 9,10-dihydroanthracène/9-fluorénone ( $m/z=180\text{Th}$ )*

Le 9-fluorénone et le 9,10-dihydroanthracène font partie, selon notre précédent classement, de la catégorie des HAP partiellement hydrogénés. Le maximum d'intensité est obtenu lorsque l'on se place dans la zone d'irradiance intermédiaire. Ainsi, les spectres obtenus pour une irradiance de l'ordre de  $3.10^7 \text{ W}/\text{cm}^2$  sont présentés ci-dessous :

On obtient pour le complexe 9-fluorénone-TNF un dépôt jaunâtre. Le spectre de masse (Figure 27) révèle la présence du pic majoritaire  $\text{M}^{++}$  à  $m/z=180$  ainsi que l'isotope en  $\text{C}_{13}$  à



### Chapitre III: Etude des HAP et des composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS

$m/z=181$ . Ainsi que la présence du fragment 152 correspondant à  $[M-CO]^+$  et de l'adduit 196  $[M+16]^+$  mais en très faible intensité.

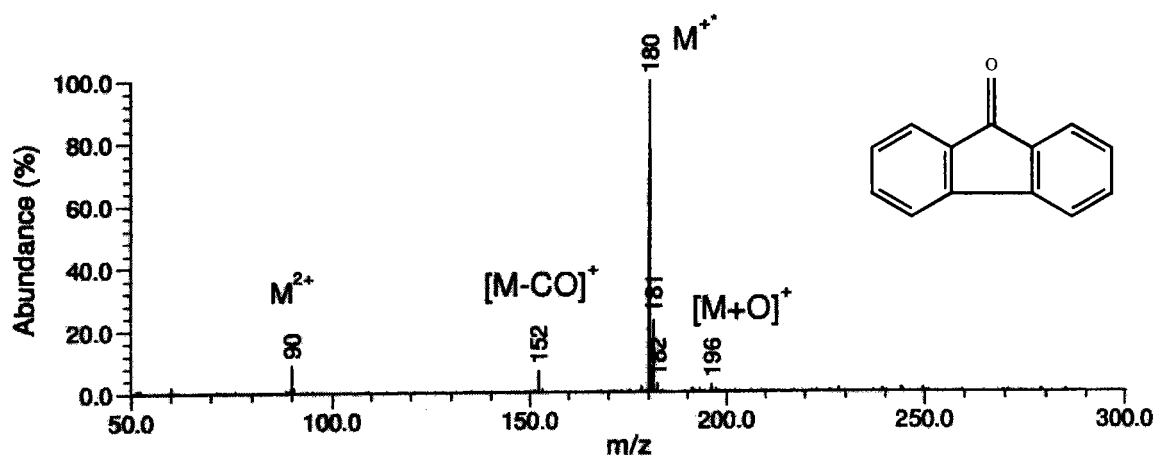


Figure 27 : Spectre FTICRMS du 9-fluorénone à  $3.10^7$  W/cm<sup>2</sup>

Pour le complexe 9,10-dihydroanthracène-TNF, on obtient un dépôt orangé. Mais pour ce composé, la présence des deux groupements  $CH_2$  modifie son comportement. A l'irradiance  $3.10^7$  W/cm<sup>2</sup>, c'est le pic  $[M-H]^+=179$ Th qui est majoritaire. On observe la présence du pic  $[M-H+O]^+=195$ Th. (Figure 28)

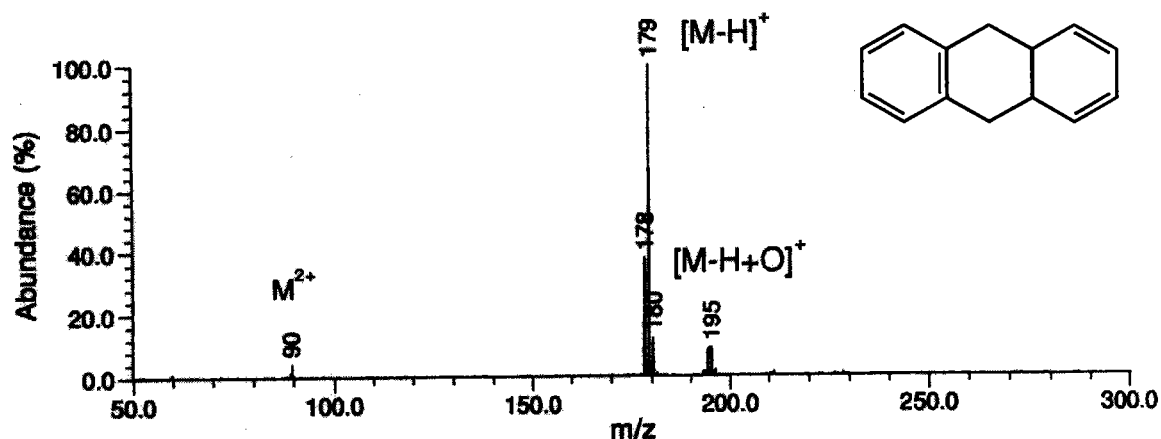


Figure 28 : Spectre FTICRMS du 9,10-dihydroanthracène à  $3.10^7$  W/cm<sup>2</sup>

De ce fait, la séparation des deux composés est plus délicate. Car il ne faut plus séparer les deux pics moléculaires du 9-fluorénone et du 9,10-dihydroanthracène (avec un écart de masse 0,0364u) mais le pic moléculaire du 9-fluorénone avec le pic isotopique  $C_{13}$  du  $[M-H]^+$  pour le 9,10-dihydroanthracène (avec un écart de masse de 0,0320u). Le pouvoir de résolution théorique nécessaire pour les séparer augmente alors de 5 000 à 6 000. (cf. chapitre II : définition du pouvoir de résolution). Mais, mis à part cette augmentation de

pouvoir de résolution, l'analyse devient beaucoup plus délicate parce que la séparation isobarique ne s'effectue plus sur les deux pics les plus intenses (à 100%). On doit ainsi séparer le pic 180Th du 9-fluorénone, ayant une intensité de 100%, du pic isotopique C<sub>13</sub> à 180Th du 9,10-dihydroanthracène (15%).

Nous avons préparé un mélange des deux constituants (environ 2,3mg de chaque composé dans 1ml de solvant), puis mélangé la solution avec celle de l'accepteur d'électrons (la TNF dans ce cas). Mais seul le 9,10-dihydroanthracène a été détecté. Les spectres de haute résolution n'ont pas permis de mettre en évidence la présence des deux pics. De plus, le fragment  $[M-CO]^+ = 152Th$  caractéristique du 9-fluorénone n'a pas été observé.

Deux hypothèses ont alors été émises :

- ♦ Soit comme nous l'avons déjà observé dans le cas de l'analyse de mélange, il s'effectue une certaine discrimination entre les groupements possédant un hétéroatome et les HAP. Cette discrimination est liée aux énergies d'ionisation. Le 9-fluorénone possède en effet, une très forte énergie d'ionisation (8,29eV) due à la présence de l'hétéroatome alors que le 9,10-dihydroanthracène possède une énergie d'ionisation estimée à 7,92eV (cf. chapitre I.D.3).
- ♦ Soit le mode dépôt est en cause. En effet, la coloration finale observée du dépôt était plutôt orangée. Le 9,10-dihydroanthracène se serait complexé au détriment de la 9-fluorénone.

Nous avons donc procédé à un second dépôt en doublant les quantités de 9-fluorénone par rapport à celle du 9,10-dihydroanthracène. La coloration, dans ce cas, était apparue jaunâtre. Et nous avons bien observé la présence du fragment  $[M-CO]^+$ .

Le spectre suivant (Figure 29) présente les résultats et la différenciation des deux pics 180,058u et 180,090u permettant de distinguer les deux composés isobares. La résolution obtenue est de 12 000 pour les 3 spectres.

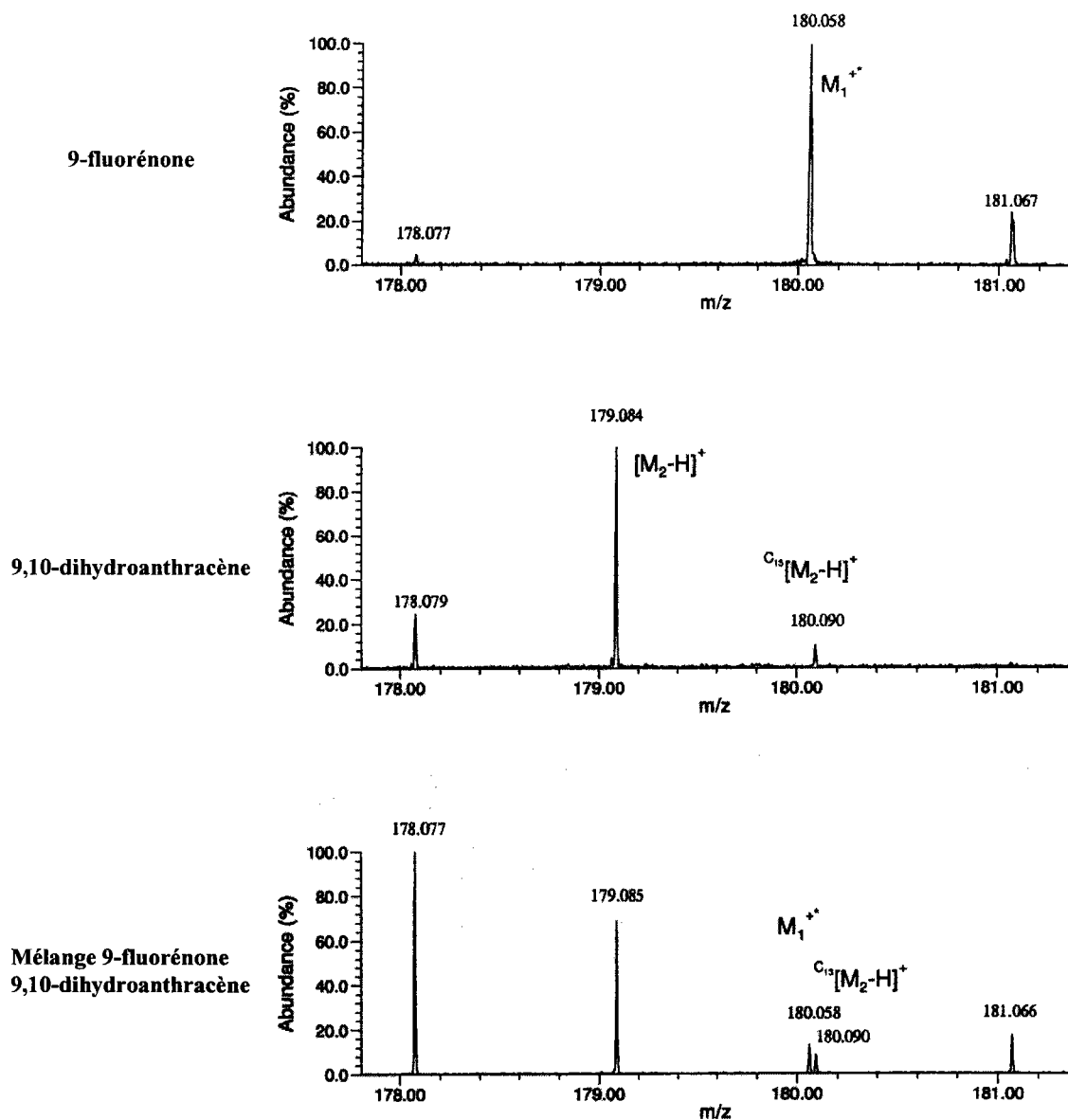


Figure 29 : Spectre FTICRMS haute résolution de deux composés isobares

*b-Exemple du mélange Benzo[ghi]fluoranthène/Triméthyl dibenzothiophène ( $m/z=226Th$ )*

Notre objectif est de pouvoir séparer, dans ce cas, le doublet  $C_3-SH_4$  en obtenant un pouvoir de résolution théorique d'environ 64 000.

Trois échantillons d'alkyldibenzothiophène nous ont été fournis par la société TotalFina : le 1,2,4-TriméthylDBT, le 2,4,6-TriméthylDBT et le 1,4,6-TriméthylDBT. Ces composés, issus d'une synthèse en laboratoire, ne sont pas d'une grande pureté. Des analyses par GC/MS ont, en effet, révélé la présence d'autres isomères de position dans la composition des échantillons. (cf. Chapitre IV pp185-187).

### Chapitre III: Etude des HAP et des composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS

Les spectres suivants illustrent le comportement des deux composés benzo[ghi]-fluoranthène et du 2,4,6 DBT en fonction de l'irradiance et à 193nm.

Peu de fragments et/ou de recombinaisons sont observés pour les deux composés. Le benzo[ghi]fluoranthène présente à  $2.10^7 \text{W/cm}^2$  un pic moléculaire intense à 226Th ainsi que la présence du pic  $[M-H]^+$ ,  $[M-2H]^+$ . On détecte de même le pic  $[M+O]^+ = 239\text{Th}$  mais en très faible intensité. (Figure 30)

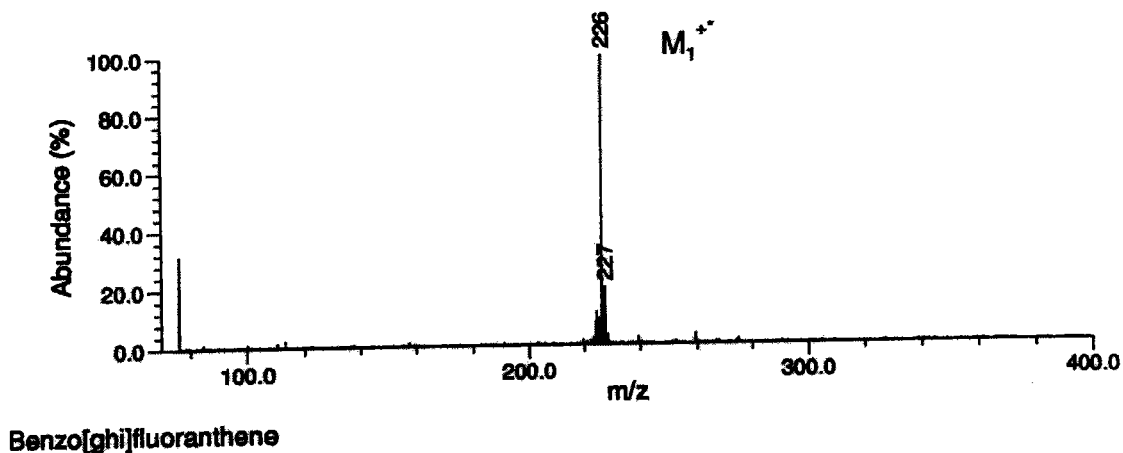
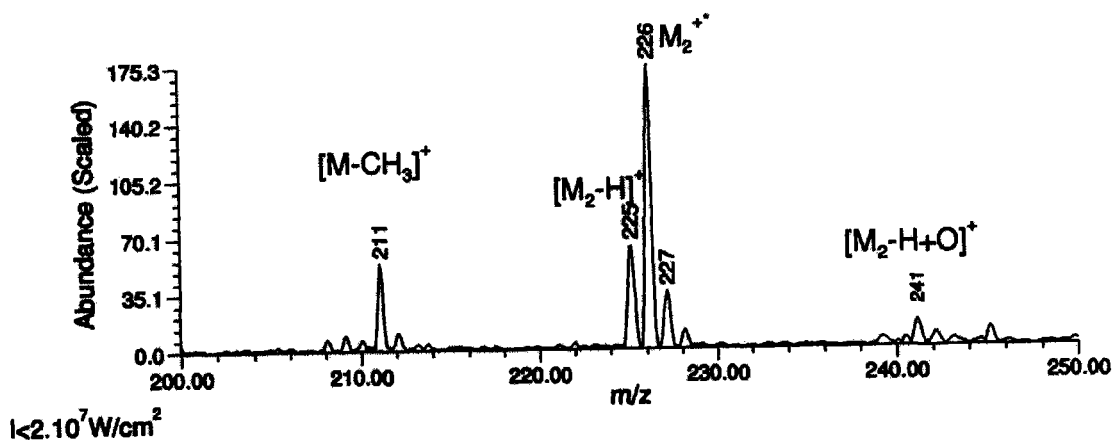


Figure 30 : Spectre FTICRMS du Benzo[ghi]fluoranthène-TNF [193nm ;  $2.10^7 \text{W/cm}^2$ ]

Par contre pour l'alkyldibenzothiophène en  $C_3$ , on obtient une intensité du pic moléculaire  $M^+$  très faible ( $I=175$ ) pour une irradiance de  $2.10^7 \text{W/cm}^2$  et présence des pics  $[M-H-O]^+ = 241\text{Th}$  ainsi que la perte d'un radical méthyle  $[M-CH_3]^+ = 211\text{Th}$  (Figure 31). Il faut alors se placer à une irradiance beaucoup plus importante de l'ordre de  $8.10^7 \text{W/cm}^2$  pour obtenir un pic intense correspondant au pic  $[M-H]^+ = 225\text{Th}$ .



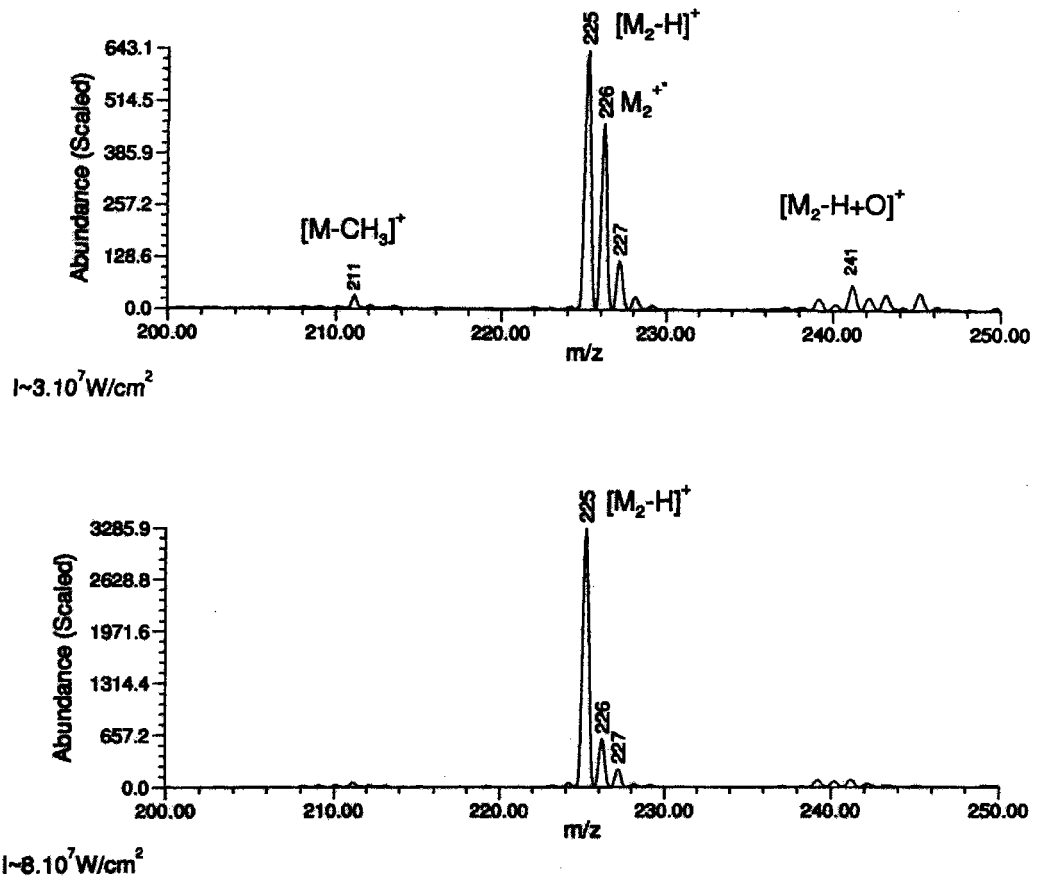


Figure 31 : Spectre FTICRMS du 2,4,6-DBT-TNF à différentes irradiances [193nm]

Nous avons néanmoins procédé aux analyses de haute résolution à une irradiance de  $2.10^7 \text{ W/cm}^2$ . Au regard des résultats précédents, nous avons doublé les quantités en produits soufrés (0,247mg pour 0,167mg) pour permettre de compenser le partage d'ionisation. Les spectres obtenus sont les suivants : (Figure 32)

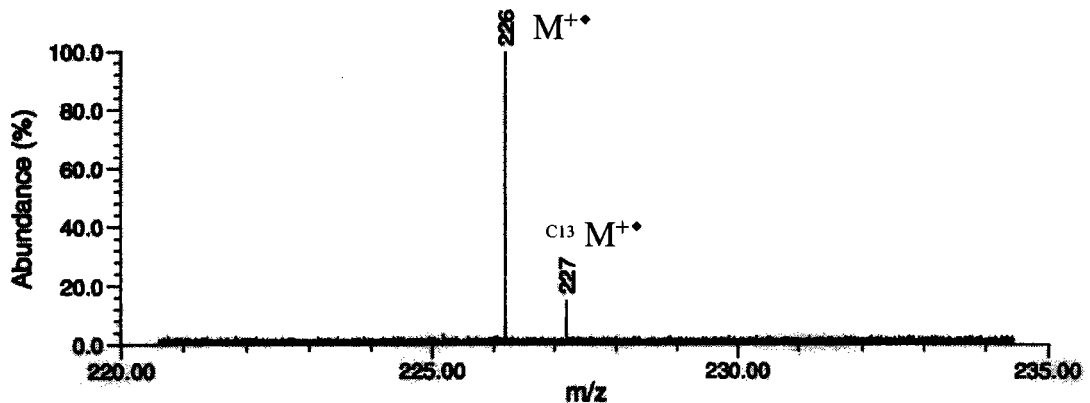


Figure 32 : Spectre FTICRMS Haute Résolution du complexe Benzo[ghi]fluoranthène/C3-DBT-TNF à 193nm [ $<2.10^7 \text{ W/cm}^2$ ].

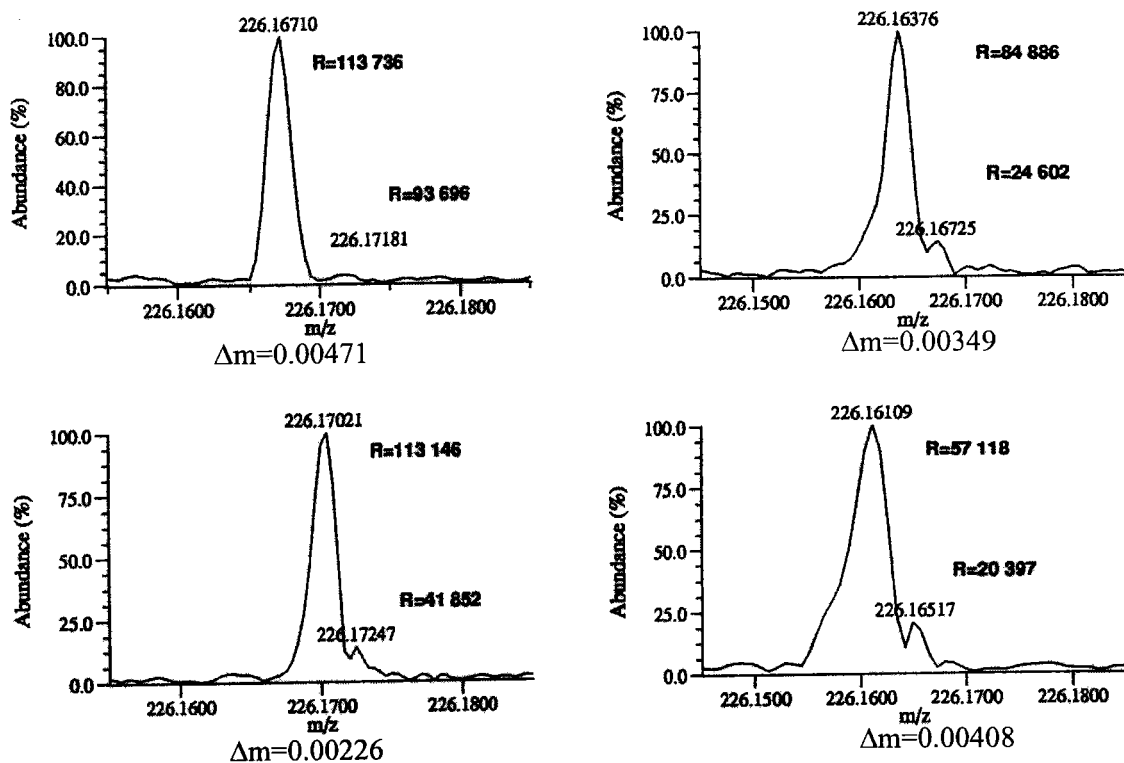


Figure 33 : Séparation des deux isobares à la masse 226Th

On s'aperçoit sur la Figure 33 que la séparation des deux composés n'est pas tout à fait effective. En effet, sur certains spectres, on aperçoit la présence du pic C3-DBT mais le pouvoir de résolution du second pic n'est pas suffisant pour bien faire apparaître la séparation des deux composés. Dans d'autres cas, le pouvoir de résolution est acceptable (93 696) mais l'intensité du pic n'est pas assez importante pour démontrer la séparation sans équivoque. De plus, comme l'écart de masse varie en fonction des spectres de 0,0226 à 0.00471u et que les spectres en mode de détection hétérodyne ne peuvent être calibrés, la séparation des deux isobares n'est pas totalement prouvée.

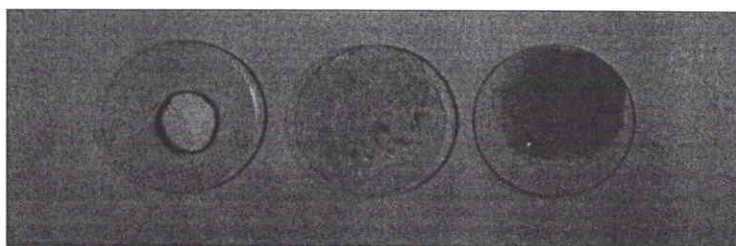
Il aurait donc fallu soit procéder à de nouvelles expériences en augmentant les quantités de 2,4,6-DBT ou soit se placer à de plus faibles irradiances mais des problèmes instrumentaux dus à des perturbations électroniques ne nous ont pas permis de poursuivre notre champ d'investigations.

Ainsi on constate que la séparation des doublets C<sub>3</sub>-SH<sub>4</sub> n'est pas une expérience de routine et qu'il faut non seulement utiliser la haute résolution mais aussi mettre en œuvre des expériences de MS/MS pour confirmer les résultats.

### ***III.F-Applications aux coupes pétrolières: gazoles avant et après hydrotraitement***

La méthodologie a donc été appliquée sur des mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans des coupes de gazoles. Trois échantillons, fournis par la société TotalFina, ont été testés pour étudier les évolutions des spectres avant et après le processus d'hydrodésulfuration des coupes de gazoles. L'objectif étant de pouvoir suivre l'évolution en intensité des principaux composés réfractaires (alkylbenzothiophène et alkyldibenzothiophène).

Les échantillons se présentent sous la forme de liquide visqueux. Les gazoles n'ont donc pas pu être introduits et analysés directement. Par contre, la complexation par ajout d'une solution d'accepteur d'électrons (TNF) a permis de solidifier les dépôts et d'effectuer une analyse directe du complexe Gazole-TNF. Les dépôts obtenus pour le gazole de référence sont indiqués sur la Figure 34.



**Figure 34 : Dépôt du Gazole de Référence**  
(De gauche à droite : gazole seul, gazole+Acide picrique, gazole+TNF)

On remarque cependant que dans le cadre de l'étude des gazoles, l'évaporation et la solidification des mélanges est beaucoup plus lente que pour de simples solutions. Ce phénomène est observé aussi pendant la phase de mise sous vide de l'échantillon. Le temps de pompage est généralement supérieure à une heure.

Nous avons donc procédé dans un premier temps à l'étude du gazole de référence en fonction de l'irradiance du laser

#### **III.F.1-Gazole de référence**

##### **III.F.1.1-Etude en fonction de l'irradiance**

Le comportement des coupes de gazoles en fonction de l'irradiance fut similaire à celui observé pour les mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. On obtient en effet

### Chapitre III: Etude des HAP et des composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS

essentiellement les pics moléculaires à très faible irradiance, une zone intense d'agrégats à forte irradiance et l'apparition du pic majoritaire  $[M-H]^+$  pour les hydrocarbures aromatiques substitués ou partiellement hydrogénés pour une zone d'irradiance intermédiaire. (Figure 35) :

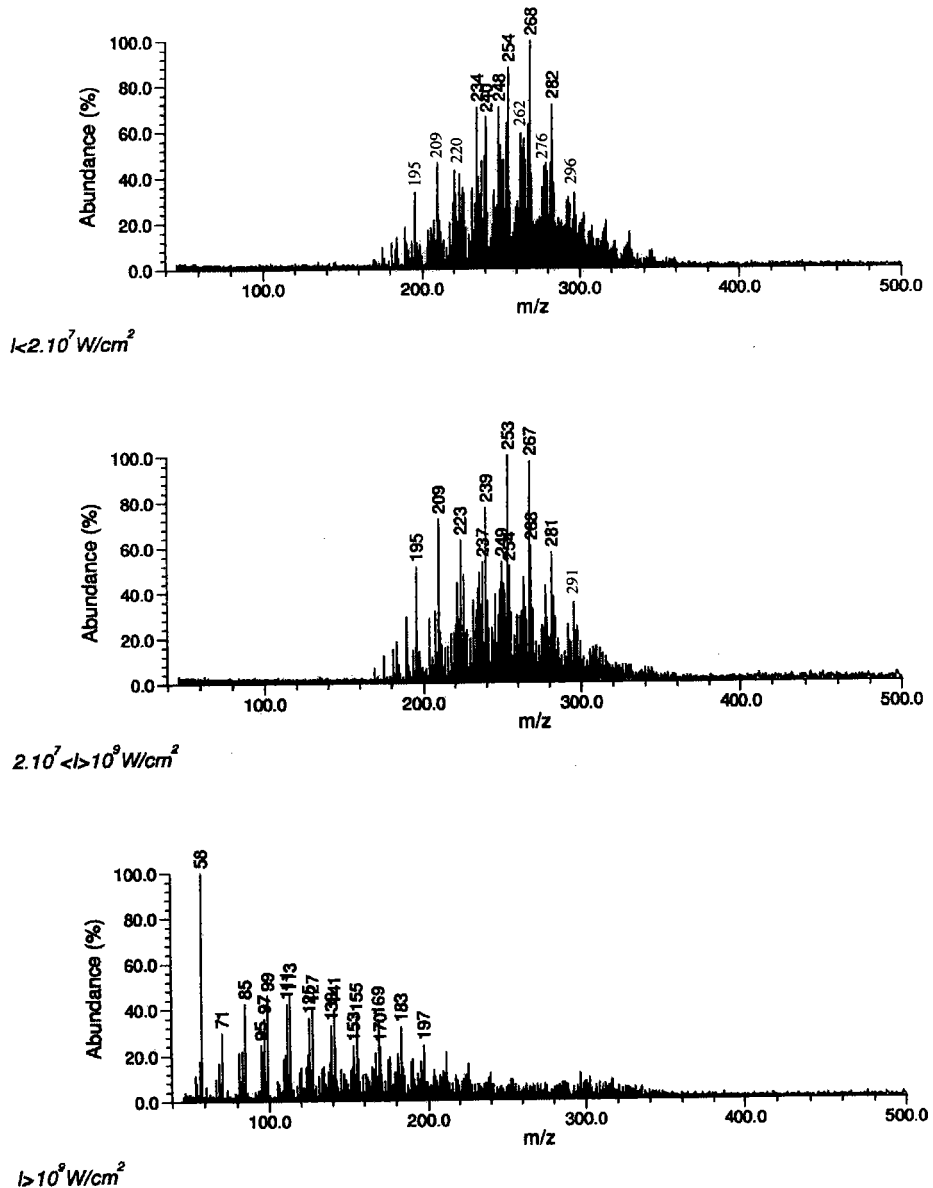


Figure 35 : Spectre FTICRMS du gazole de référence [193nm]

A très faible irradiance [ $< 2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ ], on obtient l'ensemble des pics correspondant aux différents composés hydrocarbonés et soufrés sur une gamme de masse de 160Th à 360Th. On remarque que les pics majoritaires sont obtenus pour la série de masses 240, 254, 268, 282, 296Th et la série de masse 220, 234, 248, 262, 276Th.



Lorsqu'on se place à une irradiance intermédiaire [ $2 \cdot 10^7 < I < 10^9 \text{ W/cm}^2$ ], on observe certains décalages en masses. Les pics majoritaires correspondent à une série impaire 239, 253, 267, 281, 295Th.

A forte irradiance, on retrouve la zone de formation d'agrégats de faible masse peu représentatif des composés présents.

Les deux séries de masses observées à faible irradiance peuvent correspondre à plusieurs familles de composés.

La première série de masses 240, 254, 268, 282, 296Th peut représenter soit

- ◆ les hydrocarbures de type  $C_nH_{2n+2}$  (+2)
- ◆ les hydrocarbures  $C_nH_{2n-12}$  (-12) ainsi que les hydrocarbures isobares soufrés du type naphthothiaindane  $C_nH_{2n-2}S$  (-2S).
- ◆ les hydrocarbures  $C_nH_{2n-26}$  (-26) ainsi que les isobares  $C_nH_{2n-16}S$  (-16S) correspondant à la famille des alkyldibenzothiophènes.

La seconde famille 220, 234, 248, 262, 276Th peut correspondre soit

- ◆ aux hydrocarbures de type  $C_nH_{2n-4}$  (-4),
- ◆ aux hydrocarbures  $C_nH_{2n-18}$  (-18) ainsi que les isobares soufrés  $C_nH_{2n-8}S$  (-8S)
- ◆ aux hydrocarbures  $C_nH_{2n-32}$  (-32) et les isobares soufrés  $C_nH_{2n-22}S$  (-22S) du type naphthobenzothiophènes

(cf. Tableau explicatif en Annexe III)

La différenciation entre les différents groupes de familles s'effectue généralement en fonction du premier composé détecté. Ainsi pour les hydrocarbures  $C_nH_{2n+2}$  (+2) et  $C_nH_{2n-12}$  (-12) le premier composé apparaît à la masse 86, alors que pour la famille  $C_nH_{2n-26}$  (-26), le premier composé est obtenu à la masse 184. Pour la seconde famille, les composés  $C_nH_{2n-4}$  (-4) débute à la masse 80Th, les composés  $C_nH_{2n-18}$  (-18) à la masse 136 et les composés  $C_nH_{2n-32}$  (-32) à la masse 234.

Comme nous n'obtenons aucun pic de masse inférieure à 160Th, nous pouvons exclure la présence des groupement  $C_nH_{2n+2}$  (+2),  $C_nH_{2n-12}$  (-12),  $C_nH_{2n-4}$  (-4),  $C_nH_{2n-18}$  (-18). Les pics correspondent donc à la présence des familles d'hydrocarbures aromatiques  $C_nH_{2n-32}$  (-32) et  $C_nH_{2n-26}$  (-26) et leurs isologues soufrés correspondants. Ce résultat était tout à fait présumable dans la mesure où les complexes à transfert de charge ne s'effectuent qu'entre

les composés aromatiques et les accepteurs d'électrons et non pas entre les hydrocarbures naphthéniques ou paraffiniques et les accepteurs.

Les études de haute résolution devraient alors nous permettre de séparer les composés hydrocarbonés des composés soufrés.

#### III.F.1.2-Passage de la zone intermédiaire à la zone de faible irradiance

Pour une irradiance intermédiaire, les pics majoritaires correspondent à une série impaire 239, 253, 267, 281, 295Th. Ces pics ne correspondent pas à la présence de pics azotés mais plutôt à une famille d'hydrocarbures ou d'isologues soufrés alkylés. En effet, nous avons remarqué précédemment pour les composés substitués ( 4,6-DiMeDBT) ou partiellement hydrogénés (9,10-dihydroanthracène), que le pic majoritaire correspondait plutôt au pic  $[M-H]^+$  au lieu du pic moléculaire  $M^+$ . Nous retrouvons donc dans le cas des gazoles, un comportement identique pour la zone d'irradiance intermédiaire.

Les Figures 36a et 36b représentent les comparaisons entre les spectres obtenus au seuil de désorption où seuls les pics moléculaires et isotopiques en  $C_{13}$  apparaissent et les spectres obtenus pour une irradiance comprise entre  $2 \cdot 10^7$  et  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>.

On retrouve les différentes familles énoncées précédemment :

Série O :  $C_nH_{2n-26}H$  : 184, 198, 212, 226, 240, 254, 268, 282, 296, 310

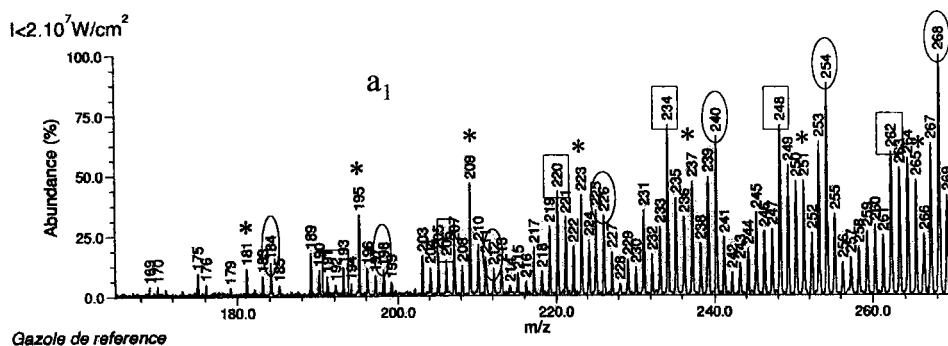
Série □ :  $C_nH_{2n-18}H$  : 206, 220, 234, 248, 262, 276, 290, 304, 318

Série \* :  $C_nH_{2n-15}N$  : 181, 195, 209, 223, 237, 251, 265, 279, 293, 307

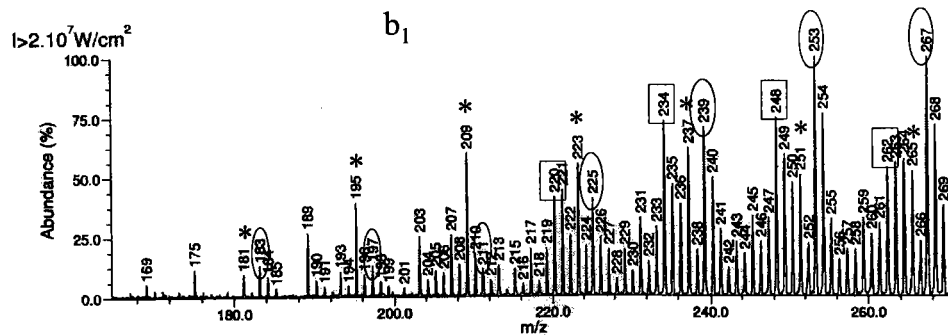
On peut aussi apercevoir les séries suivantes mais elles apparaissent moins intenses. De ce fait nous ne les avons pas mentionnées sur la figure pour éviter de trop surcharger le spectre.

Série  $C_nH_{2n-28}H$  : 210, 224, 238, 252, 266, 280, 294, 308, 322

Série  $C_nH_{2n-30}H$  : 208, 222, 236, 250, 264, 278, 292, 306, 320



Gazole de reference



Gazole de reference

Figure 36a : Comparaison du spectre de gazole référence à faible irradiance et pour une zone intermédiaire [170-270Th]

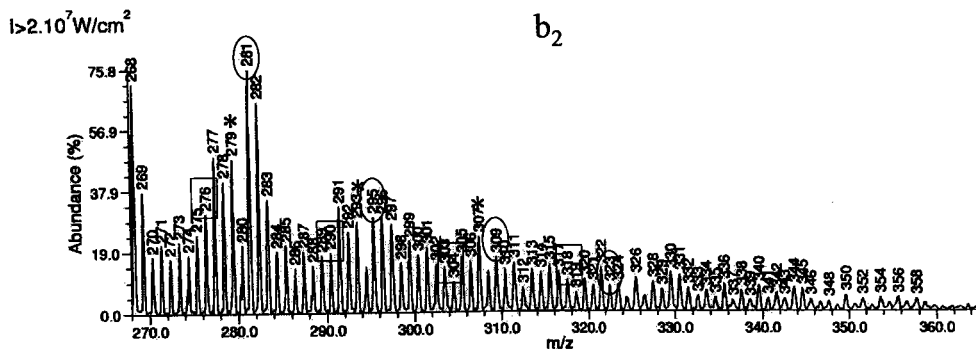
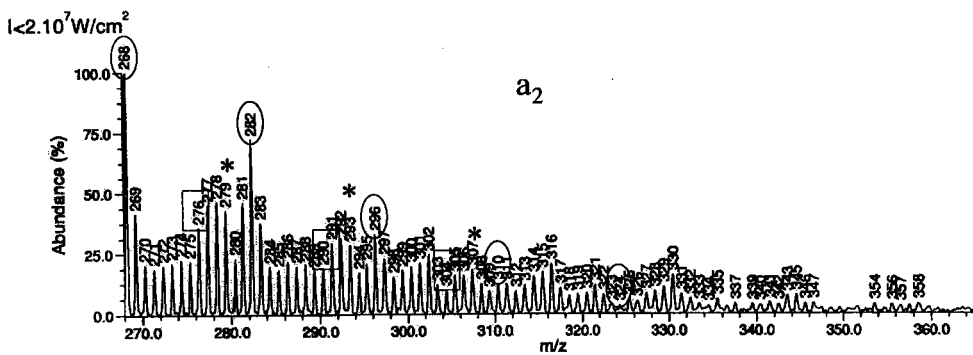


Figure 36b : Comparaison du spectre de gazole référence à faible irradiance et pour la zone intermédiaire [270-370Th]

Si on étudie les différences des deux spectres en abondance absolue (Figure 37), on observe bien le passage pour les séries de pics 226, 240, 254, 268, 282, 296 à 225, 239, 253, 267, 281 et 295. Cette constatation est valable pour les pics les plus intenses. Pour les autres pics, les écarts de masse et d'intensité sont beaucoup moins flagrants et il est donc difficile de pouvoir conclure.

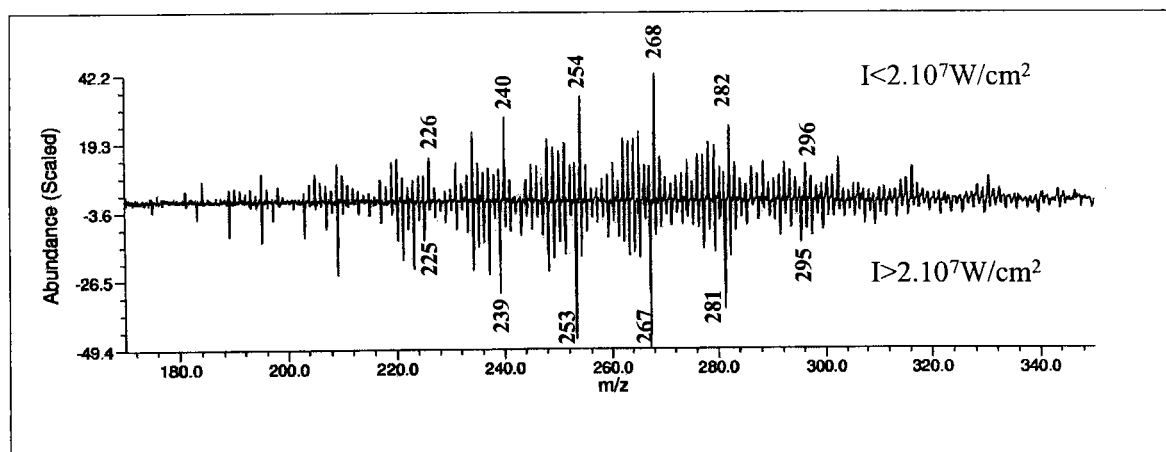


Figure 37 : Soustraction des spectres du gazole de référence pour une faible irradiance et pour une zone intermédiaire sur une plage de masse de 170-350Th

Mais avant de poursuivre plus en détail l'étude, il semblait nécessaire de procéder à un étalonnage précis des spectres de masse pour permettre une meilleure identification des pics de masse.

### III.F.1.3-Etalonnage

Nous avons vu au chapitre précédent que pour permettre d'identifier les composés, l'étalonnage des spectres était très important. On procède donc à l'étalonnage externe de l'appareil soit en effectuant un spectre de réactions ion-molécule entre la PFTBA et des ions métallique [gamme de 100 à 650u], soit en utilisant l'ablation/ionisation d'agrégats minéraux [gamme de masse 50 à 350u]. Cependant ces étalonnages externes ne permettent pas d'obtenir une précision des mesures inférieures à 100ppm. Il était donc nécessaire de préparer une solution de calibrant interne avec de préférence des calibrants similaires à nos composés. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui semblaient correspondre à de bons calibrants internes devaient remplir plusieurs conditions :

- ♦ ionisation importante en utilisant un très faible potentiel de piégeage (de l'ordre de 0,4V) pour permettre de diminuer les perturbations produites par l'application de ce potentiel.
- ♦ ionisation importante dans le domaine des faibles irradiances [ $<2.10^7 \text{W/cm}^2$ ]

♦ formation de très peu de fragments ou d'adduits pour ne pas compliquer le spectre de masse.

Nous avons donc opté pour les six composés suivants permettant de couvrir une gamme de 150 à 300Th : l'anthracène (178Th), le pyrène (202Th), le 11*H*-benzo[*b*]fluorène (216Th), le triphénylène (228Th), le pérylène (252Th) et l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène (276Th)

### III.F.1.4-Etude après rinçage par l'hexane

Nous avons effectué quelques tests en procédant à la formation du complexe gazole-TNF sous forme essentiellement solide. Un large excès de solution d'accepteur a été déposé sur l'échantillon de gazole. L'échantillon a été placé sous vide plusieurs heures pour permettre de faire évaporer le solvant. L'expérience a été répétée plusieurs fois. Le composé obtenu est apparu sous forme de poudre rouge. Nous avons ensuite procédé au rinçage du composé par l'hexane. Cette expérience avait pour principal objectif de pouvoir supprimer la partie naphthénique et paraffinique des fractions de gazoles et d'obtenir ainsi une meilleure sensibilité. Les résultats sont présentés sur la Figure 38.

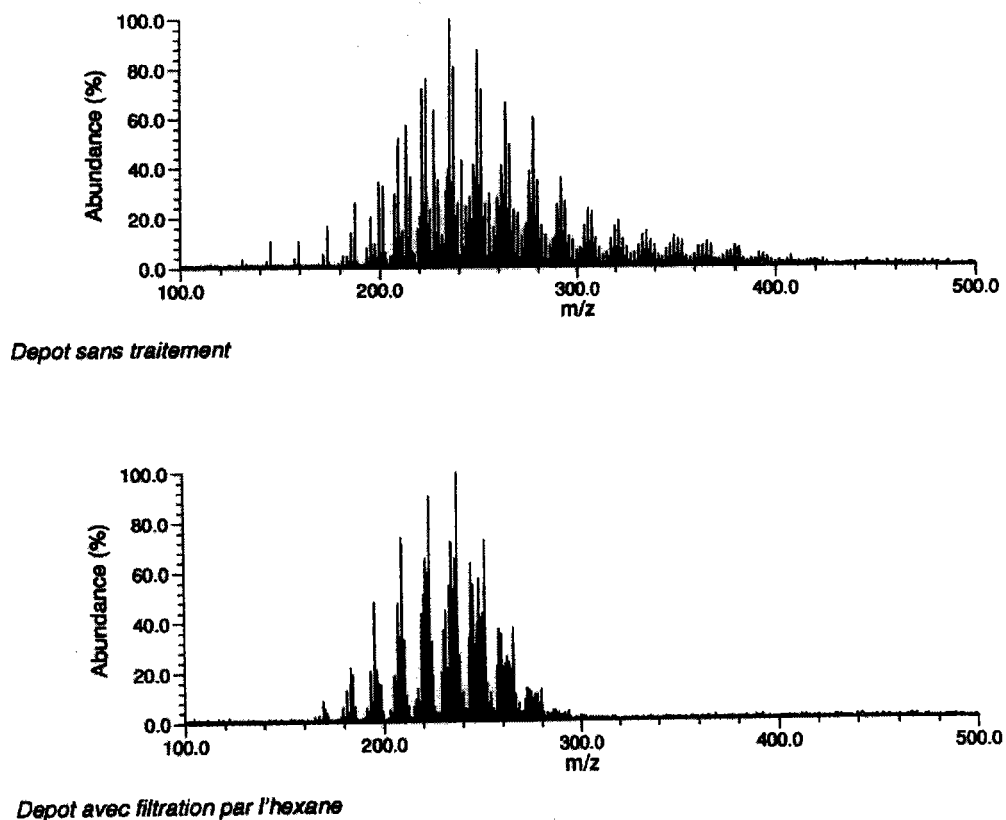


Figure 38 : Spectre du gazole de référence avant et après rinçage par de l'hexane

On remarque qu'en effectuant le rinçage par l'hexane, on a perdu un nombre non négligeable de composés de hautes masses.

### III.F.2-Etude par FTICRMS des trois coupes de gazoles

Les trois échantillons correspondant à des taux en produits soufrés différents ont été étudiés avec le mélange de calibrant défini précédemment. Le porte-échantillon à plusieurs cavités a été utilisé pour permettre d'étudier simultanément plusieurs échantillons et ainsi garder des conditions expérimentales identiques (pression de l'enceinte d'analyse, énergie du laser etc.). Pour cela, nous avons déposé 1 $\mu$ L de chaque échantillon (gazole de référence et gazole à 500ppm) sur deux trous différents, puis nous avons ajouté 10 $\mu$ L d'une solution de 2,4,7-trinitro-9-fluorénone de concentration ( $10^{-2}$ M). Après une phase d'évaporation prolongée, nous avons procédé à l'analyse par FTICRMS des deux coupes à 193nm.

#### III.F.2.1-Comparaison des trois échantillons (processus d'hydrodésulfuration)

La Figure 39 indique les résultats obtenus pour les deux échantillons de gazole pour une irradiance située dans la zone intermédiaire [ $2.10^7 < I < 10^9$  W/cm<sup>2</sup>]. Nous n'avons représenté le spectre que sur une gamme de masse allant de 200 à 260 Th pour plus de clarté.

On aperçoit nettement la diminution d'intensité sur des zones très localisées sur les spectres de masses de l'échantillon de gazole de référence et celui ayant subi un hydrotraitement (500ppm). Ces zones concernent essentiellement les composés de masse situés entre [210-215], [224-228], [238-242] et [252-255]. Les pics 225, 239 et 253 apparaissent majoritaires sur le spectre du gazole de référence. Cependant, ces pics correspondent en fait aux différents composés de masses 226, 240 et 252Th car le domaine d'irradiance considéré produit préférentiellement pour les composés substitués le pic  $[M-H]^+$ . Ces composés correspondent soit à la famille des hydrocarbures  $C_nH_{2n-26}$  (-26) soit aux isobares  $C_nH_{2n-16}S$  (-16S) correspondant à la famille des alkyldibenzothiophènes. Le traitement d'hydrodésulfuration a donc pour action de les supprimer.

Parallèlement, les pics 207, 221, 235, 249 (qui correspondent en fait aux pics 208, 222, 236 et 250) deviennent alors majoritaires. On peut penser qu'ils correspondent à la famille des hydrocarbures  $C_nH_{2n-30}$  (-30) ou  $C_nH_{2n-20}S$  (-20S).

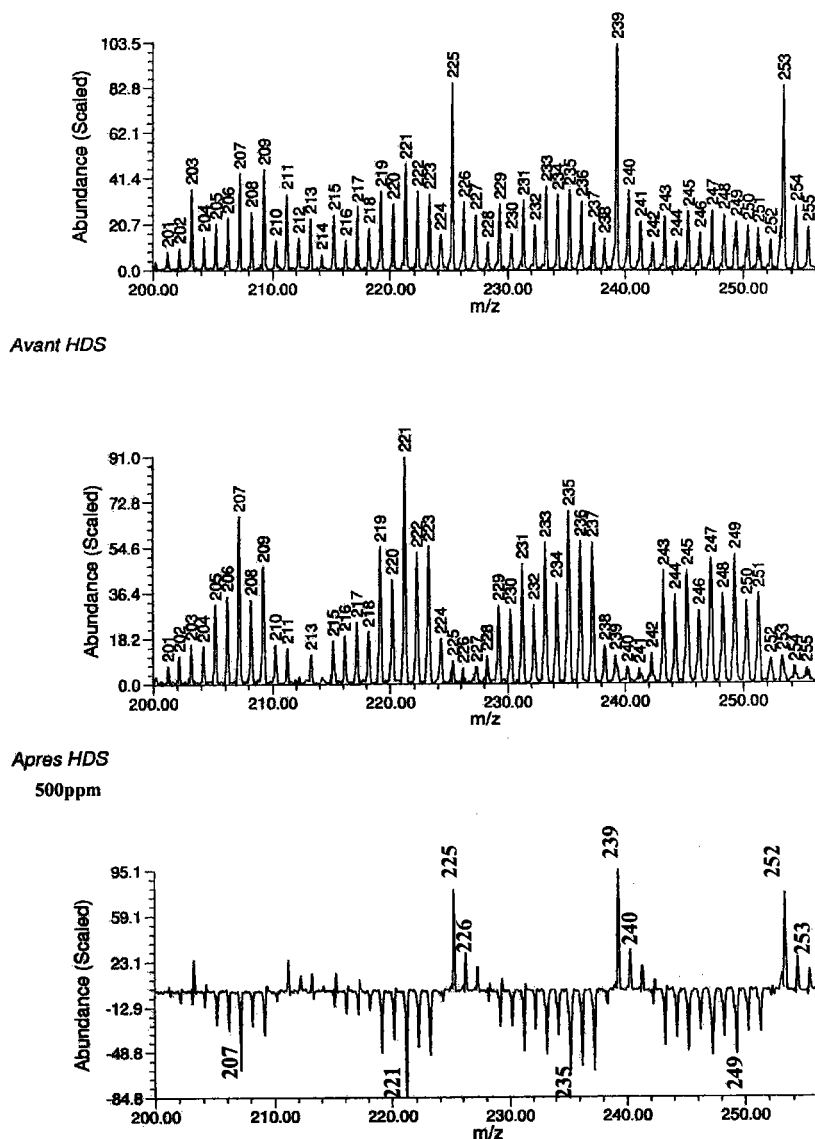


Figure 39 : Spectre FTICRMS du gazole avant et après HDS [ $2.10^7 < I < 10^9 \text{W/cm}^2$ ].

Nous avons ensuite procédé à l'analyse des trois coupes mais en ajoutant, contrairement aux dépôts précédents, 1  $\mu\text{L}$  de la solution de calibrant pour permettre d'obtenir une meilleure précision en masse. En premier lieu, il apparaît que la présence du calibrant perturbe quelque peu l'analyse. En effet, nous avons pris la précaution de mélanger une quantité de pérylène et d'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène très inférieure à celles des autres composés mais le pic du pérylène est néanmoins apparu majoritairement dans tous les spectres de masse acquis. Ceci provient du fait, que son taux d'ionisation est particulièrement élevé.

### Chapitre III: Etude des HAP et des composés hétérocycliques aromatiques par FTICRMS

---

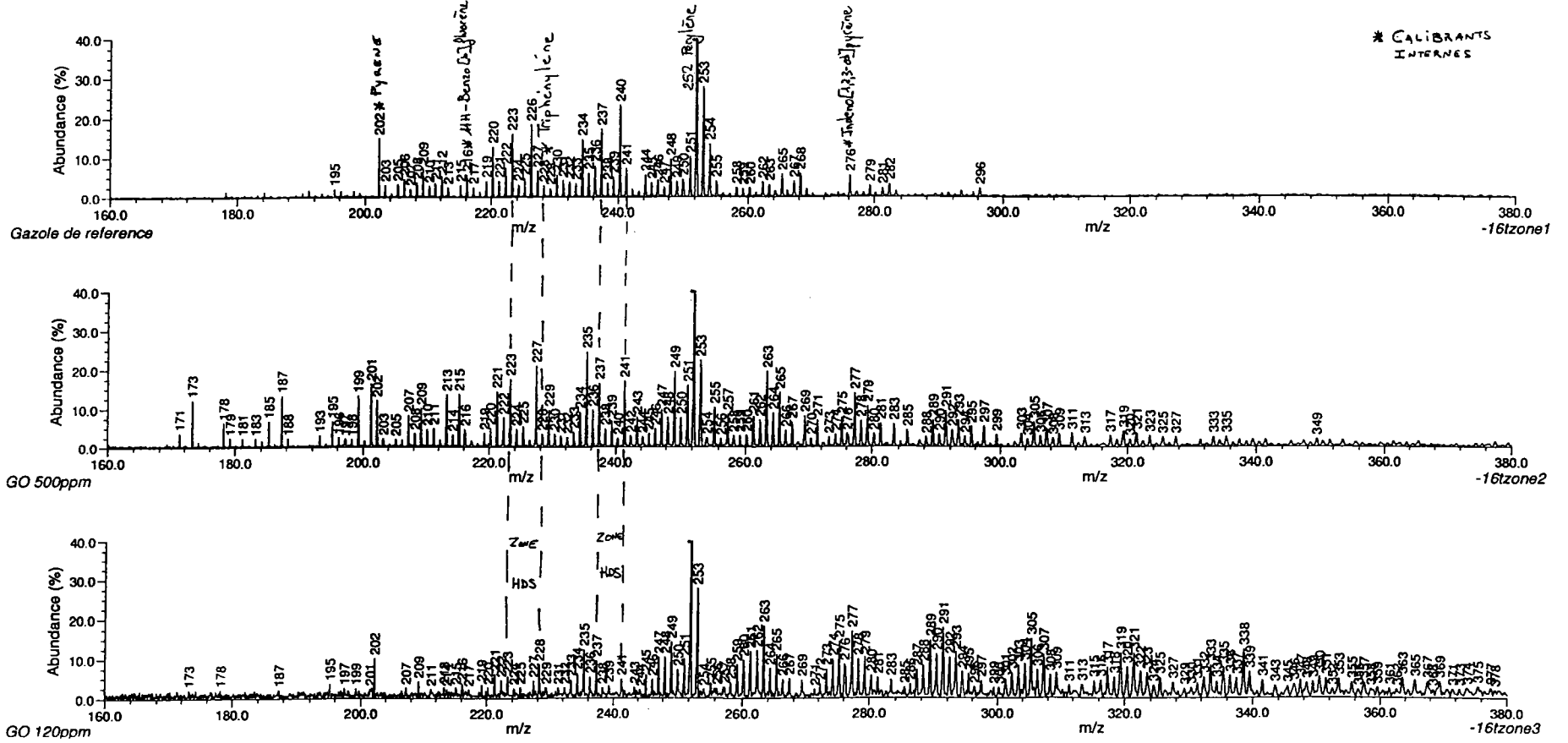
Dans l'ensemble, la gamme de masse semble beaucoup plus étendue pour les deux effluents (160-360Th) alors que pour le gazole de référence, la plage de masse se limite à 296Th.

On retrouve les différentes zones d'action de procédé d'hydrotraitement sur des gammes de masses [206-214], [224-228], [238-244] et [266-272]. La zone précédemment observée [250-256] n'apparaît pas car elle coïncide avec la présence du calibrant Pérylène (252).

Figure 40 : Spectre FTICRMS des trois échantillons avec calibrants [193nm,  $I < 2.10^7 \text{W/cm}^2$ ]



Figure 40 : Spectre FTICRMS des trois échantillons avec calibrants [193nm, I<2.10<sup>7</sup>W/cm<sup>2</sup>]



## III.F.2.2-Différenciation des isobares dans une coupe de gazole

Nous avons vu précédemment que la série de masse 226, 240, 254, 268, 282, 296Th correspondait soit à la présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques  $C_nH_{2n-26}$  soit à la présence des isologues aromatiques soufrés du type  $C_nH_{2n-16}S$ . Nous avons donc voulu tester la séparation des pics isobariques en sélectionnant une partie des composés du spectre.

Les expériences ont été menées à 193nm sur le gazole de référence et en utilisant une irradiance se situant dans la zone intermédiaire [ $2 \cdot 10^7 < I < 10^9 W/cm^2$ ]. Nous avons ainsi sélectionné une plage de masse de 242Th à 272Th (Figure 41). Pour cela, nous avons procédé à l'éjection des autres composés en effectuant une éjection SWIFT de tous les ions de la cellule ayant une masse  $< 242Th$  et  $> 272Th$ . (Figure 42)

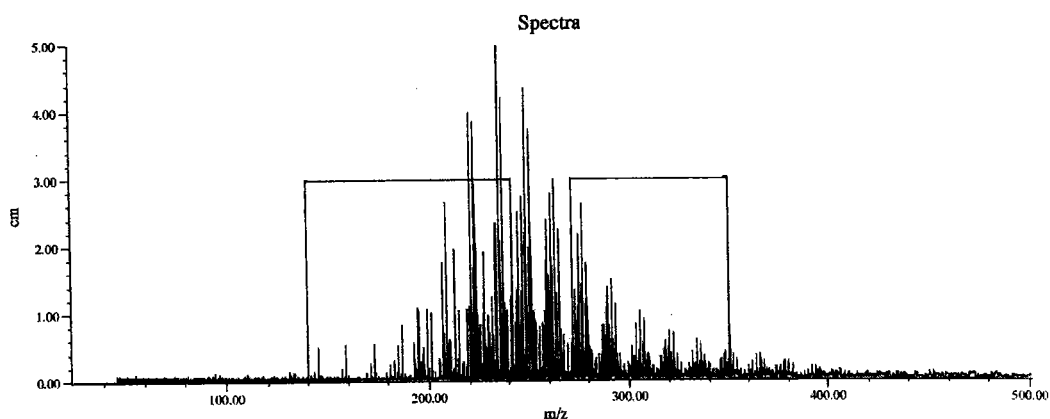


Figure 41 : Sélection de la plage de masse à éjecter

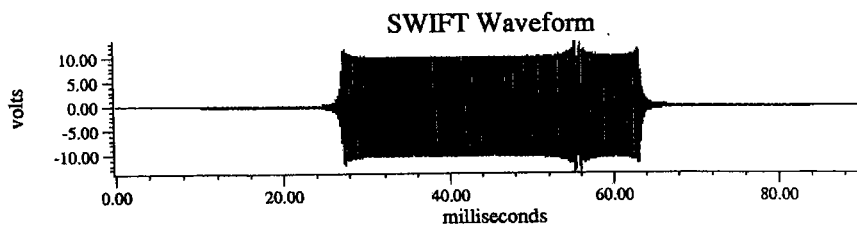


Figure 42 : Excitation SWIFT correspondante

La Figure 43 présente le spectre de masse du gazole de référence après l'éjection SWIFT et en mode de détection direct.

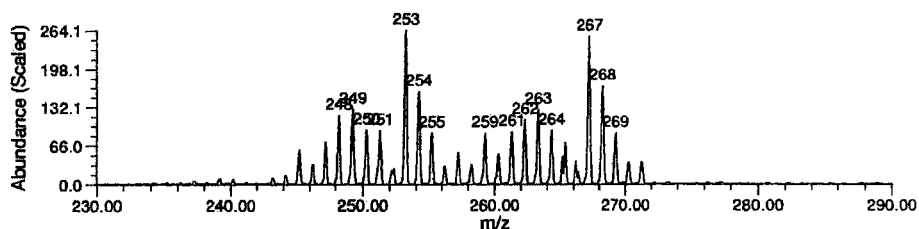


Figure 43 : Spectre FTICRMS du gazole de référence en mode de détection direct [193nm,  $2.10^7 < I < 10^9 \text{W/cm}^2$ ]

La Figure 44 présente le spectre de masse du gazole obtenu par mode de détection hétérodyne :

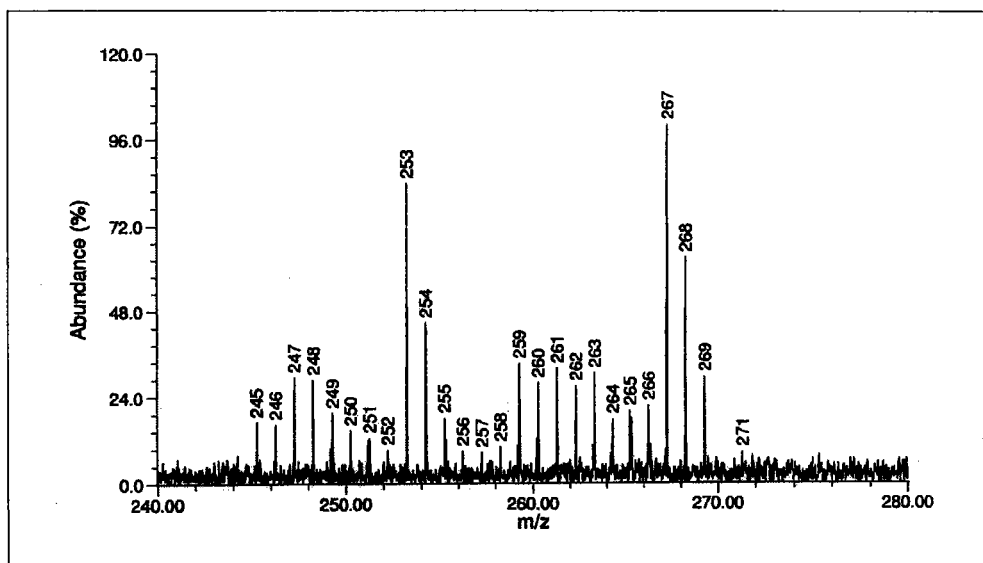


Figure 44 : Spectre FTICRMS du gazole de référence en mode de détection hétérodyne [193nm,  $2.10^7 < I < 10^9 \text{W/cm}^2$ ]

La résolution obtenue sur ce spectre (<20 000) n'est cependant pas suffisante pour pouvoir différencier les hydrocarbures des isologues sulfurés. Ceci provient d'une part des phénomènes de charge d'espace qui nuisent à la sensibilité de notre appareil. En procédant de plus à l'éjection d'une partie des ions, le mouvement du nuage d'ions est perturbé. Mais ce sont surtout les problèmes électroniques non résolus au niveau du module d'excitation/détection apparus en début d'année qui ne nous ont pas permis d'améliorer les résultats obtenus.

### ***III.G-Conclusion et perspectives***

La formation de complexes donneur-accepteur d'électron permet en effet de s'affranchir du problème de sublimation. L'ionisation peut s'effectuer sélectivement soit sur les HAP, isologues soufrés et oxygénés soit sur les HAP azotés en utilisant le mode de détection positif ou négatif.

En ce qui concerne les HAP et isologues soufrés, oxygénés, la distinction est beaucoup plus difficile. Seul les HAP possédant un groupement méthyle et les HAP condensés peuvent être séparés. Il faut alors recourir aux spectres de haute résolution. Cependant, l'étude de séparation des composés isobariques seuls a démontré une certaine discrimination entre les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les composés possédant un hétéroatome (S ou O). Ces derniers ont beaucoup plus de mal à s'ioniser étant donné le phénomène de partage d'ionisation. La séparation isotopique par haute résolution est beaucoup plus délicate et il faut compenser par une quantité de produits isologues soufrés ou oxygénés plus importante. Et dans le cas de séparations des composés isobariques présents dans des échantillons réels, l'expérience devient encore plus délicate. L'ionisation des gazole crée un nombre trop important d'ions dans la cellule. Les effets de charge d'espace influent alors sur la sensibilité et perturbent la détection des ions en faible intensité.

**Références du chapitre III**

- [Bezabeh, 1997] **Bezabeh D.Z., Allen T.M., Mccauley E.M., Kelly P.B., Jones A.D.**, Negative ion laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1997, (8), 630-636.
- [Bezabeh, 1999] **Bezabeh D.Z., Jones A.D., Ashbaugh L.L., Kelly P.B.**, Screening of aerosol filter samples for PAHs and nitro-PAHs by laser desorption ionization TOF mass spectrometry, *Aerosol Science & Technology*, 1999, (30), 288-299.
- [Bjarnason, 1994] **Bjarnason A.**, Reactions of Sc<sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup>, V<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, and Ni<sup>+</sup> with 1-fluoronaphthalene in the gas phase. Metal-catalyzed oligomer formation and observation of unusual ring fragmentation, *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, 1994, (8), 366-370.
- [Boisson, 1995] **Boisson P., Decouzon M., Gal J.F., Maria P.C., Pagliardini A.**, Volatile and semivolatile organic compound analysis using Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry, *Analisis*, 1995, (23), 441-447.
- [Boisson, 1998] **Boisson P.**, "Applications analytiques de la spectrométrie de masse FT-ICR : diagnostics de sols pollués.", *Thèse de l'Université de Nice-Sophia Antipolis*, 3 novembre 1998.
- [Brown, 1951] **Brown R.A.**, Compounds types in gasoline by mass spectrometer analysis, *Anal. Chem.*, 1951, (23), 430-437.
- [Budzikiewicz, 1999] **Budzikiewicz H., Cvitas T., Kazazic S., Klasinc L., Srzic D.**, Gas phase reaction rate measurement in Fourier transform mass spectrometry, *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, 1999, (13), 1109-1111.
- [Butterfield, 1996] **Butterfield M.T., Agbaria R.A., Warner I.M.**, Extraction of Volatil PAHS from air by use of solid cyclodextrin, *Anal. Chem.*, 1996, (68), 1187-1190.
- [Dale, 1993] **Dale M.J., Jones A.C., Pollard S.J.T., Langridge-Smith P.R.R., Rowley A.G.**, Application of two-step laser mass spectrometry to the analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in contaminated soils, *Environmental Science & Technology*, 1993, (27), 1693-1695.
- [Dale, 1994] **Dale M.J., Jones A.C., Pollard S.J.T., Langridge-Smith P.R.R.**, Direct determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in environmental matrices using laser desorption laser photoionization time-of-flight mass spectrometry, *Analyst*, 1994, (119), 571-578.

- [Dale, 1995] **Dale M.J., Downs O.H.J., Costello K.F., Wright S.J., Langridge-Smith P.R.R., Cape J.N.**, Direct analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in cloud after aerosol filtrates using laser desorption mass spectrometry, *Environmental Pollution*, 1995, (89), 123-129.
- [DeParseval, 1997] **DeParseval P.**, "Analyse par spectrométrie de masse de la photofragmentation d'ions aromatiques isolés dans un piège. Applications en astrophysique et en chimie analytique", *Thèse de l'Université de Paris XI-Orsay*, 26 Septembre 1997.
- [Delmas, 1991] **Delmas S.**, "Caractérisation organique et minérale des particules individuelles de l'environnement sidérurgique. Etude des synergies entre la matière organique et la nature des espèces minérales des particules", *Thèse de l'Université de Metz*, 28 octobre 1991.
- [Dotter, 1996] **Dotter R.N., Smith C.H., Young M.K., Kelly P.B., Jones A.D., Mccauley E.M., Chang D.P.Y.**, Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Anal. Chem.*, 1996, (68), 2319-2324.
- [Elliot, 1993] **Elliot N.B., Ndou T.T., Prenni A.J., Warner I.M.**, Size-exclusion extraction of PAH from a microemulsion system using cyclodextrins, *Colloid Interface Sci*, 1993, (159), 359-364.
- [Field, 1956] **Field F.H., Hastings S.H.**, Determination of unsaturated hydrocarbons by low voltage mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1956, (28), 1248-1255.
- [Guan, 1996] **Guan S., Marshall A.G., Scheppele S.E.**, Resolution and chemical formula identification of aromatic hydrocarbons and aromatic compounds containing sulfur, nitrogen, or oxygen in petroleum distillates and refinery streams, *Anal. Chem.*, 1996, (68), 46-71.
- [Haefliger, 1998a] **Haefliger O.P., Zenobi R.**, Laser mass spectrometric analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with wide wavelength laser multiphoton ionization spectroscopy, *Anal. Chem.*, 1998, (70), 2660-2265.
- [Haefliger, 1998b] **Haefliger O.P., Zenobi R.**, New sample preparation for quantitative laser desorption mass spectrometry and optical spectroscopy, *Rev. Sc. Inst.*, 1998, (69), 1828-1832.
- [Haefliger, 1999] **Haefliger O.P., Buchelli T.D., Zenobi R.**, Time resolved identification of aerosol emission source using organic tracers, Oral communication, *The 6<sup>th</sup> European Meeting on Mass Spectrometry in Occupational and Environmental Health*, September 1-3, 1999, Suède, Stockholm.

- [Hankin, 1996] **Hankin S.M., John P., Simpson A.W., Smith G.P.**, Spatially resolved time-of-flight mass spectrometry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Quantification studies, *Anal. Chem.*, 1996, (68), 3238-3243.
- [Hankin, 1997] **Hankin S.M., John P., Smith G.P.**, Laser time-of-flight mass spectrometry of PAH-Picrates complexes, *Anal. Chem.*, 1997, (69), 2927-2930.
- [Hastings, 1956] **Hastings S.H., Johnson B.H., Lumpkin H.E.**, Analysis of the aromatic fraction of virgin gas oils by mass spectrometer, *Anal. Chem.*, 1956, (28), 1243-1247.
- [Hsu, 1994] **Hsu C.S., Liang Z., Campana J.E.**, Hydrocarbon characterization by ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1994, (66), 850-855.
- [Joblin, 1997a] **Joblin C., Masselon C., Boissel P., Parseval P., Martinovic S., Muller J.F.**, Simulation of interstellar aromatic hydrocarbons using ion cyclotron resonance. Preliminary results, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 1997, (11), 1619-1623.
- [Joblin, 1997b] **Joblin C, Boissel P., DeParseval P.**, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon lifetime in cometary environments, *Planetary and Space Science*, 1997, (45), 1539-1542.
- [Johnson, 1967] **Johnson B.H., Aczel T.**, Analysis of complex mixtures of aromatic compounds by high resolution mass spectrometry at low ionizing voltages, *Anal. Chem.*, 1967, (39), 682-685.
- [Kendrick, 1963] **Kendrick E.**, A mass scale based on  $CH_2=14.000$  for high resolution mass spectrometry of organic compounds, *Anal. Chem.*, 1963, (36), 2146-2154.
- [Lumpkin, 1954] **Lumpkin H.E., Johnson B.H.**, Identification of compound types in a heavy petroleum gas oil, *Anal. Chem.*, 1954, (26), 1719-1722.
- [Lumpkin, 1964] **Lumpkin H.E.**, Analysis of a trinuclear aromatic petroleum fraction by high resolution mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1964, (36), 2399-2401.
- [Marty, 1996] **Marty P., DeParseval P., Klotz A., Chaudret B., Serra G., Boissel P.**, Gas phase formation and reactivity of iron naphthylene cations : a route for polycyclic aromatic hydrocarbon growth, *Chem Phys Letters*, 1996, 256, 669-674.
- [Milenkovic, 1999] **Milenkovic A., Schulz E., Meille V., Loffreda D., Forissier M., Vrinat M., Sautet P., Lemaire M.**, Selective elimination of alkyl dibenzothiophenes from gas oil by formation of insoluble charge transfer complexes, *Energy & Fuels*, 1999, (13), 881-887.

- [Muller, 1985] **Muller J.F., Krier G., Verdun F., Lamboule M., Muller D.**, Ionization of organic crystals with a tunable dye laser connected to a LAMMA instrument, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1985, (64), 127-138.
- [Rogers, 1998a] **Rodgers R.P., White F.M., Hendrickson C.L., Marshall A.G.**, Resolution, elemental composition, and simultaneous monitoring by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of organosulfur species before and after diesel fuel processing, *Anal. Chem.*, 1998, (70), 4743-4750.
- [Rogers, 1998b] **Rodgers R.P., White F.M., McIntosh D.G., Marshall A.G.**, 5,6 tesla Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer for analysis of volatile complex mixtures, *Review of Scientific Instruments*, 1998, (69) 2278-2284.
- [Rogers, 1999] **Rodgers R.P., Blumer E.N., Marshall A.G.**, Characterisation of a jet fuel (JP-8) spill site and compositional monitoring of the weathering process by FT-ICR mass spectrometry, *Proceeding of the 47<sup>th</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, June 13-17, 1999, Dallas, Texas.
- [Scheppelle, 1983a] **Scheppelle S.E., Chung K.C., Hwang C.S.**, Computer processing of mass-spectral data. I. Assignment of formulas to experimental masses; chemical and mathematical principles, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1983, (49), 143-178.
- [Scheppelle, 1983b] **Scheppelle S.E., Grindstaff Q.G., Grigsby R.D., McDonald S.R., Hwang C.S.**, Computer processing of mass-spectral data. II. Assignment of formulas to experimental masses illustrating program FZM; effects of electron mass and functional form of exponential scan law on accuracy of mass measurement, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1983, (49), 179-209.
- [Srzić, 1996a] **Srzić D., Kazazić S., Klasinc L.**, Gas-phase reaction of iron  $\text{Fe}^+$  ions with phenanthrene and 9-azaphenanthrene in a laser desorption/ionization Fourier transform mass spectrometry experiment, *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, 1996, (10), 688-690.
- [Srzić, 1996b] **Srzić D., Kazazić S., Klasinc L.**, Deuterium labeling study of the gas-phase reaction of  $\text{Fe}^+/\text{Cr}^+$  with pyrene by FTMS, *Croatica Chemica Acta*, 1996, (69), 1449-1454.
- [Srzić, 1997] **Srzić D., Kazazić S., Klasinc L., Budzikiewicz H.**, Gas-phase synthesis and reactions of complexes of polycyclic aromatics with metallic positive ions, *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, 1997, (11), 1131-1133.



- [Verdun, 1985] **Verdun F.**, "Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques in situ et étude de l'ionisation en phase solide avec effets de résonance par microsonde LAMMA", *Thèse de l'Université de Metz*, 31 octobre 1985.
- [Zhan, 1995] **Zhan Q., Voumard P. Zenobi R.**, Application of two-step laser mass spectrometry to the chemical analysis of aerosol particle surfaces, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 1995, (9), 119-127.
- [Zhan, 1997] **Zhan Q., Zenobi R., Buseck PR., Teerman S.**, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in kerogens using two-step laser mass spectrometry, *Energy & Fuels*, 1997, (11), 144-149.

## **CHAPITRE IV**

### **Etude des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et des alkyldibenzothiophènes par GC/ITMS**

## Chapitre IV : Etude des HAP et des alkyldibenzothiophènes par GC/ITMS

### *IV.A-Introduction*

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier couplée à l'ionisation laser permet de détecter les composés avec une grande sensibilité, d'étudier une large plage de masse (composés de haut poids moléculaire) et de pouvoir séparer, grâce à la haute résolution, des composés isobares. Elle présente par ailleurs l'avantage d'étudier les composés sur support (filtres, membranes) et de pouvoir définir avec précision la localisation des composés. En ce qui concerne la différenciation des isomères, certains composés comme le pyrène et le fluoranthène ont manifesté des rendements d'ionisation différents en fonction de l'irradiance utilisée. Ainsi l'intensité des pics obtenue pour le fluoranthène furent important à forte irradiance alors que pour le Pyrène, l'ionisation s'effectue préférentiellement à une irradiance proche du seuil de désorption. Mais cette méthode n'est pas applicable aux différentes familles d'isomères.

Cette différenciation est primordiale surtout lorsqu'on connaît les risques cancérigènes et/ou mutagènes importants que peut représenter cette classe de composés (cf. Chapitre II: caractéristiques toxicologiques). Il est donc nécessaire de pouvoir distinguer et quantifier dans un mélange la présence du benz[*a*]anthracène (classe 2A)<sup>1</sup> des autres isomères triphénylène et chrysène (classe 3).

L'identification des alkyldibenzothiophènes et de leurs isomères de position est aussi très importante car cela nous permet de définir les rendements d'hydrodésulfuration. D'autre part, ces composés peuvent être également carcinogènes.

La chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse quadripolaire (ITMS<sup>2</sup>) en mode d'ionisation chimique est alors apparue comme une méthode de choix pour répondre à ces besoins.

---

<sup>1</sup> Cf. classement IARC Chapitre I

<sup>2</sup> Ion Trap Mass Spectrometer: Spectromètre de masse à piégeage d'ions

## IV.B-Dispositifs expérimentaux

Le dispositif utilisé est composé d'un four chromatographique (GC 3800) équipé d'un injecteur programmable en mode split/splitless (1079 universal capillary) suivi d'un spectromètre à piégeage d'ions (SATURN™ 2000).

### IV.B.1-Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse repose sur le principe de séparation des solutés en effectuant un partage entre deux phases :

- ◆ la phase fixe (constituée par la colonne) qui permet de retenir les solutés
- ◆ la phase mobile (constituée par le gaz vecteur hélium) qui permet de vaporiser et d'entraîner les solutés vers le détecteur.

#### IV.B.1.1-Schéma du dispositif

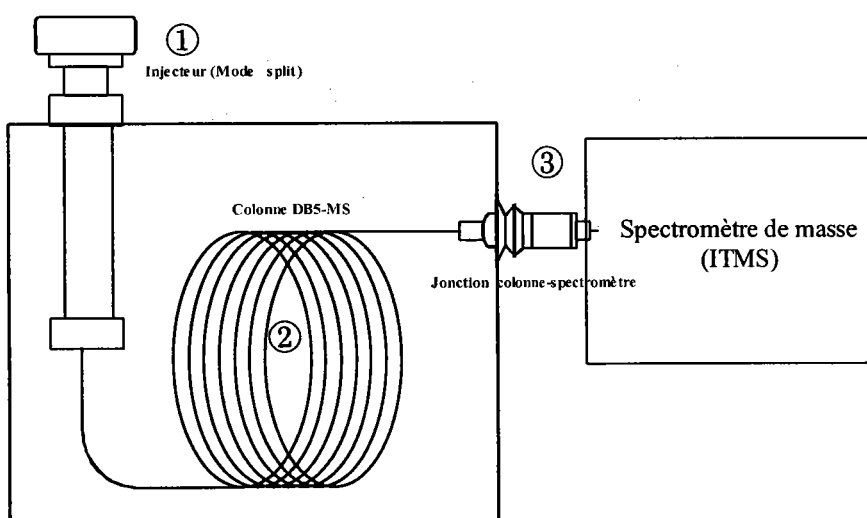


Figure 1: Chromatographie en phase gazeuse

#### IV.B.1.2-Optimisation des conditions opératoires

Sur la Figure 1, on peut définir trois zones qui conditionnent le transfert des espèces vers le détecteur : la colonne ①, l'injecteur ② et la jonction colonne-détecteur ③.

Plusieurs paramètres doivent donc être optimisés : le choix de la colonne, les rampes de température et le flux du gaz vecteur pour la partie ①, la température et le mode d'injection (avec ou sans division du débit du gaz vecteur, introduction directe ou injection d'un grand volume de soluté) en ce qui concerne l'injecteur ②, et pour terminer la température de la

ligne de transfert ③. Tous ces paramètres sont conditionnés en fonction du type de composés étudiés et de la solution considérée (concentrée ou très diluée).

Le choix du solvant est par ailleurs un facteur non négligeable puisqu'il peut affecter le temps de rétention des composés et induire un bruit de fond important. Les solvants compatibles avec les HAP et les alkyldibenzothiophènes (alkylDBT) sont respectivement les suivants (par température d'ébullition croissants) : le dichlorométhane (39.8°C), le chloroforme (61.2°C), le benzène (80.1°C) et le toluène (110.6°C). Le dichlorométhane a donc été choisi pour permettre de minimiser les perturbations.

### *a-Détermination de la colonne et de la rampe de température*

La colonne utilisée est une "DB5-MS J&W Scientific", non-polaire de dimensions 30m×0.25mm×0.25µm. Les limites de température de cette colonne varient de -60°C à 325/350°C. Sa phase est composée de (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane. Cette colonne présente l'avantage de pouvoir étudier à la fois les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les alkylDBT. D'autre part, elle possède un faible "relargage" en limite de température (320°C).

Pour l'étude du mélange HAP et alkylDBT, nous avons travaillé sur une plage de température allant de 120° à 320°C. De 120°C à 180°C nous avons défini une première rampe de température à la vitesse de 10°/min pour permettre de ne pas saturer le détecteur avec le pic du solvant. Puis de 180°C à 320°C, nous avons testé plusieurs rampes de température allant de 2.5°C à 15°C/min (Tableau I).

En utilisant des rampes de température trop rapides (de l'ordre de 10 à 15°C/min), la séparation chromatographique ne s'effectue pas correctement et les composés de haut poids moléculaire n'apparaissent pas. Par ailleurs, si l'on ajoute un plateau en fin d'expérience, l'intensité du relargage (exprimé par le courant ionique total) est trop importante pour obtenir une bonne sensibilité.

Rampe de température	Temps total d'analyse	Nombre de composés détectés	Intensité du "relargage" Courant ionique total (TIC)
180°C-320°C			
15°C/min	16 min	15	30 000
10°C/min	20 min	20	25 000
<b>5°C/min</b>	<b>34 min</b>	<b>23</b>	<b>10 000</b>
2.5°C/min	60 min	23	4 500

**Tableau I: Variation du courant ionique total en fonction des rampes de températures de la colonne**

Pour éviter des temps d'expériences trop longs, la rampe à 2.5°C/min n'a été utilisée que pour les pics nécessitant une meilleure résolution (228, 252, 278). Le programme suivant (Figure 2) a donc été adopté :

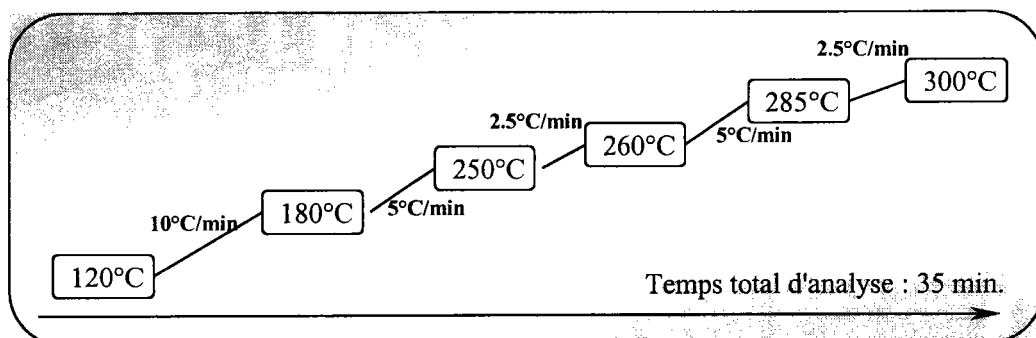


Figure 2: Programme de température du four chromatographique

### *b-Détermination de la température de l'injecteur et du mode d'injection Split/Splitless*

L'injecteur (Varian1079) peut être utilisé dans cinq modes différents : Avec ou sans division du flux (Mode "split"/"splitless"), sans division avec un programme de température ("temperature ramped splitless"), en injection directe ("on-column") ou injection d'un grand volume ("large volume"). Le passage d'un mode à l'autre nécessite d'adapter les programmes de température, le débit du gaz vecteur et parfois le changement de l'insert.

**Injection en mode split isotherme** : Ce mode d'injection est utilisé pour l'analyse d'échantillons relativement concentrés et purs. En effet, en effectuant une division au niveau de l'injecteur, on évite ainsi de saturer les détecteurs. Une partie des produits vaporisés est introduite directement dans la colonne alors que le reste est évacué vers une ligne de purge. (Figure 3)

Cette division est contrôlée par le rapport de division :

$$\text{Rapport de division} = \frac{\text{Débit total} - \text{Débit de la purge}}{\text{Débit de la colonne}}$$

Dans notre configuration, ces débits sont contrôlés par une électrovanne permettant ainsi d'avoir un flux d'hélium constant pendant toute la durée de l'analyse et égale à 1 ml/min.

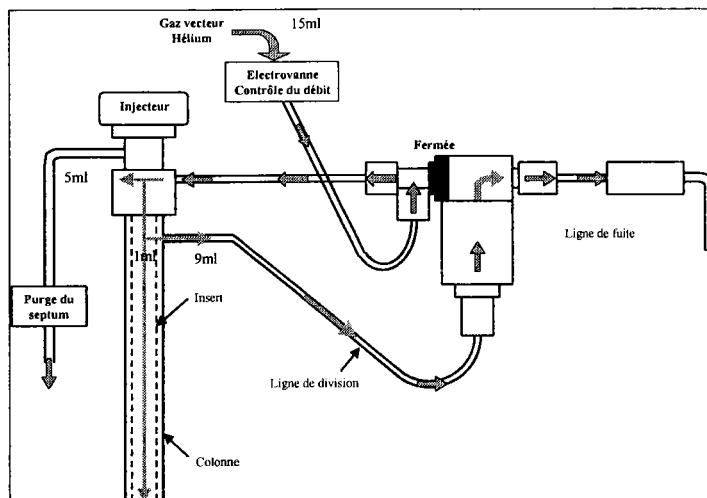


Figure 3: Parcours du gaz vecteur en mode split

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. Ce mode d'introduction peut induire cependant une discrimination des composés en fonction de leur polarité, leur volatilité. De plus, comme l'introduction des espèces s'effectue manuellement, les variations de volume injecté entraînent de grandes différences au niveau des intensités chromatographiques des pics (de l'ordre de 20%).

**Injection en mode splitless isotherme :** Le principe du mode splitless repose sur la vaporisation de l'échantillon dans un injecteur chaud et un transfert lent vers la colonne. La division du gaz vecteur s'effectue en amont. Ainsi pendant une période d'environ 30-90s le débit du gaz balaie l'injecteur et entraîne tous les produits dans la colonne. Puis la ligne de purge est rouverte pour permettre de nettoyer l'injecteur et éviter tout dépôt. La section supérieure de l'insert entoure l'aiguille de telle sorte qu'elle empêche toute fuite de vapeur vers le haut. (Figure 4)

Ce mode d'injection est privilégié pour les études quantitatives. Cependant il nécessite des temps d'expérience relativement longs pour permettre d'obtenir une bonne sensibilité (l'intensité du courant ionique augmente sensiblement). D'autre part, les variations du courant ionique obtenues sont toujours importantes (de l'ordre de 15%) en injection manuelle.

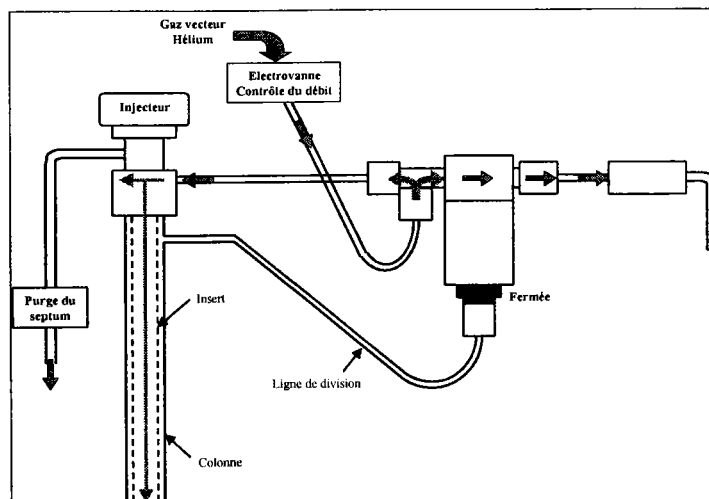


Figure 4: Parcours du gaz vecteur en mode splitless

**Injection en mode splitless avec une rampe de température :** Ce type d'injection est recommandé pour les échantillons qui se dégradent à hautes températures (composés thermolabiles) ainsi que pour les échantillons ayant une gamme de points d'ébullitions très variée (mélanges d'hydrocarbures). L'injecteur est maintenu à une température égale ou légèrement inférieure au point d'ébullition du solvant. L'échantillon est déposé à la surface de l'insert. Après injection, la température augmente rapidement et l'échantillon est vaporisé dans la colonne. La température de la colonne est maintenue à une faible valeur pendant 2 mn pour permettre le maximum de transfert des produits. Ce procédé d'injection permet de vaporiser plus lentement l'échantillon pour réduire tout risque de discrimination.

**Injection directe :** Dans ce mode d'injection, l'insert est fixé à la colonne ce qui assure le transfert de la totalité de l'échantillon. Le produit est injecté à la température d'ébullition du solvant et la rampe de température permet d'introduire progressivement l'échantillon dans la colonne.

**Injection Large volume :** Ce mode d'injection est utilisé dans le cas d'échantillons qui nécessitent un niveau de détection particulièrement bas et qui nécessitent alors de grands volumes injectés ( $>5 \mu\text{l}$ ). Le solvant est vaporisé rapidement et les composés sont transférés progressivement dans la colonne. Le passeur automatique permet d'injecter des quantités supérieures à  $100 \mu\text{l}$  d'échantillons.



Le Tableau II résume les conditions opératoires pour chaque mode utilisé :

	<b>Division isotherme</b>	Sans division isotherme	Sans division Avec rampe de température	Injection directe	Grand volume
Type d'analyse	<b>Echantillons relativement concentrés et purs</b>	Composés dilués Mesure quantitative	Composés thermolabiles / Mélanges d'hydrocarbures	Mesures quantitatives	Détection de composés très dilués
Température de l'injecteur	<b>250°C</b>	250°C	<b>65-250°C</b>	<b>50-250°C</b>	66-250°C
Débit du gaz temps/division/ rapport de division	<b>0.0/ split / 10</b>	0.0/ splitless 0.75 / split / 50	0.0/ splitless <b>2.0 / 0n / 50</b>	0.0/ splitless 2.0 / 0n / 50	0.0 / split / 50 1.0/ splitless 3.0 / split / 50
Quantité injectée	<b>1µL-10µL</b>	0.1µL-0.5µL	0.1µL-0.5µL	<2µL	>5µL
Remarques	<b>Injection rapide</b>		Analyse de petites quantités	Injection lente Insert spécifique	Passeur Automatique

**Tableau II : Conditions expérimentales des cinq modes de l'injecteur**

Pour cette présente étude, notre choix s'est porté sur le mode avec division du débit du gaz vecteur pour plusieurs raisons :

- ◆ Les solutions étaient relativement concentrées (de l'ordre  $10^{-4}$ M).
- ◆ Pour minimiser les écarts de volume injecté, nous avons préféré utiliser des volumes de l'ordre de 1µL.

Nous avons fait varier la température de l'injecteur de 180°C à 320°C. Pour des températures supérieures à 320°C, le septum utilisé (Thermogreen LB-2) semble se dégrader et de nombreux pics de siloxanes ont été observés. A 280°C, la température est trop élevée et les composés de haut poids moléculaire apparaissent difficilement en chromatographie. Entre 200°C et 250°C, les résultats obtenus sont relativement similaires. La température de 250°C a donc été adoptée.

En ce qui concerne la jonction colonne-spectromètre, elle est assurée par la ligne de transfert dont la température peut varier. Cette ligne est restée maintenue à une température de 220°C pour éviter la condensation des produits au niveau de la jonction et pour permettre un bon transfert de produits.

*c-Chromatogramme obtenu pour 24 composés*

Une solution de vingt quatre composés comprenant six types d'isomères ( $m/z=178, 202, 216, 228, 252$  et  $278$ ) a été préparée. (Tableau III)

Les conditions expérimentales sont les suivantes:

Colonne: DB5-MS, débit du gaz vecteur=1 ml/min (hélium), programme de température: 120°C-180°C (10°/min), 180°C-250°C (5°/min), 250°C-260°C (2,5°/min), 260°C-285°C (5°/min), 285°C-300°C (2,5°/min).

Injecteur: 250°C, Mode split avec un rapport de division de 1/10.

Ligne de transfert: 220°C.

Composés	Formule	Masse (g/mol)	Concentration (M)	Temps de rétention $t_R$
9,10-dihydroanthracène	$C_{14}H_{12}$	180,25	1,14E-03	8,358
DBT	$C_{12}H_8S$	184,26	1,03E-03	9,509
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	178,24	6,56E-04	9,909
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	178,24	6,57E-04	10,078
4-méthylDBT	$C_{13}H_{10}S$	198,26	9,21E-04	10,098
4H-cyclopenta[def]phénanthrène	$C_{15}H_{10}$	190,26	6,24E-04	11,949
4,6diméthylDBT	$C_{14}H_{12}S$	212,26	8,23E-04	12,489
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$	202,26	6,78E-04	14,268
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	202,26	5,05E-04	15,137
9,10-diméthylantracène	$C_{16}H_{14}$	206,29	5,85E-04	15,349
11H-Benzo[a]fluorène	$C_{17}H_{12}$	216,28	6,88E-04	16,668
11H-Benzo[b]fluorène	$C_{17}H_{12}$	216,28	8,27E-04	16,957
Benzo[ghi]fluoranthène	$C_{18}H_{10}$	226,29	4,43E-04	19,489
Benz[a]anthracène	$C_{18}H_{12}$	228,3	6,57E-05	20,458
Chrysène	$C_{18}H_{12}$	228,3	5,13E-04	20,538
Triphénylène	$C_{18}H_{12}$	228,3	4,64E-04	20,599
Benzo[j]fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	252,32	3,59E-04	26,000
Benzo[e] pyrène	$C_{20}H_{12}$	252,32	1,01E-03	27,197
Benzo[a]pyrène	$C_{20}H_{12}$	252,32	4,73E-04	27,448
Pérylène	$C_{20}H_{12}$	252,32	1,02E-03	27,840
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	$C_{22}H_{12}$	276,34	2,87E-04	32,548
Pentacène	$C_{22}H_{14}$	278,36	6,79E-04	33,258
Picène	$C_{22}H_{14}$	278,36	2,20E-04	33,261
Benzo[b]chrysène	$C_{22}H_{14}$	278,36	4,13E-04	33,261

Tableau III: Concentration et temps de rétention des produits injectés

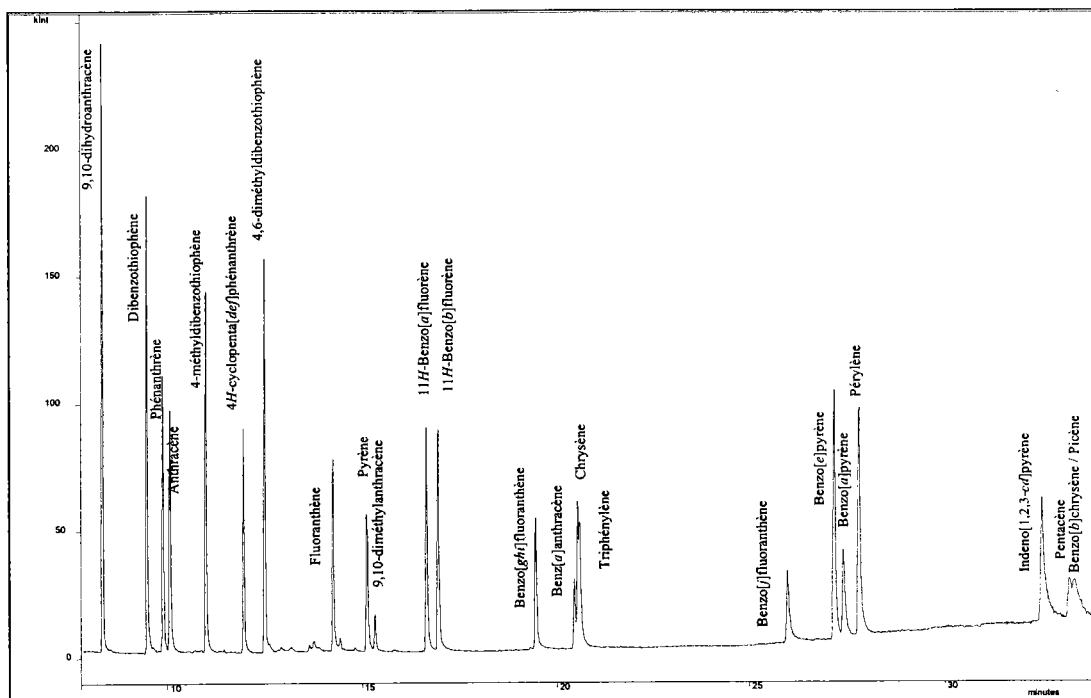


Figure 5: Chromatogramme des 24 composés étudiés

Sur la Figure 5, on observe la coélution des produits de masse 228 (benz[*a*]anthracène, le chrysène et le triphénylène) ainsi que les produits de masse 278 (pentacène, picène, benzo[*b*]chrysène). Pour ces derniers, au problème de séparation s'ajoutent des difficultés préalables de solubilisation dans le dichlorométhane.

### *d-Chromatogramme des alkylidibenzothiophènes en C3*

Trois échantillons ont été fournis par la société TotalFina pour pouvoir effectuer la différenciation par FTICRMS avec le composé isobare (benzo[*ghi*]fluoranthène) et les trois alkylidibenzothiophènes.

Nous avons étudié ces trois échantillons correspondant aux trois isomères de position : le 1,2,6-triméthylidibenzothiophène, le 1,4,6-triméthylidibenzothiophène et le 2,4,6-triméthylidibenzothiophène par GC/MS pour tenter de différencier ces trois isomères par ionisation chimique. D'autre part, nous avons adopté un programme de température similaire à celui utilisé pour les mélanges d'hydrocarbures précédents à savoir

- ♦ de 120°C à 180°C, une pente de 10°/min
- ♦ de 180°C à 250°C une pente de 5°/min

Le temps total d'analyse étant dans ce cas réduit à 20min.

La Figure 6 représente le chromatogramme obtenu pour le premier composé 1,4,6DBT. On voit apparaître sept pics chromatographiques ce qui nous indique que le composé n'est pas totalement pur.

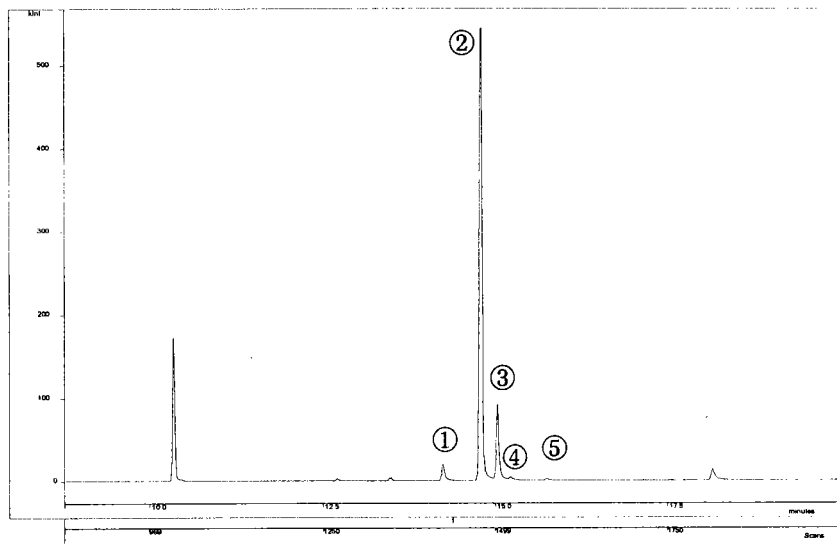


Figure 6 : Chromatogramme du composé 1,4,6-triméthylidibenzothiophène

Les spectres de masse des différents pics ont alors été comparés. La Figure 7 présente le spectre de masse correspondant au pic 2 de la figure précédente. On obtient seulement deux fragments majoritaires: le pic moléculaire à la masse 226Th et la perte du groupement méthyle à la masse 211Th. Nous avons ensuite comparé les spectres de masse correspondant aux autres composés et nous avons trouvé que les quatre composés 1,3,4,5 avaient rigoureusement la même empreinte spectrale avec notamment des fragments  $[M-CH_3]^+$  similaires. Ce qui veut dire qu'ils constituent des isomères de position du composé principal 1,4,6-TriMeDBT.

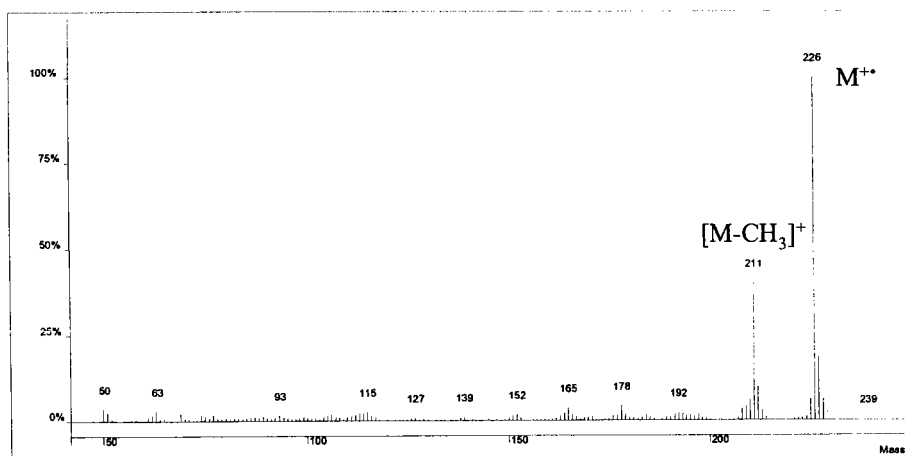


Figure 7 : Spectre de masse relatif au 1,4,6-triméthylidibenzothiophène (pic n°2)

Par conséquent, il est impossible par impact électronique de pouvoir différencier les différents isomères du triméthylidibenzothiophène. On ne peut donc pour l'instant que se baser sur leur temps de rétention.

Le pic n°2 étant majoritaire, on en conclut alors que le composé 1,4,6-triméthylDBT possède avec nos conditions expérimentales, un temps de rétention  $t_r$  de 14,79.

Nous avons procédé de même avec les autres échantillons du triméthylidibenzothiophène.

La Figure 8 présente le chromatogramme obtenu pour le composé 2,4,6-triméthylidibenzothiophène. Le pic chromatographique majoritaire apparaît pour un temps de rétention  $t_r(2,4,6\text{-TriMeDBT})=14,2$ . (pic n°1)

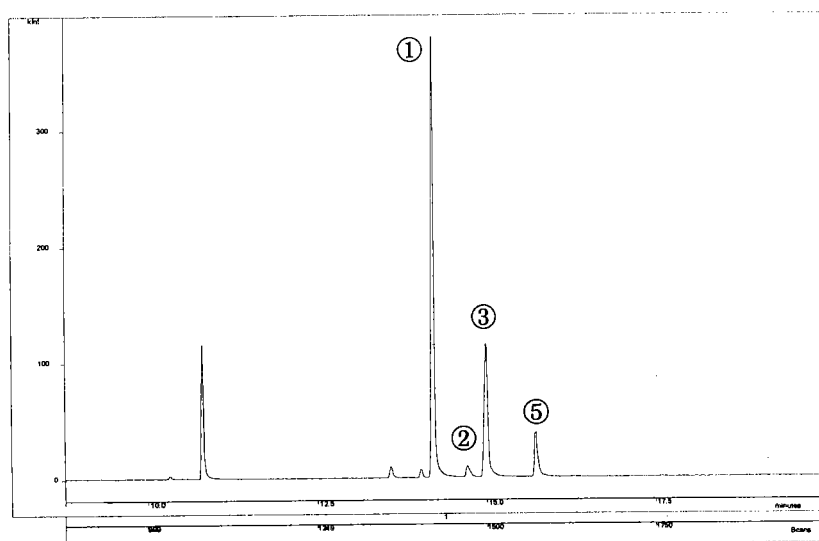


Figure 8 : Chromatogramme du composé 2,4,6-triméthylidibenzothiophène

Seul le troisième composé semble d'une plus grande pureté puisque l'on obtient un pic très intense pour un temps de rétention  $t_r(1,2,6\text{-TriMeDBT})=14,98$ . (pic n°3) (Figure 9)

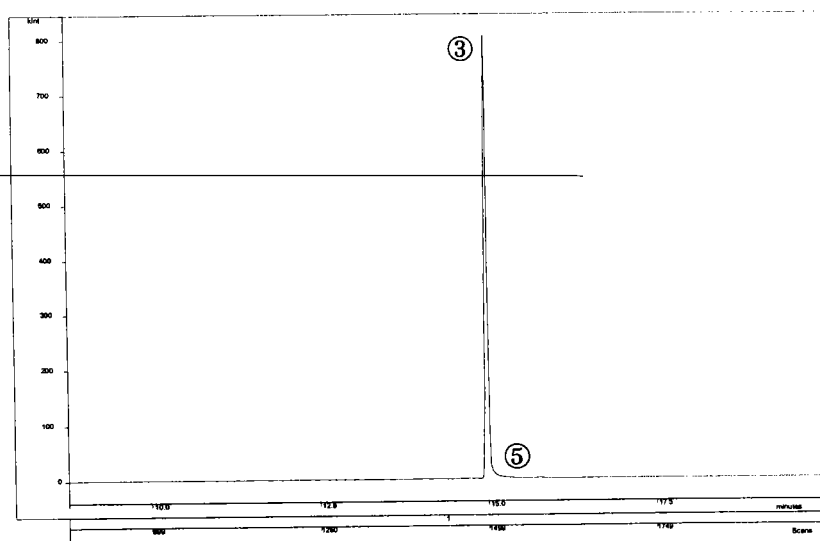


Figure 9 : Chromatogramme du composé 1,2,6-triméthylidibenzothiophène

Le Tableau IV indique les temps de rétention obtenus pour chaque pic.

	Temps de rétention		
	<b>1,4,6-DBT</b>	<b>2,4,6-DBT</b>	<b>1,2,6-DBT</b>
<b>1</b>	14.24 (3,9%)	<b>14.20</b> (100%)	-----
<b>2</b>	<b>14.79 (100%)</b>	14.70 (27,3%)	-----
<b>3</b>	15.03 (15,6%)	14.99 (30,5%)	<b>14.98 (100%)</b>
<b>4</b>	15.22 (0,78%)	-----	-----
<b>5</b>	15.76 (0,16%)	15.72 (9,7%)	15.74 (0,01%)

**Tableau IV: Temps de rétention des C3-DBT**

Par ailleurs, les isomères du triméthylDBT 4 et 5 n'ont pu être identifiés faute d'un composé de comparaison de même structure. Les indices de rétention obtenus n'ont pas pu être confirmés ou comparés avec ceux de la littérature. En effet, les seuls temps de rétention concernent les six isomères suivants : 1,3,7-TriMeDBT, 1,4,7-TriMeDBT, 2,4,6-TriMeDBT, 2,4,7-TriMeDBT, 2,4,8-TriMeDBT, 3,4,7-TriMeDBT et sont relatifs à des conditions expérimentales différentes des nôtres. [Mössner, 1999a, b].

## **IV.B.2-Piège à ions quadripolaire**

[Dawson, 1976], [March, 1989, 1995, 1997, 1998], [Todd, 1991a,b, 1999], [Cooks, Nourse, 1990].

### **IV.B.2.1-Description du dispositif**

Comme pour les expériences de spectrométrie de masse à transformée de Fourier, toutes les étapes de la séquence d'analyse (ionisation, piégeage, excitation et détection) s'effectuent dans l'enceinte de la cellule. La Figure 10 présente le schéma d'un piège quadripolaire :

L'ionisation des molécules neutres provenant de la colonne chromatographique s'effectue par réaction ion-molécule. Un courant électrique de l'ordre de 10 à 20 $\mu$ A traverse un filament et les électrons, émis par chauffage, sont accélérés et focalisés par un système de lentille 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. Le temps d'ionisation peut ainsi varier de 10 $\mu$ s à 25ms. L'énergie cinétique acquise par les électrons au cours de l'accélération est alors suffisante pour permettre par réaction ion-molécule l'ionisation des espèces.

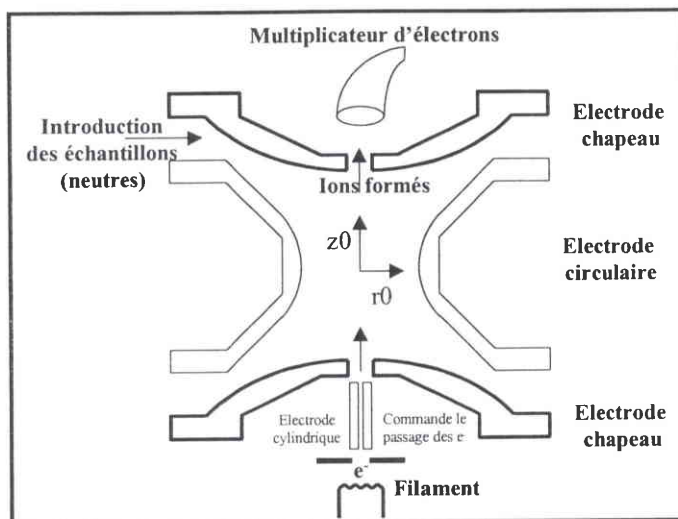


Figure 10 : Représentation schématique du piège à ion

Le piégeage des ions formés s'effectue par l'application d'une tension alternative de fréquence fixe (1,1Mhz) sur l'électrode circulaire. On parlera par la suite de tension RF car les fréquences de cette tension alternative se situent dans le domaine des radiofréquences. Le confinement des ions est alors assuré par la présence d'un gaz tampon (hélium provenant de la colonne). Le potentiel appliqué sur les deux autres électrodes chapeaux est en général nul mais dans les phases d'éjection ou de séquences MS/MS, des tensions alternatives supplémentaires seront appliquées pour améliorer le signal (modulation axiale). La Figure 11 représente les trois électrodes de piégeage. L'espacement et l'isolation électrique entre les trois électrodes sont assurés par deux anneaux en quartz (non représenté).

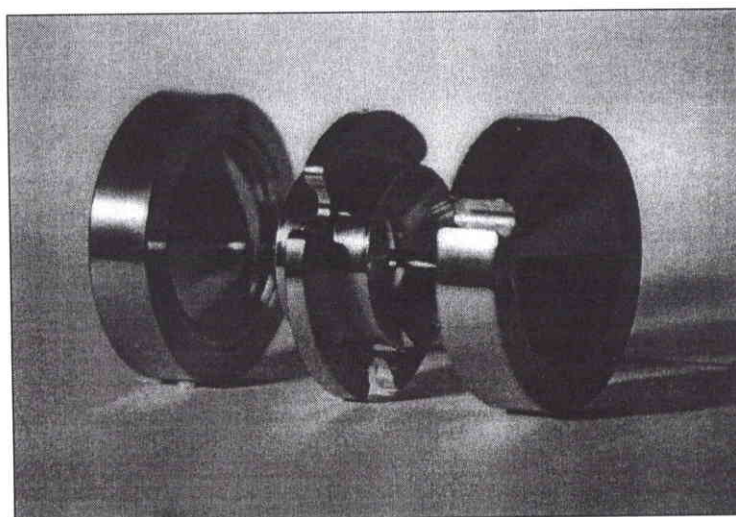


Figure 11 : Photographie des trois électrodes

La détection des ions s'effectue au moyen d'une dynode de conversion. Le multiplicateur d'électrons convertit alors le courant ionique obtenu en courant électrique produisant un potentiel proportionnel à l'intensité du signal.

En ce qui concerne la pression résiduelle, un vide de l'ordre de  $10^{-4}$ Pa est maintenu dans le piège et une température de 200°C est appliquée pour éviter tous les phénomènes de recondensation.

**IV.B.2.2-Principe de confinement**

Les développements théoriques et les applications ont été traités en détail dans les deux ouvrages de P. Dawson et R.E. March. [Dawson, 1976], [March, 1989].

Nous détaillerons ici essentiellement les équations qui régissent le mouvement des ions et la définition des zones de stabilité des ions dans notre piège.

*a-Equation du potentiel*

Le potentiel appliqué sur l'électrode circulaire, crée au sein de la cellule, un champ électrique quadripolaire. Si l'on considère qu'il constitue un champ électrique quadripolaire idéal, l'équation du potentiel  $\Phi(r,z)$  doit satisfaire en tout point du piège l'équation de Laplace  $\nabla^2\Phi=0$  et il peut être décrit par l'expression suivante : (en se plaçant dans le système des coordonnées cylindriques)

$$\Phi(r, z, t) = (ar^2 + bz^2 + c)$$

En considérant les conditions aux limites suivantes avec  $r_0$  le rayon de l'électrode circulaire et  $z_0$  la distance entre le centre du piège et les électrodes chapeaux :

$$\Phi(r_0, 0, t) = ar_0^2 + c = \Phi_0 \text{ (potentiel } \Phi_0 \text{ appliqué sur l'électrode circulaire)}$$

$$\Phi(0, z_0, t) = -az_0^2 + c = 0 \text{ (potentiel nul appliqué sur les électrodes chapeaux)}$$

avec  $\Phi_0=U+V\cos\Omega t$

On en déduit pour les paramètres a et c l'expression :

$$a = \frac{\Phi_0}{(r_0^2 + 2z_0^2)} \text{ et } c = \frac{2z_0^2\Phi_0}{(r_0^2 + 2z_0^2)}$$

Si on admet que la relation  $r_0^2 = 2z_0^2$  est vérifiée, l'expression du potentiel électrique s'exprime par

$$\Phi(r, z, t) = \frac{\Phi_0}{2r_0^2}(r^2 - 2z^2) + \frac{\Phi_0}{2} \tag{IV.1}$$



*b-Equation du mouvement (équation de Mathieu) [Mathieu, 1868]*

Le champ électrique étant indépendant dans les deux directions de l'espace (radiale et axiale), les forces peuvent donc être déterminées séparément.

Le principe fondamental de la dynamique  $m\vec{\gamma} = q\vec{E}$  nous donne

$$F_z = m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = -e \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z} \quad \text{et} \quad F_r = m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = -e \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r}$$

On obtient alors les équations du mouvement suivant :

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{4e}{mr_0^2} (U + V \cos \Omega t) \cdot r = 0$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{8e}{mr_0^2} (U + V \cos \Omega t) \cdot z = 0$$

En introduisant un paramètre  $\xi = \Omega t/2$  sans dimension, les équations précédentes peuvent prendre la forme des équations de Mathieu

$$\frac{d^2 r}{d\xi^2} + (a_r - 2q_r \cos 2\xi) \cdot r = 0$$

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} + (a_z - 2q_z \cos 2\xi) \cdot z = 0$$

avec 
$$a_z = -2a_r = \frac{-8eU}{mr_0^2 \Omega^2} \quad \text{IV.2a}$$

Et 
$$q_z = -2q_r = \frac{4eV}{mr_0^2 \Omega^2} \quad \text{IV.2b}$$

Les deux relations IV.a et IV.b définissent alors ce que l'on appelle les **paramètres de stabilité**.

*c-Diagramme de stabilité*

Les solutions des équations de Mathieu constituent d'une part des valeurs réelles mais s'expriment aussi sous forme de solutions périodiques. Cependant aucune représentation par intégrale définie, aucune relation de récurrence à nombre fini de termes ne permet de définir les solutions propres de l'équation.

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (a - 2q \cos 2x) \cdot y = 0$$

Les développements mathématiques n'ont permis pour l'instant que de tabuler ces fonctions et les valeurs propres qui leur donnent naissance. [Campbell, 1955]

On utilise pour cela, la méthode de Ince :

Soit  $y = \sum_{r=0}^{\infty} (A_r \cos rx + B_r \sin rx)$ , la forme de la solution recherchée

On suppose que cette fonction satisfait l'équation de Mathieu et on obtient des relations de récurrences simples entre les coefficients  $A_r$  et  $B_r$ . Ces relations contiennent soit les coefficients  $A_r$ , soit les coefficients  $B_r$ . Ils sont donc indépendants. La solution périodique recherchée peut donc prendre l'une des quatre formes :

$$\begin{aligned}
 F_1(x) &= \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r}(q) \cdot \cos 2rx & G_1(x) &= \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r}(q) \cdot \sin 2rx \\
 F_2(x) &= \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r+1}(q) \cdot \cos(2r+1)x & G_2(x) &= \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r+1}(q) \cdot \sin(2r+1)x
 \end{aligned}$$

En considérant la première solution  $F_1(x)$ , solution paire, de période  $\pi$ , et en remplaçant le développement de cette solution dans l'équation de Mathieu, on obtient une formule de récurrence entre les coefficients (cf. développement en Annexe IV) du type :

$$\frac{A_{2r}}{A_{2r+1}} = \frac{-q}{4r^2 - a + q \frac{A_{2r+2}}{A_{2r}}} \tag{IV.3}$$

Cette relation constitue une fraction continue et illimitée. On peut montrer cependant que cette fraction converge (cf. Annexe IV) et on aboutit à une expression entre  $a$  et  $q$  appelée **équation caractéristique** :

$$a = \frac{-2q^2}{4 - a - \frac{q^2}{16 - a - \dots - \frac{q^2}{4r^2 - a}}} \tag{IV.4}$$

On procède de même pour les trois autres solutions périodiques et on obtient l'expression de quatre équations caractéristiques qui permettent d'obtenir les solutions des équations de Mathieu. A partir de ces solutions, on peut tracer les courbes caractéristiques point par point en utilisant la méthode des approximations successives : (Figure 12)

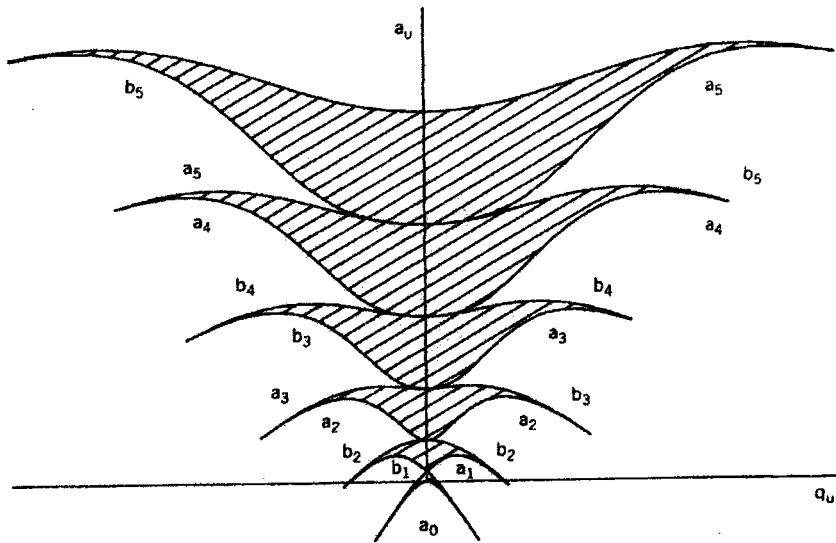


Figure 12 : Courbes caractéristiques [March, 1989]

Dans notre cas, les paramètres de stabilité :

$$a_z = -2a_r$$

$$q_z = -2q_r$$

Les courbes de stabilité peuvent être représentés pour les paramètres  $a_z$  et  $q_z$  (Figure 13).

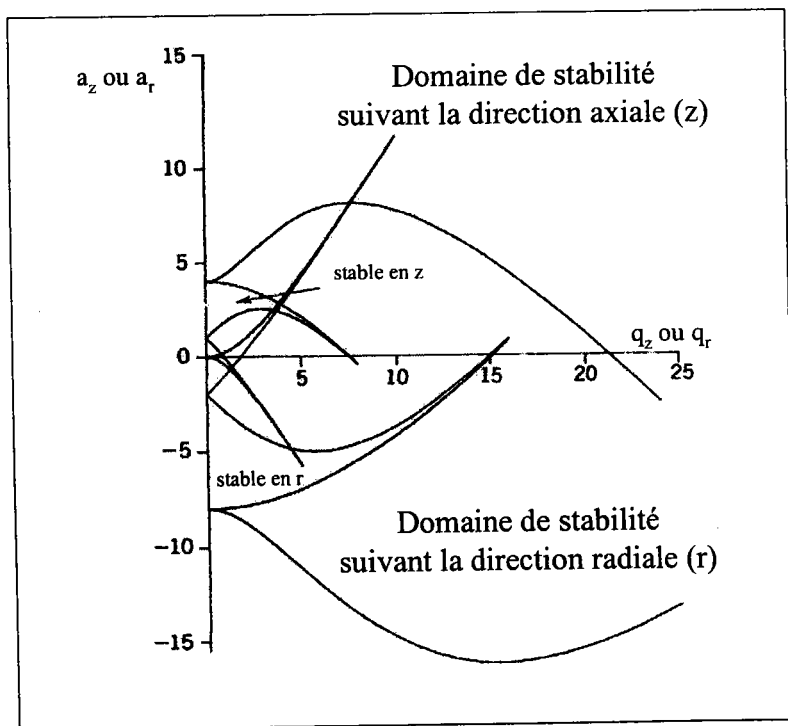


Figure 13 : Diagramme de stabilité suivant les deux directions radiales et axiales [March, 1989]

Les seuls domaines où les ions présentent une trajectoire stable dans les deux directions correspondent aux recouvrements des deux domaines. La zone de stabilité la plus proche de l'origine a été choisie car elle présente la plus grande surface et elle correspond à des valeurs d'amplitudes de tensions U et V accessibles au niveau instrumental.

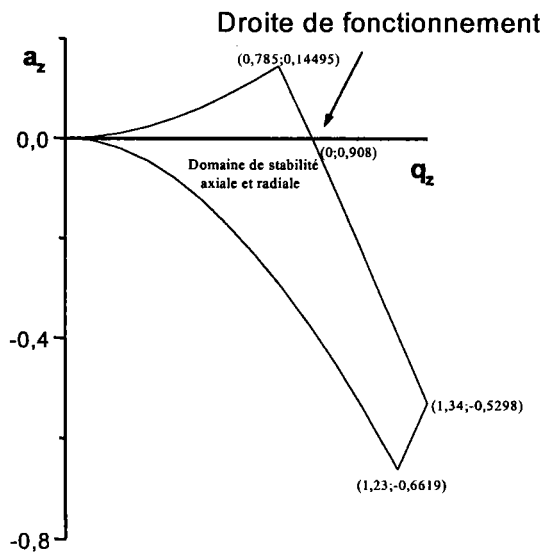
Si on se réfère aux équations IV.2a et IV.2b, chaque ion de rapport m/z donné peut être caractérisé par un couple de coordonnées  $(a_z, q_z)$  appelé point de fonctionnement et définissant sa position dans le diagramme de stabilité. D'autre part pour des amplitudes de tension U et V donnée, les points de fonctionnement sont disposés dans l'ordre **décroissant** des masses sur une droite appelée droite d'équation.

Dans notre cas, 
$$a_z = -2a_r = \frac{-8eU}{mr_0^2 \Omega^2} = 0 \text{ car } U=0$$

La droite de fonctionnement correspond alors dans notre cas à l'axe des abscisses.

$$q_z = -2q_r = \frac{4eV}{mr_0^2 \Omega^2} \tag{IV.5}$$

Ainsi tous les ions possédant une valeur de  $q_z$  comprise entre 0 et 0,908 présenteront une stabilité en z et en r alors que les ions de valeur  $q_z$  supérieur à 0,908 seront éjectés du piège.



**Figure 14 : Diagramme de stabilité et droite de fonctionnement**

IV.B.2.3-Description du mode de fonctionnement avec le Saturn 2000

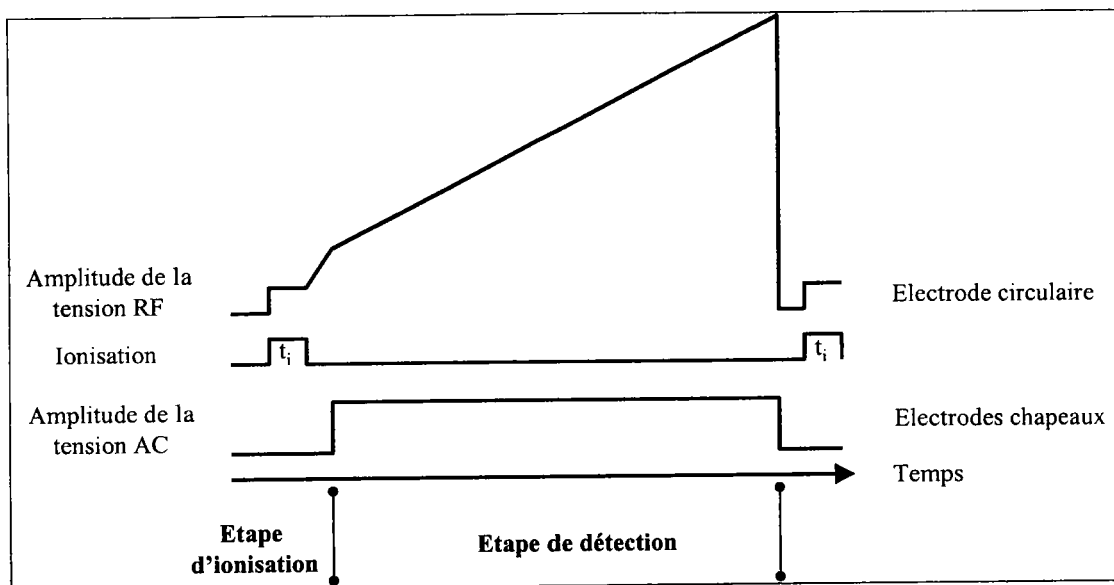


Figure 15: Séquence MS/EI

L'acquisition d'un spectre de masse par le piège ionique quadripolaire consiste en une fonction de balayage MS/EI qui repose sur deux principales étapes : (Figure 15)

- ♦ **l'étape d'ionisation** : Pendant un temps d'ionisation fixé entre  $10\mu s$  et  $25msec$ , le potentiel de grille situé au-dessus de l'électrode chapeau supérieure est porté à une valeur de  $+180V$  pour permettre le passage des électrons vers le piège à ions. 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. Pendant cette période, une tension de haute fréquence et d'amplitude  $100-500 V_{p-p}$  est appliquée sur l'électrode circulaire.

- ♦ **L'étape de détection** : Cette étape consiste à appliquer une tension alternative RF ( $f=1,1Mhz$ ) sur l'électrode circulaire. L'amplitude de cette tension varie progressivement pour permettre l'éjection successive des ions par instabilité axiale. 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.

Cette méthode d'éjection résonante a été proposée par l'équipe de Todd et développée sur le SATURN 2000 (Varian). [Stafford, 1984] Cette méthode repose sur le principe d'éjection des ions en déplaçant successivement leur point de fonctionnement et provoquant ainsi leur instabilité suivant l'axe Oz (direction axiale). (Figure 16).

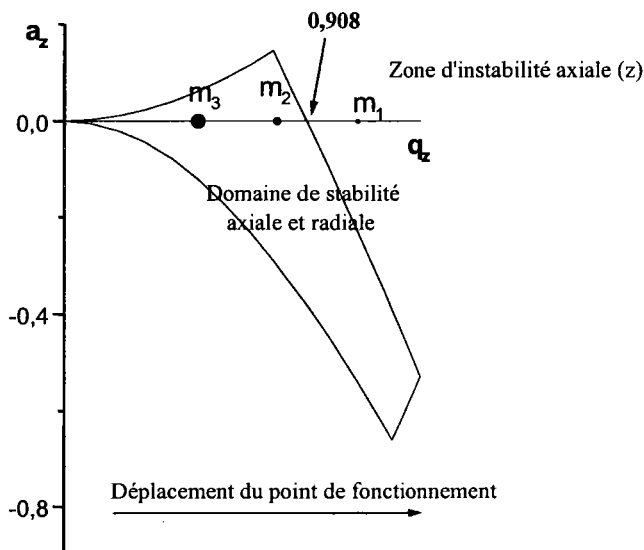


Figure 16 : Détection des ions par la méthode d'éjection sélective

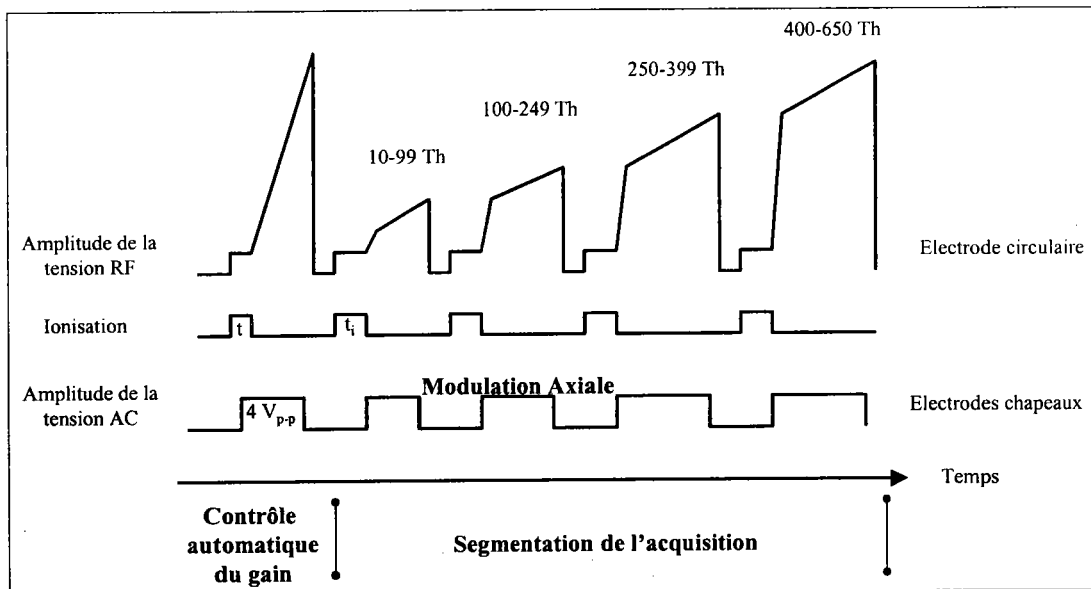
Pour ce faire, on applique une tension alternative ( $f=1,1\text{MHz}$ ) d'amplitude  $V$  sur l'électrode circulaire. A faible potentiel, les ions oscillent suivant une trajectoire stable dans la cavité du piège à ions. Mais dès que l'amplitude du potentiel augmente, le paramètre de stabilité  $q_z$  de chaque ion augmente (cf. Equation IV.2b) et les ions se déplacent successivement sur l'axe jusqu'à la limite de stabilité (où  $q_z$  est égal à 0.908).

#### IV.B.2.4-Contrôle automatique du nombre d'ions piégés (AGC)

Comme dans la configuration du piège ICR, le problème des effets de charges d'espaces se pose aussi dans le piège à ions quadripolaire. Plus le nombre d'ions présents dans le piège est important, plus la résolution et l'efficacité de confinement en sont affectés. Trois améliorations ont donc été implantées pour permettre de diminuer ces effets : l'application de la modulation axiale, la segmentation de l'acquisition et le contrôle automatique du temps d'ionisation : (Figure 17)

- ♦ Application d'un faible potentiel de fréquence (485Hz), d'amplitude fixe ( $4 V_{p-p}$ ) appliqué sur les électrodes chapeaux. En effet, les répulsions coulombiennes interviennent lorsque le nombre d'ions excède  $10^4$  à  $10^5$  ions/cm<sup>3</sup>. Cette fréquence correspond à la moitié de la fréquence RF. Ainsi, seuls les ions sur le point d'être éjectés sont affectés par cette fréquence. Les ions sont alors déplacés du centre du piège à ions vers une zone où le potentiel de RF est intense. Les ions s'éjectent alors plus facilement et la résolution en masse est améliorée.

♦ La segmentation de l'acquisition : l'éjection des ions ne s'effectue pas de la masse 10 à 650 Th mais a été scindée en quatre segments 10-99Th, 100-249Th, 250-399Th et 400-650Th. Comme l'éjection des ions s'effectue avec une vitesse de balayage constante de l'ordre de 5600 Th/sec, le temps de résidence des ions sur chaque segment dans le piège à ions est sans conteste réduit.



**Figure 17: Séquence AGC/EI/MS**

♦ Le dernier point permettant d'améliorer la résolution et le piégeage repose sur le contrôle automatisé de temps d'ionisation par la fonction AGC "Automatic Gain Control". En effet, ce contrôle permet de limiter le nombre d'ions dans le piège à ions et de le maintenir à un niveau inférieur à  $10^6$ - $10^7$  ions/cm<sup>3</sup> (capacité maximale du piège à ions). Ce mode consiste à ioniser pendant 0.1ms les molécules. On effectue ensuite un rapide balayage des ions en appliquant sur l'électrode circulaire une tension RF pour éjecter les ions de faibles masses (20-45 Th). Un second balayage de la masse 45 à 650Th éjecte les ions qui seront cette fois-ci détectés par le multiplicateur d'électrons. Celui-ci mesure alors le courant ionique total (TIC : Total Ion Current), courant proportionnel au nombre d'ions détectés. Grâce à cette valeur, le logiciel va permettre d'attribuer pour chaque segment un temps optimal d'ionisation (entre 10µsec et 25msec). Si le nombre d'ions détectés est faible, le temps maximal d'ionisation (25msec) est sélectionné pour permettre d'avoir le maximum de sensibilité. Dès que le nombre augmente, le temps décroît automatiquement pour éviter de saturer la cellule.

Une fois le balayage fini, le potentiel est placé à une valeur de 0V pendant 2msec pour permettre de nettoyer le piège de tout ion et de mettre le multiplicateur en attente avant de procéder à un nouveau balayage.

### IV.C-Spectre de masse des H.A.P. en Impact électronique

Les spectres obtenus pour les différents hydrocarbures aromatiques polycycliques et les alkyldibenzothiophènes révèlent une intense fragmentation due aux conditions de pression. Par ailleurs, on observe, pour la plupart des composés, des spectres rigoureusement identiques qui ne permettent pas d'effectuer la différenciation des isomères.

#### IV.C.1-Exemple d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les spectres de masse ont été obtenus à partir du chromatogramme vu précédemment.

La Figure 18 illustre le problème d'identification entre le 11*H*-benzo[*a*]fluorène et le 11*H*-benzo[*b*]fluorène à la masse 216 m/z. On observe qu'une très faible différence des intensités du pic moléculaire et du [M-H]<sup>+</sup>.

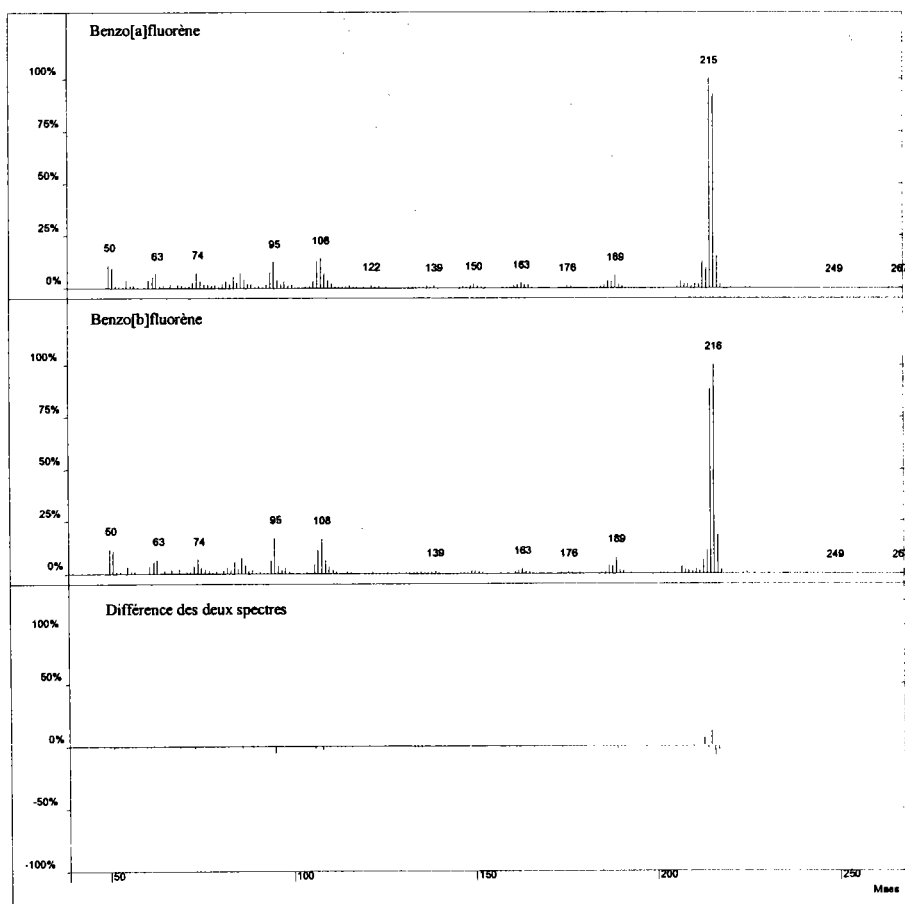


Figure 18: Spectre par impact électronique du 11*H*-benzo[*a*]fluorène (a) et du 11*H*-benzo[*b*]fluorène (b) (c) différences spectrales



### IV.C.2-Spectre de masse par impact électronique des alkyldibenzo- thiophènes

#### *a-Spectre IE du dibenzothiophène*

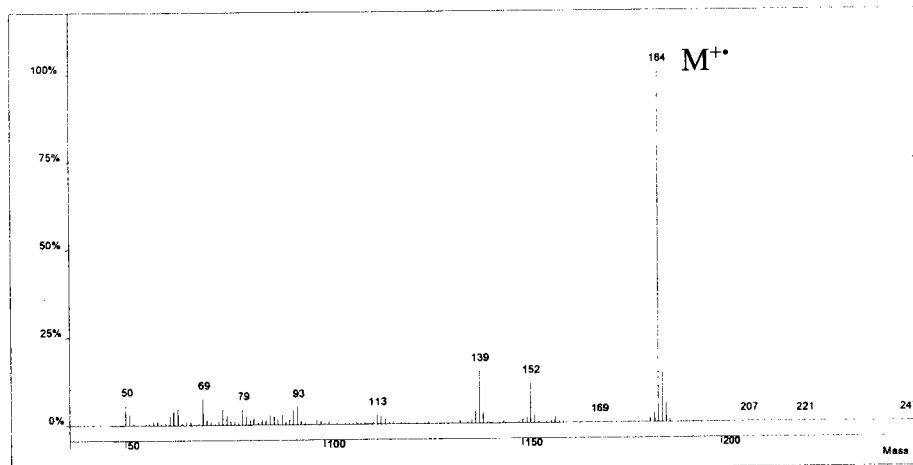


Figure 19: Spectre par impact électronique du dibenzothiophène

#### *b-Spectre IE du 4-méthyl-dibenzothiophène*

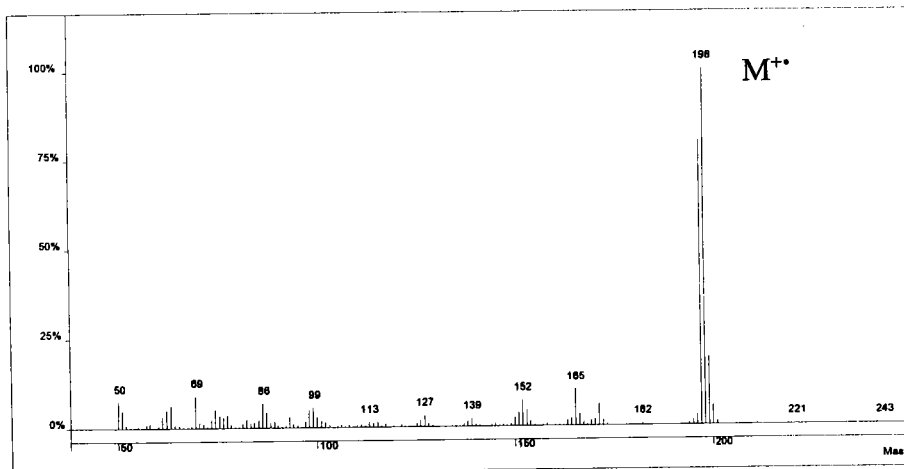


Figure 20: Spectre par impact électronique du 4-méthyl-dibenzothiophène

*c-Spectre IE du 4,6-diméthylidibenzothiophène*

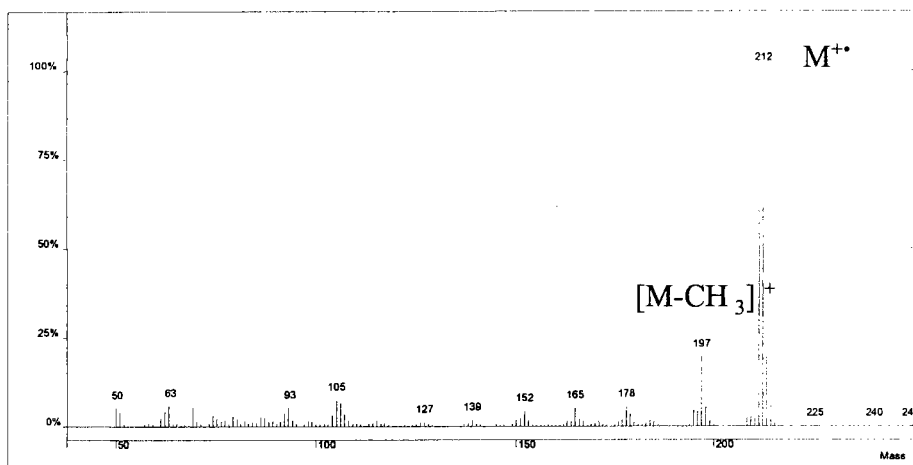


Figure 21: Spectre par impact électronique du 4,6-diméthylidibenzothiophène

*d-Spectre IE d'un C3-dibenzothiophène*

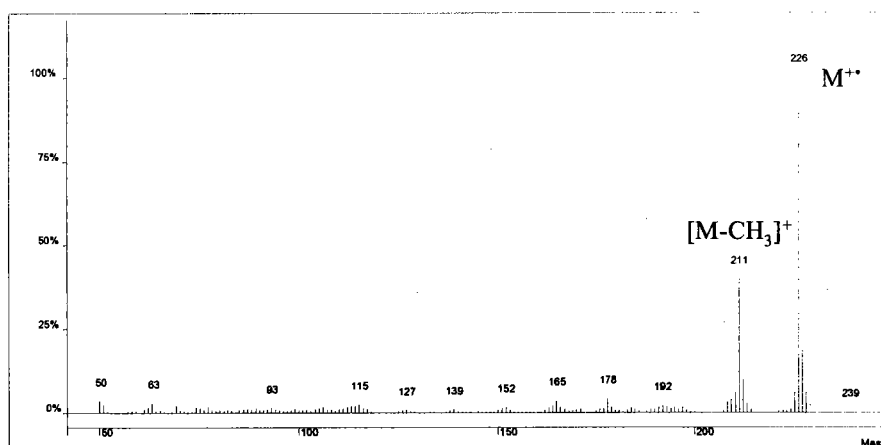


Figure 22: Spectre IE des C3-DBT

Que ce soit pour les produits soufrés ou pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, on s'aperçoit qu'il n'est pas possible de différencier les composés isomères par une simple analyse par impact électronique.

***IV.D-Spectres de fragmentation par éjection CID non résonante***

**IV.D.1-Expériences de dissociation induite par collision**

L'équipe de Winnik et Brittain, a mené alors des études par collision induite par dissociation sur les seize principaux HAP. Les expériences ont été effectuées sur un piège à ions quadripolaire de type similaire Saturn III. Cependant les fragmentations obtenues

sont généralement similaires pour chaque groupe d'isomères et présentent des intensités relatives équivalentes. [Pyle, 1997]

<b>Principaux fragments</b>	<b>122</b>	<b>150</b>	<b>152</b>	<b>176</b>	<b>178</b>
<b>Phénanthrène</b>	0.4	25.8	100	43.1	2.9
<b>Anthracène</b>	0.1	24.8	100	55.1	7.2

**Tableau V: Exemple des abondances obtenues pour les deux isomères de m/z=178 [Pyle, 1997]**

Pour procéder à une identification rigoureuse, les auteurs font appel à un traitement statistique des données (test de Student) qui leur permet d'obtenir des valeurs différentes de  $\sigma$ . On observe que la statistique peut être applicable dans le cas des isomères à la masse 252 mais pour le couple Phénanthrène/Anthracène, les valeurs obtenues sont sensiblement égales.

<b>Principaux fragments</b>	<b>122</b>	<b>150</b>	<b>152</b>	<b>176</b>	<b>178</b>
Phénanthrène	0.27	0.67	--	0.64	0.51
Anthracène	0.17	0.82	--	0.71	0.57

**Tableau VI: Test de Student  $\sigma$  (%) obtenus pour les deux isomères de m/z=178 [Pyle, 1997]**

<b>Principaux fragments</b>	<b>226</b>	<b>248</b>	<b>249</b>	<b>250</b>	<b>252</b>
Benzo[ <i>j</i> ]fluoranthène	0.17	6.32	4.17	--	0.40
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène	0.32	5.76	3.29	--	0.34
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène	0.4	3.6	1.74	--	0.40
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène	0.77	0.94	1.17	--	0.58
Benzo[ <i>e</i> ]pyrène	0.44	0.19	0.84	--	0.64

**Tableau VII: Test de Student  $\sigma$  (%) obtenus pour les isomères de m/z=252 [Pyle, 1997]**

Des tests de CID ont été menés sur le 11*H*-benzo[*a*]fluorène et le 11*H*-benzo[*b*]fluorène et les alkylDBT en C3 pour tenter de les différencier, mais la stabilité des composés est trop grande. Lorsqu'on augmente progressivement l'amplitude de l'excitation, on aboutit soit à

de faibles fragmentations (Figure 23) soit à l'éjection des ions. Dans tous les cas, les fragmentations sont d'intensités égales quelque soit l'isomère considéré. Cette méthode ne permet donc pas de distinguer efficacement ce type d'isomères.

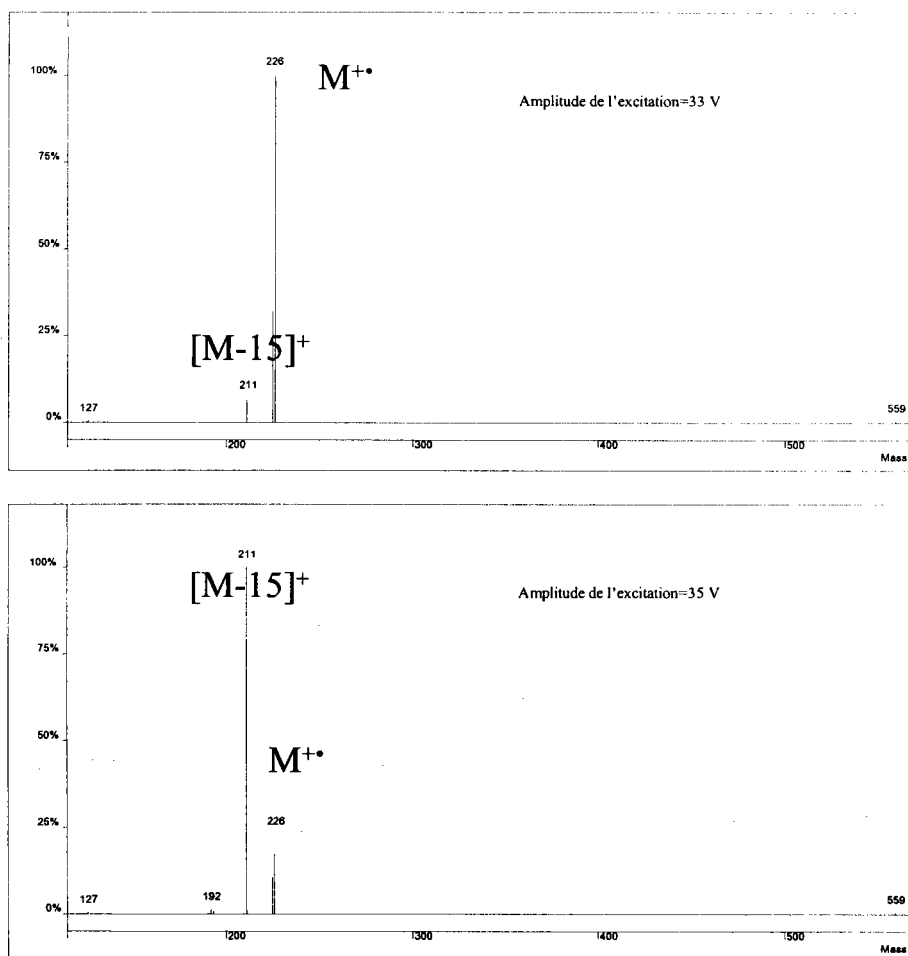


Figure 23: Spectres de dissociation des C3-alkyldBT

### *IV.E-Différenciation des composés aromatiques par ionisation chimique*

Comme nous l'avons observé précédemment, l'ionisation des composés aromatiques par impact électronique ou leur dissociation induite par collisions ne permet pas de différencier les composés isomères. Il faut soit se baser sur les temps de rétention soit utiliser des composés standard ou des isologues deutérés. Cependant lors de l'analyse de mélanges complexes, la coélution de certains produits et le nombre restreint de standards ne permet pas d'effectuer ces analyses.

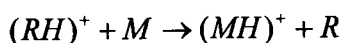
L'ionisation chimique est apparue comme une méthode de choix pour procéder à ce type de différenciation. Cette méthode permet d'une part d'obtenir des informations sur le pic moléculaire en procédant à une ionisation beaucoup plus douce des composés. La quantité d'énergie transmise aux molécules est nettement inférieure à celle appliquée par impact électronique. D'autre part, elle permet par réaction ion-molécule d'obtenir des informations structurales (position des doubles liaisons), de différencier de nombreux isomères (cycloalcanes/alcènes, diènes conjugués ou non, HAP) ou d'identifier les fonctions organiques : les aldéhydes/cétones, les acides/esters, les alcools/éthers ou les alcools primaire et secondaire [Keough, 1982], [Hunt, 1973], les hydrocarbures à longues chaînes [Moneti, 1996, 1997, 1998], les aromatiques monosubstitués [Srinivas, 1996] ou [Brodgelt, 1991], les alcènes dans des matrices hydrocarbonées [Roussis, 1997].

### IV.E.1-Réactions engagées

Plusieurs réactions interviennent lorsqu'on procède à l'ionisation chimique d'un composé : transfert de proton, transfert de charge, addition d'un fragment ou abstraction d'hydrure. Lorsque l'affinité protonique du gaz réactif est proche de celle des composés, on observe une compétition entre la protonation et le transfert de charge.

#### *a- Transfert de proton*

Parmi le nombre de réaction d'ionisation pouvant s'effectuer, la réaction la plus commune est celle de protonation. Cette réaction est généralement favorisée lorsque l'affinité protonique de la molécule de l'échantillon est supérieure à celle du gaz réactif



$$A.P.(M) > A.P.(R)$$

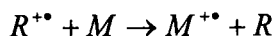
Les HAP possèdent une affinité protonique comprise entre les valeurs de 800 à 905kJ/mol (Tableau VIII). En ce qui concerne l'affinité protonique des alkylDBT, nous n'avons pu obtenir de valeurs.

H.A.P	Affinité protonique kJ/mol [Hunter,1998]	Affinité protonique kJ/mol [Pointet, 1997a]
Naphthalène	802.9	n.d.
Triphénylène	819.2	831.1
Phénanthrène	825.7	827.7
Fluoranthène	828.6	841.5
Fluorène	831.5	843.6
Chrysène	840.9	844.1
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène	n.d	847.8
Picène	851.3	n.d.
Acénaphthène	851.7	850.8
Indène	n.d	852.0
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène	n.d	852.0
Benzo[ <i>j</i> ]fluoranthène	n.d	857.9
Acénaphthylène	n.d	858.7
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène	n.d	863.7
Benzo[ <i>a</i> ]fluoranthène	n.d	865.8
Pyrène	869.2	862.9
Benzo[ <i>ghi</i> ]pérylène	876.0	n.d.
Anthracène	877.3	866.7
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène	n.d	883.4
Pérylène	888.6	n.d.
Naphthacène	905.5	912.7

Tableau VIII: Tableau des affinités protoniques des HAP

***b-Transfert de charge***

L'ionisation des molécules neutres s'effectue par la réaction entre un ion positif  $R^{+\bullet}$  et la molécule.



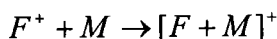
Pour que la réaction de transfert s'effectue, il faut que la réaction soit exothermique c'est-à-dire que l'énergie de recombinaison (E.R.) de l'ion réactif  $R^{+\bullet}$  soit supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule M

$$E.R.(R^{+\bullet}) > I.E.(M)$$

L'énergie de recombinaison étant définie comme l'inverse de la variation d'enthalpie de la réaction en phase gazeuse



### *c-Addition d'un fragment*



avec F fragment du gaz réactif  $R^{**} \rightarrow F^+ + N^*$

En principe, la formation d'adduit s'effectue lorsque l'affinité protonique de l'ion réactif est supérieure à celle de la molécule :

$$A.P.(F^+) > A.P.(M)$$

### *d-Abstraction d'hydrure*



Cette réaction a lieu pour les molécules ayant de faibles affinités protoniques comme les alcanes.

## IV.E.2-Etudes bibliographiques

### *a-Ionisation chimique positive*

En ce qui concerne l'étude des HAP par ionisation chimique, les premières études datent de 1979 en utilisant le **méthane** comme gaz réactif [Lee, 1979]. L'affinité protonique du méthane étant très faible (543.5 kJ/mol), les auteurs ont principalement observé la réaction de protonation puis en second lieu l'addition d'un groupement éthyl à la masse  $[M+29]^+$ . Les spectres obtenus étaient cependant identiques pour chaque isomère. L'utilisation de mélanges de gaz a été envisagée pour combiner les réactions de protonation et de transfert de charge. Ils ont alors obtenus des rapports d'intensité de pics  $M^{**}/[M+H]^+$  variables mais cette méthode ne fut applicable qu'à un nombre restreint d'HAP.

**L'ammoniac** (853.6 kJ/mol), fut utilisé par deux équipes : Renou-Gonnord (HP5972, source basse pression  $3 \cdot 10^{-2}$ Pa) et Sellier (Nermag R10-10C, pression 13,3Pa). Les trois réactions suivantes ont été observés : le transfert de charge, le transfert de proton et la formation d'adduits par addition de  $NH_4^+$  ou  $(NH_3)NH_4^+$ . Comme précédemment, la compétition entre transfert de charge et protonation leur a permis de différencier les composés en fonction des rapports d'intensité  $M^{**}/[M+H]^+$  mais les isomères à la masse  $m/z$  276 n'ont pas pu être identifiés. [Pointet, 1995, 1997b], [Riahi, 1998]

Plusieurs équipes ont utilisé le **diméthyléther** (792 kJ/mol), Keough en 1982 (HP5985B, 26Pa), Burrows en 1995 (Finnigan TSQ-70B, ~850Pa) et Sellier en 1998 (Nermag R10-10C, pression 13,3Pa). C'est essentiellement Burrows qui a permis de démontrer la séparation d'un grand nombre d'HAP en formant l'adduit à M+13  $[M+C_2H_5O-CH_3OH]^+$  et l'adduit à M+45  $[M+C_2H_5O]^+$ . [Keough, 1982], [Burrows, 1995], [Riahi, 1998]. Cependant les études ont été réalisées à haute pression et aucune information sur le profil des ions réactifs n'a été fourni.

Le développement des appareils et la possibilité d'utiliser des liquides (possédant de faibles pressions de vapeur) a permis d'étendre la gamme des réactifs. De plus, ces nouveaux réactifs ont permis de former majoritairement des adduits au dépend des réactions de protonation ou de transfert de charge.

Les principales études sur les hydrocarbures aromatiques en utilisant des réactifs liquides ont été menés par l'équipe de Renou-Gonnord sur un nombre important de réactifs : le diméthylsulfure (830,9), le diéthyléther (828,4), le tétrahydrofurane (822,1) et le diméthylcarbonate (839,9). [Pointet, 1997a, 1997c]. Pour les trois premiers réactifs, la réaction de protonation et de transfert de charge sont les processus majoritaires car l'affinité protonique est toujours inférieure à celle des HAP. Par contre, pour le diméthylcarbonate, la formation d'un adduit [M+13] prédomine pour certains HAP (triphénylène, fluoranthène et chrysène) car l'affinité protonique du réactif est alors supérieure à celles des précédents composés.

Mosi et al. ont étendu cette étude sur un certain nombre de réactifs haloéthanes et halométhanes (Saturn 4D,  $\sim 10^{-3}$ Pa). Ils ont constaté essentiellement la formation d'adduits  $[M+R]^+$  et  $[M+R-HX]^+$  avec X=Cl, F pour les halométhanes et des réactions de protonation pour les haloéthanes. [Lane, 1983], [Mosi, 1997, 1998].

C'est dans ce contexte de formation d'adduits au profit des réactions de protonation et de transfert de charge que nous avons voulu étendre l'étude aux hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés. En effet, en ce qui concerne les composés soufrés, peu d'études en ionisation chimique ont été menées. Seule l'équipe de O'Neill a utilisé l'ammoniac cette fois-ci en mode positif (Finnigan-Mat,  $10^{-3}$ Pa) pour ioniser les hétérocycles soufrés et nitrés d'une fraction pétrolière (indole, carbazole et des monosoufrés cycliques du type  $C_nH_{2n}S$ ) mais les résultats ne sont pas très probants. [Creaser, 1993]



Les Tableaux 1 et 2 (Annexe IV) recensent l'ensemble des données thermodynamiques et des ions réactifs qui ont été utilisés avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques jusqu'à présent.

### IV.E.3-Fonctionnement du mode d'ionisation chimique avec le piège à ions ITMS

Le principe de base consiste en deux étapes principales:

La première étape consiste à l'introduction et à l'ionisation d'un gaz réactif dans le piège à ions quadripolaire. La seconde étape consiste à faire réagir entre eux les ions produits et les molécules de l'échantillon pour former des ions par différents processus de réactions ion-molécule .

#### *a-Contrôle et formation des ions.*

Comme pour le mode en impact électronique, le contrôle des ions peut s'effectuer automatiquement par la fonction ARC "Automatic Reaction Control".

♦ La première période de balayage permet de déterminer le nombre d'espèces présentes dans le piège à ions. Les différentes étapes consistent en l'ionisation du gaz réactif par les électrons émis par le filament. L'amplitude de la radiofréquence est faible pour permettre un bon confinement des ions primaires. Cette radiofréquence RF permet d'autre part d'éjecter tous les ions de plus hautes masses. L'amplitude est alors légèrement augmentée pour permettre le transfert de charge entre les ions du gaz réactif et les molécules de l'échantillon. Les ions de masse inférieure au bruit de fond seront éjectés. Le balayage de fréquence s'effectue alors pour permettre de détecter tous les ions produits par réaction ion-molécule.

♦ La seconde période permet d'acquérir les spectres de masse en procédant à nouveau à l'ionisation du gaz réactif, la formation des ions (conséquences des collisions ion-molécule) et la détection des ions par un balayage en radiofréquences. Cette étape utilise alors les temps d'ionisation du gaz réactif et les temps de réaction déterminés automatiquement par l'ARC.

Expérimentalement, l'acquisition du chromatogramme ne débute qu'une minute après l'introduction du gaz réactif dans la cellule pour stabiliser les espèces introduites et éviter ainsi d'endommager les filaments.

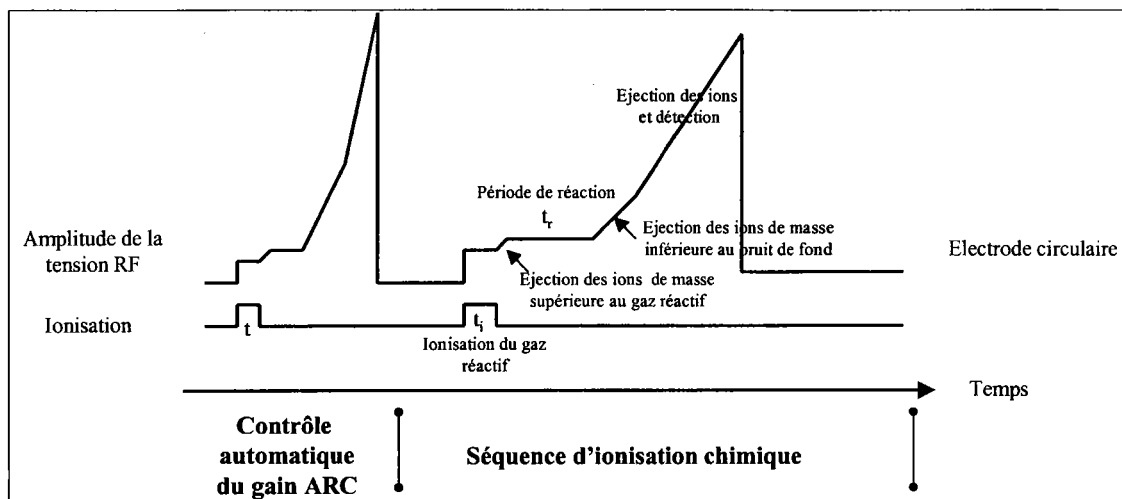


Figure 24: Fonction de balayage ARC

*b-Exemple d'optimisation des paramètres pour le dichlorométhane*

Les paramètres précédents ont été optimisés pour certains gaz réactifs (méthane, isobutane et l'ammoniac). Mais lorsqu'un nouveau gaz réactif est utilisé ou lorsque l'on désire sélectionner un ion réactif spécifique ( $m/z > 60$ ), il est nécessaire de bien définir le rôle de chaque paramètre pour permettre de travailler dans de bonnes conditions.

C'est le cas par exemple du dichlorométhane dont le spectre en impact électronique est défini en Figure 25. On observe la présence des pics  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$  ( $m/z=49$ ),  $[\text{CHCl}_2]^+$  ( $m/z=83$ ) et du pic  $[\text{CHCl}_2\text{CH}_2]^+$  à la masse 97 par ordre d'intensité.

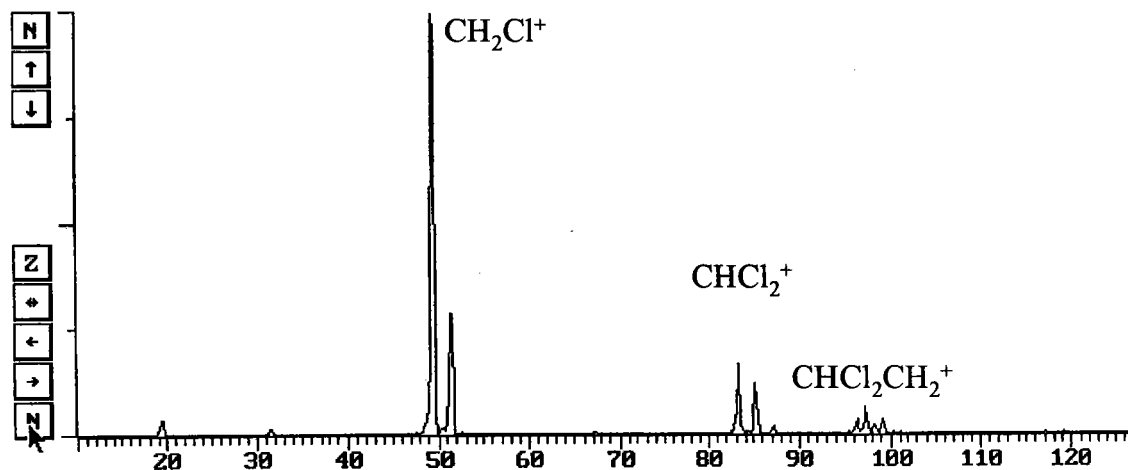


Figure 25: Spectre en impact électronique du dichlorométhane

Les réactions proposées pour la formation des ions réactifs sont les suivantes (Figure 26)

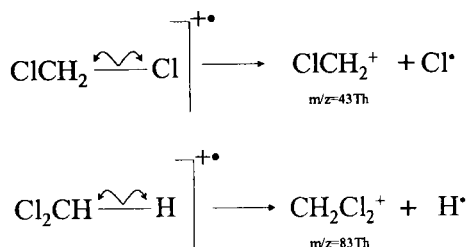


Figure 26: Ions réactifs produits

La Figure 27 et le Tableau IX recensent les différents paramètres d'ionisation chimique ainsi que leurs valeurs limites .

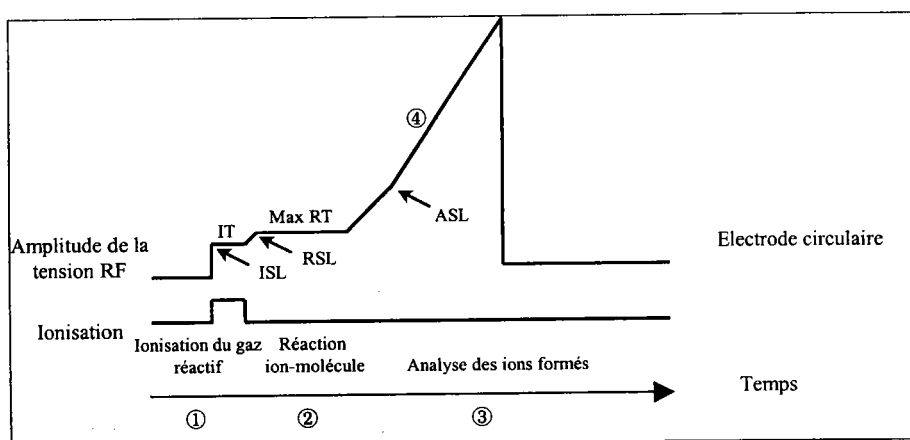


Figure 27: Paramètres de l'ionisation chimique

	Séquences	Paramètres influents	Abréviations	Plage	Unités
<b>ETAPE ①</b>	<b>Ionisation du gaz Réactif</b>	Temps d'ionisation	<b>IT</b>	0.01-2.5	msec
		Temps max.	<b>Max. IT</b>	0.01-2.5	msec
		Masse minimum piégée	<b>ISL</b>	5-150	m/z
<b>ETAPE ②</b>	<b>Réactions Ions + Molécules</b>	Temps max. de réaction	<b>Max. RT</b>	1-128	msec
		Masse minimum piégée	<b>RSL</b>	5-150	m/z
<b>ETAPE ③</b>	<b>Analyse</b>	Masse minimum piégée	<b>ASL</b>	10-300	m/z
<b>ETAPE ④</b>	<b>Mode SECI</b>	Amplitude d'éjection	<b>EA</b>	0-65	V

Tableau IX: Paramètres de contrôle en ionisation chimique

### ETAPE ① : Ionisation du gaz réactif

Le premier paramètre à optimiser est le temps d'ionisation du gaz réactif (IT). Dans le cas du dichlorométhane, l'intensité des pics  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$  et  $[\text{CHCl}_2]^+$  ainsi que le courant ionique total TIC (nombre d'ions détectés) varient proportionnellement au temps d'ionisation comme nous le montre la Figure 28

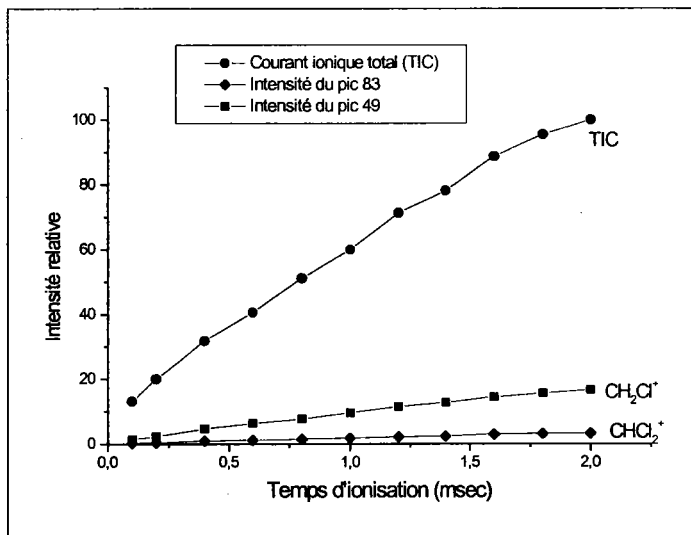


Figure 28: Variation de l'intensité du signal en fonction du temps d'ionisation

On n'observe donc pas de modification ou réarrangement en fonction du temps car les ions sont très stables.

Au cours de l'ionisation, il faut définir la plus petite masse piégée (ISL). Cette valeur sera égale à 40 m/z pour éviter d'ioniser les molécules d'air et d'eau.

Les variations du paramètre définissant la valeur limite du temps d'ionisation (**Max IT**) ne modifient pas vraiment la séquence d'ionisation du gaz réactif. On le place généralement à 2 msec pour permettre au temps d'ionisation d'évoluer sur une plage de temps importante. Par contre, dans la séquence suivante qui concerne les réactions entre les ions réactifs et les molécules neutres, ce temps d'ionisation maximal interviendra dans la variation du temps de réaction.

### ETAPE ② : Réaction ion-molécule

L'optimisation du temps de réaction est plus délicate à effectuer. En effet, nous ne pouvons pas fixer directement la valeur du temps de réaction. Celui-ci est défini en fonction du temps d'ionisation (IT) et des deux valeurs limites (temps d'ionisation (**Max. IT**) et temps de réaction (**Max. RT**)) suivant la relation suivante :

$$\text{Temps de réaction} = \frac{\text{Temps max. de réaction}}{\text{Temps max. d'ionisation}} \times \text{Temps d'ionisation} \quad \text{IV.6}$$

et  $\text{Temps max. d'ionisation} \geq \text{Temps d'ionisation}$

De plus, l'optimisation de ce paramètre doit s'effectuer à deux reprises : en présence du dichlorométhane seul pour observer l'évolution des espèces en fonction du temps, puis en présence du gaz réactif et des composés à analyser pour déterminer le temps optimal de réaction. La Figure 29 présente l'évolution des intensités du courant ionique (TIC) obtenu et du pic majoritaire obtenu par ionisation du dichlorométhane  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+ = 49\text{Th}$  en fonction du temps de réaction. Pour déterminer les valeurs du temps de réaction, nous avons donc fixé le temps d'ionisation à 0,2msec dans l'équation IV.6. Pour chaque valeur fixée du temps d'ionisation limite (Max.IT), on fait varier la valeur limite du temps de réaction entre 0 et 128msec. Ainsi pour le premier cas, où  $\text{Max IT}=0,2\text{msec}$ ,  $\text{IT}=0,2\text{msec}$  et  $0 < \text{Max RT} < 128\text{msec}$ , on obtient la courbe (—■—). On s'aperçoit que les ions formés  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$  sont très stables. On n'observe qu'une diminution de l'intensité totale des pics en fonction du temps.

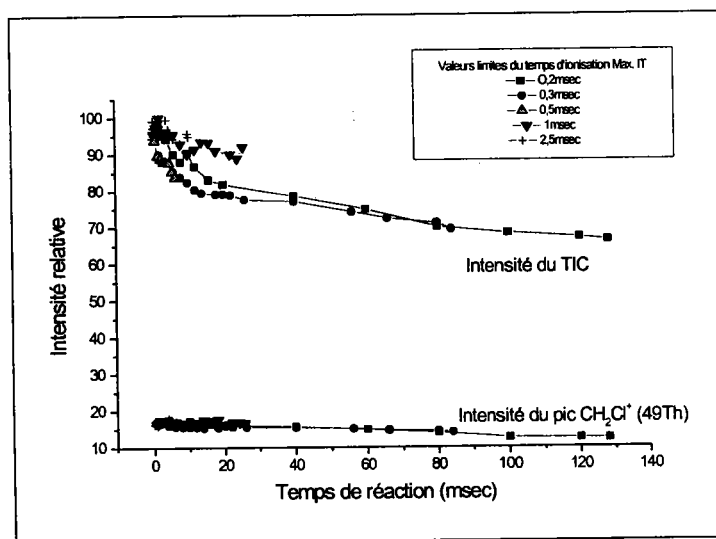


Figure 29: Variation de l'intensité du signal en fonction du temps de réaction pour des valeurs maximales de réaction fixée

Comme lors de l'ionisation du gaz réactif, on définit la plus petite masse piégée (RSL) au cours des réactions entre les ions et les molécules. Dans ce cas, la valeur est de nouveau fixée à 40m/z.

### ETAPE ③ : Analyse et ETAPE ④ Amplitude d'éjection

Les deux paramètres de cette section interviennent essentiellement lors de l'analyse des espèces.

L'amplitude d'éjection (**EA**) agit sur deux aspects différents : elle permet d'une part d'éjecter tous les ions indésirables qui sont produits pendant la période d'ionisation. Ainsi, tous les ions de masse  $m$  égales ou supérieures au niveau du potentiel correspondant fixé entre 0-65V seront éjectés avant la séquence de réaction. On évite ainsi en diminuant le nombre d'ions présents, d'obtenir un bruit de fond trop intense au niveau du chromatogramme et de perdre la sensibilité de détection.

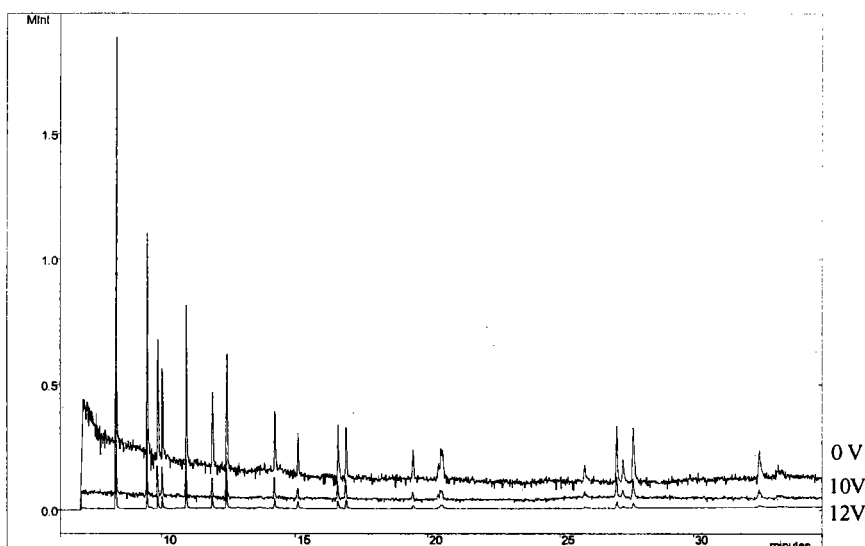


Figure 30: Chromatogramme IC pour plusieurs amplitude d'éjection

D'autre part, le potentiel appliqué agit directement sur le profil du gaz réactif. La Figure 30 représente l'effet du potentiel appliqué sur l'intensité absolue des ions  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{CHCl}_2]^+$ . Lorsque le potentiel est fixé à 0V, on n'effectue aucune éjection d'ion. Le courant ionique obtenu pour les ions  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+=49\text{Th}$ ,  $[\text{CHCl}_2]^+=83\text{Th}$  est alors très important (on se retrouve dans une zone de saturation). Le programme d'ionisation ARC qui gère le temps d'ionisation du gaz réactif et donc le nombre d'ions présents dans la cellule va fortement diminuer cette valeur pour éviter les phénomènes de charge d'espace. De ce fait, le temps de réaction va aussi diminuer et on formera et piégera beaucoup moins d'ions par réaction ion-molécule. Si on augmente la valeur du potentiel, on atteint progressivement la limite de la zone de saturation en ions réactif  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+=49\text{Th}$ . On se trouve alors dans les conditions optimales pour faire réagir les ions  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$  avec les molécules neutres. Pour optimiser l'amplitude d'éjection, il faut donc augmenter progressivement sa valeur jusqu'à obtenir une

diminution de l'intensité des ions. On définit alors pour l'amplitude, une valeur proche de ce seuil de saturation. La valeur de 10V est donc valable dans le cas où l'on veut faire réagir majoritairement l'ion réactif  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+ = 49\text{Th}$ . Par contre, si l'on veut faire réagir préférentiellement l'ion réactif  $[\text{CHCl}_2]^+ = 83\text{Th}$ , on s'aperçoit sur la Figure 31, que le potentiel devra prendre une valeur de 5V.

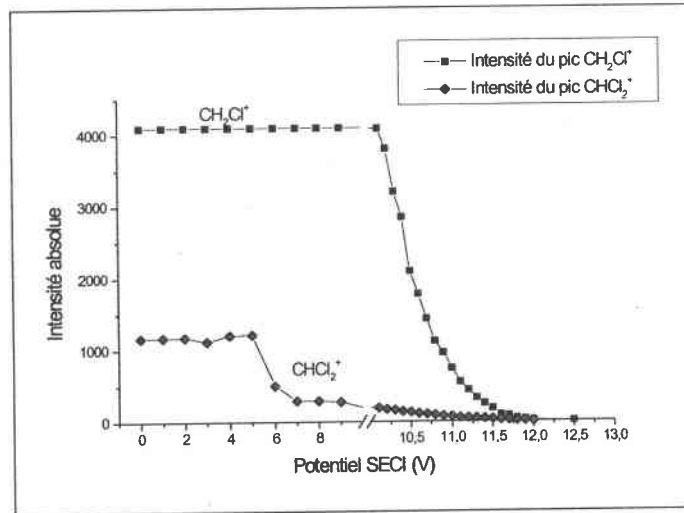


Figure 31: Optimisation de l'amplitude d'éjection

Le paramètre (ASL) fixe la plus petite masse piégée lors de l'analyse. Elle doit avoir dans le cas du dichlorométhane une valeur égale ou supérieure à 100 m/z pour éviter de perturber le spectre avec les ions réactif du solvant.

Le Tableau X indique les paramètres optimaux dans le cas de l'ionisation du dichlorométhane. Certains paramètres requièrent d'être optimisés régulièrement car ils dépendent fortement du gaz réactif introduit. On observe alors souvent des décalages en ce qui concerne les paramètres et il est nécessaire de procéder souvent à une nouvelle optimisation : (temps de réaction, temps d'ionisation, amplitude SECI).

	Paramètres influents	Paramètres
Ionisation du gaz Réactif	Temps d'ionisation	0.2 msec
	Temps max.	2 msec
	Masse min. piégée	40 m/z
Réactions Ions + Molécules	Temps max. de réaction Sera défini au cours de l'analyse	1-128 msec de l'analyse
	Masse min. piégée	40 m/z
Analyse	Masse min. piégée	100 m/z
Mode SECI	Amplitude d'éjection	10 V

Tableau X : Paramètres optimaux pour le dichlorométhane

#### IV.E.4-Application de l'ionisation chimique aux H.A.P.

##### IV.E.4.1-Ionisation chimique d'un mélange de vingt quatre composés par le dichlorométhane

L'ionisation du dichlorométhane par impact électronique produit trois ions réactifs :

$[\text{CH}_2\text{Cl}]^+ = 49\text{Th}$ ,  $[\text{CHCl}_2]^+ = 83\text{Th}$ ,  $[\text{CHCl}_2\text{CH}_2]^+ = 97\text{Th}$  par ordre décroissant d'abondance.

Les données thermodynamiques sont recensées dans le Tableau XI. [Mosi, 1997]

Ions réactifs	RE(R <sup>+</sup> ) (eV)	PA (R-H) (kJ/mol)
$[\text{CH}_2\text{Cl}]^+ = 49\text{Th}$	8,6	870,8
$[\text{CHCl}_2]^+ = 83\text{Th}$ ,	8,1	808
$[\text{CHCl}_2\text{CH}_2]^+ = 97\text{Th}$	n.d.	n.d.
Energie d'ionisation des HAP étudiés	De 6,97 (pérylène) à 7,91 (phénanthrène)	
Affinité protonique des HAP étudiés		De 819,2 (triphénylène) à 883,4 (pérylène)

Tableau XI : Affinité protonique et énergie de recombinaison des ions réactifs du dichlorométhane

D'après les données thermodynamiques, on s'aperçoit que les HAP étudiés possèdent toujours des énergies d'ionisation inférieures à celles des deux ions réactifs du dichlorométhane. La réaction de transfert de charge sera probablement prépondérante.

D'autre part, l'affinité protonique des HAP est inférieure à celle de l'ion réactif  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$  sauf pour l'anthracène, le benzo[a]pyrène et le pérylène. Nous ne devrions donc pas observé de protonation mais plutôt la formation d'adduit. Par contre, pour l'ion réactif  $[\text{CHCl}_2]^+$ , la majorité des HAP possèdent une affinité plus grande.

Les études ont donc été effectuées pour l'ensemble des vingt quatre composés définis précédemment. Et la réaction de transfert de charge est bien apparue prépondérante dans la majorité des cas. La Figure 32 illustre l'exemple avec les composés du Pyrène et du Fluoranthène (202Th).



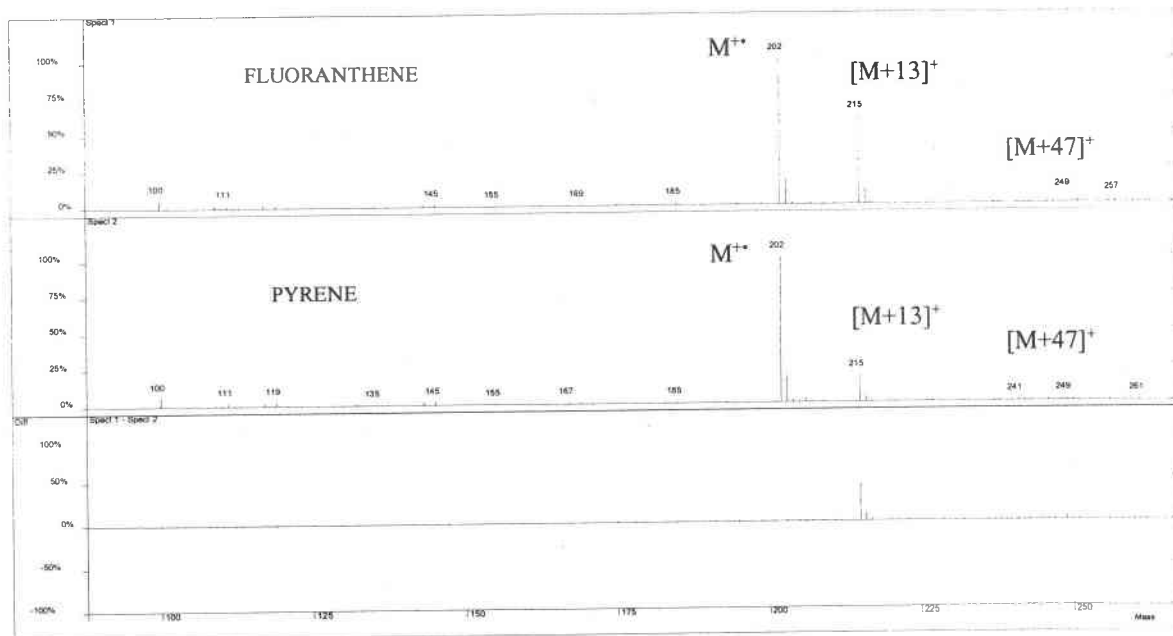


Figure 32 : Réaction du Pyrène et du Fluoranthène avec le dichlorométhane

La réaction de protonation n'a jamais eu lieu même en ce qui concerne le pérylène, le benzo[*a*]pyrène et l'antracène. La réaction de protonation entre l'ion  $[\text{CHCl}_2]^+$  et les molécules neutres doit donc être de faible importance. Par contre, on observe la présence de deux pics adduits à  $[\text{M}+13]$  et  $[\text{M}+47]$  par ordre décroissant d'intensité.

Dans un premier temps, nous avons donc essayé de déterminer l'origine de ces deux adduits.

#### *a-Détermination de la provenance des pics $\text{M}+13$ et $\text{M}+47$*

Pour déterminer la provenance des pics  $[\text{M}+13]$  et  $[\text{M}+47]$ , on peut utiliser soit des composés deutérés soit procéder à l'isolation des ions réactifs. Nous avons choisi de procéder à l'isolement des ions car cette méthode était plus facilement accessible.

En effet, il suffit d'ajouter à la séquence classique d'ionisation chimique une nouvelle fonction de balayage qui permet par la méthode d'éjection non résonante (définie précédemment pour les analyses de MS/MS) d'éjecter tous les ions en dehors de la fenêtre d'isolation choisie. On peut ainsi définir l'ion réactif  $[\text{CHCl}_2]^+$  à la masse 83Th sur une fenêtre d'isolation allant de 1 à 14 m/z. La Figure 33 représente le profil du gaz réactif obtenu dans le cas de l'isolation de l'ion  $[\text{CHCl}_2]^+$  avec une fenêtre d'isolation de 3m/z.

Le seul désavantage de cette méthode est qu'il n'est pas possible d'isoler un ion de masse inférieur à 60m/z. Nous n'avons donc pas pu appliquer cette méthode pour isoler l'ion  $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+=49\text{Th}$ .

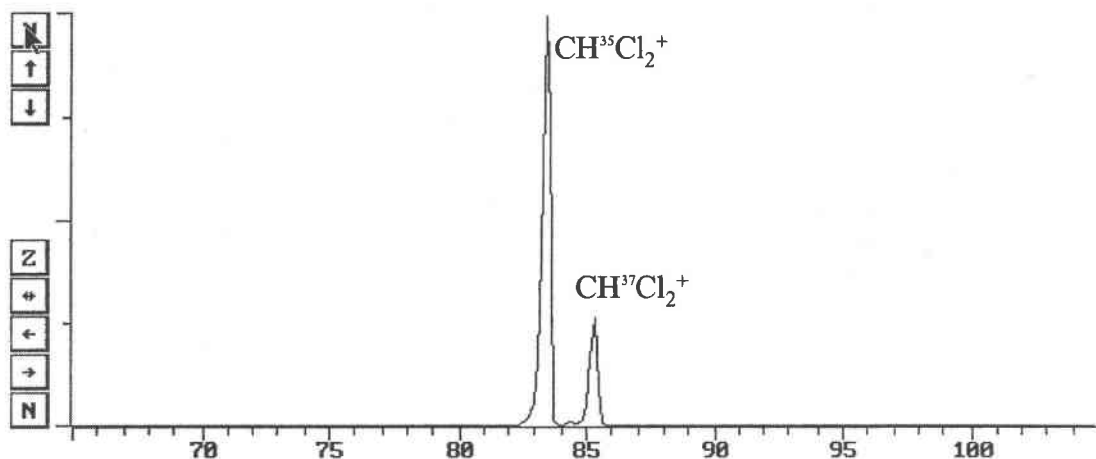


Figure 33: Isolation de l'ion  $[\text{CHCl}_2]^+$  à la masse 83 m/z

Pour déterminer la provenance des adduits caractéristiques, on a donc comparé les spectres du fluoranthène avec et sans séquence d'isolation. On s'aperçoit que l'adduit M+13 n'apparaît plus lorsqu'on éjecte majoritairement l'ion  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ . Le pic M+47 par contre possède une plus grande intensité (de l'ordre de 24 % contre 4% précédemment). On peut donc en déduire que le pic M+47 provient donc de la réaction des hydrocarbures aromatiques avec l'ion  $[\text{CHCl}_2]^+$ . (Figure 34)

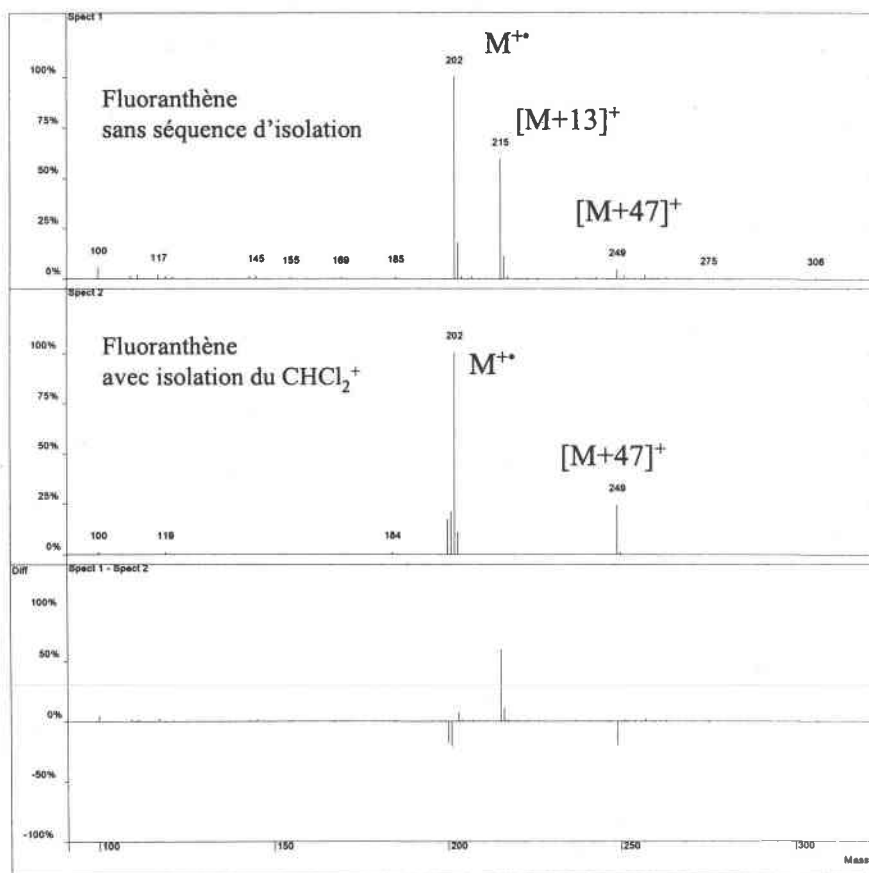


Figure 34 : Réaction du fluoranthène avec l'ion  $\text{CHCl}_2^+$

La réaction engagée est donc la suivante pour l'ion réactif  $R^+=83Th$



On en déduit alors que le pic  $M+13$  provient de la réaction avec l'ion  $[CH_2Cl]^+=49Th$

La réaction est alors la suivante



### *b-Ionisation chimique des HAP*

Nous avons donc étendu cette étude à cinq groupes d'isomères (178Th, 202Th, 216Th, 228Th et 252Th).

Le Tableau XII recense les intensités obtenues pour chaque groupe d'isomères ainsi que la valeur des écartypes. La différenciation des isomères s'effectue en comparant les intensités obtenues pour le pic  $[M+CH_2Cl-HCl]^+$ . En effet, pour les composés possédant une très faible affinité protonique, la réaction d'adduit avec l'ion réactif  $[CH_2Cl]^+$  est beaucoup plus importante que pour les ions possédant une affinité protonique supérieure ou proche de 870,8kJ/mol.

Composés	M <sup>+</sup>	Moyenne		Ecartype		
		M <sup>+</sup>	M+13	Moyenne	Ecartype	
Phénanthrène	178	100	50	5	2	1
Anthracène		100	15	1	0	0
Fluoranthène	202	100	56	4	4	2
Pyrène		100	17	1	1	1
11H-Benzo[a]fluorène	216	100	17	2	0	0
11H-Benzo[b]fluorène		100	26	2	1	1
Benzo[a]anthracène	228	100	18	3	1	1
Chrysène		100	46	4	4	2
Triphénylène		100	31	2	2	1
Benzo[j]fluoranthène	252	100	17	1	1	1
Benzo[e] pyrène		100	14	1	1	1
Benzo[a] pyrène		100	4	1	0	1
Pérylène		100	3	0	0	1

Tableau XII: Intensité et produits majeurs obtenus par réaction avec le dichlorométhane (% relatif)

Ainsi pour le couple d'isomères Phénanthrène/Anthracène d'affinités protoniques respectives (825,7/877,3), la réaction d'adduit est prépondérante pour le phénanthrène.

Pour le couple Fluoranthène/Pyrène, on observe un adduit majoritaire pour le Fluoranthène. Pour le couple 11*H*-Benzo[*a*]fluorène/11*H*-Benzo[*b*]fluorène, il y a peu d'informations sur les valeurs d'affinités. Mais au regard des résultats obtenus, on peut penser que ces valeurs se situent autour de 860-880 kJ/moL. Il est possible de les différencier sans ambiguïté. A la masse 252, un doute subsiste cependant entre le benzo[*a*]pyrène et le pérylène car leurs affinités respectives sont trop proches (883,4 pour le benzo[*a*]pyrène et 888,6 pour le pérylène)

***c- Influence de la pression***

La variation du temps de réaction et de la température du piège à ions n'ont pas apporté de modification notable des résultats. Les adduits obtenus sont donc d'une grande stabilité.

Lorsque les valeurs obtenues sont comparées à celle de Mosi, de grandes différences apparaissent au niveau des intensités des pics M+47 (Tableau XIII). On remarque alors que le profil du gaz réactif et les rapports d'intensité entre les différents ions réactifs doivent donc être bien précisés pour pouvoir établir de bonnes comparaisons.

Dans notre cas, le rapport d'intensité des pics 49/83 n'était que de l'ordre de 6 % et nous avons obtenu des valeurs très faibles du pic M+47 (4%) alors que l'équipe de Mosi a obtenu, en utilisant un appareil assez similaire, des valeurs plus importantes du pic M+47 (14). Ceci s'explique par le fait que Mosi et al. ont probablement dû générer dans leurs conditions expérimentales beaucoup plus d'ions CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup> [Mosi, 1997].

Composés			Résultats obtenus par [Mosi, 1997]			
			M+13	M+47	M+13	M+47
Phénanthrène	178	100	50	2	44	14
Anthracène		100	15	0	13	0
Fluoranthène	202	100	56	4	47	14
Pyrène		100	17	1	12	1

**Tableau XIII: Comparaison des intensités obtenues**

**IV.E.5-Ionisation chimique des alkyldibenzothiophènes**

La méthode d'ionisation chimique par le dichlorométhane a ensuite été appliquée aux composés alkyldibenzothiophènes pour essayer de les différencier suivant des critères thermodynamiques plutôt que sur des temps de rétention.

La Figure 35 illustre les résultats obtenus pour le benzo[ghi]fluoranthène et le 1,2,6-TriMeDBT. On remarque une nette différence entre les intensités de pic du  $[M+13]^+$ .

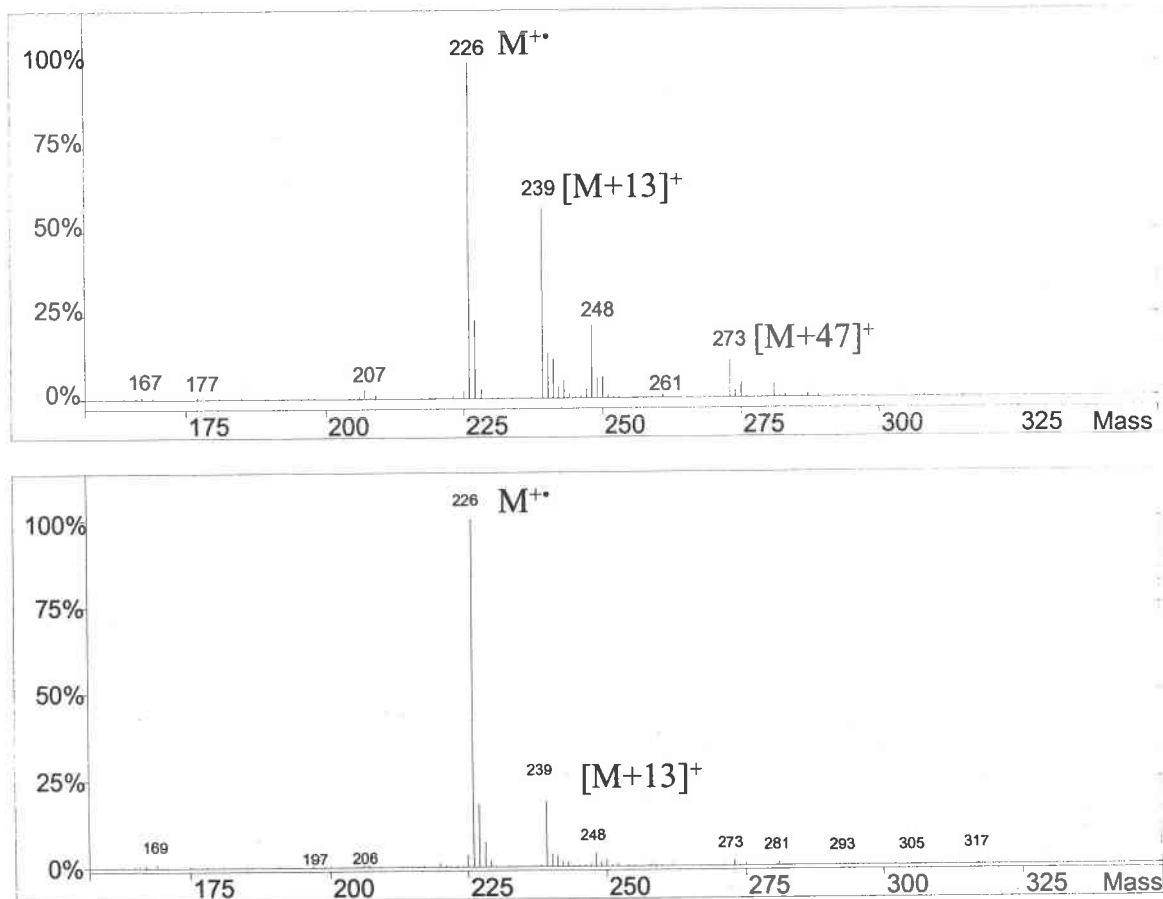


Figure 35 : Spectre GC/MS du Benzo[ghi]fluoranthène et du 1,2,6-TriMeDBT

Les résultats obtenus pour le benzo[ghi]fluoranthène et les C3-alkyldibenzothiophènes sont indiqués dans le Tableau XIV

	$t_R$	$M^+$	$M+13$	$M+47$
Benzo[ghi]fluoranthène	19,489	100	57	5
2,4,6-TriMeDBT	14,200	100	20	5
1,4,6-TriMeDBT	14,790	100	19	3
1,2,6-TriMeDBT	14,980	100	20	1

Tableau XIV : Intensité de pic obtenu pour le Benzo[ghi]fluoranthène et les alkyldBT

Comme précédemment, la réaction de transfert de charge est prépondérante pour les alkyldBT. Par contre, les faibles différences d'énergies engagées ne permettent pas de les différencier par formation d'adduits avec le dichlorométhane. Ils doivent probablement posséder des valeurs très proches.

Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres liquides réactifs ayant une affinité protonique proche de celle des composés, pour former des adduits ayant des intensités différentes, soit effectuer des réactions de protonation.

### *IV.F-Conclusion*

La spectrométrie de masse par ionisation chimique avec sélection de l'ion réactif est une méthode prometteuse pour permettre l'analyse et la distinction des HAP et de leurs isologues soufrés. Basée sur des critères chimiques (affinité protonique, énergie de recombinaison, énergie d'ionisation, etc.), elle permet d'ioniser spécifiquement des composés. Cependant dans le cas des HAP isologues soufrés, nous n'avons pas trouvé pour l'instant un gaz réactif spécifique. A ce niveau, les données thermodynamiques étant inexistantes, il est très difficile de prévoir le meilleur liquide réactif. Cependant la caractérisation des différents paramètres intervenant dans la séquence d'ionisation chimique va nous permettre d'établir une corrélation entre l'intensité des ions adduits obtenus et le profil initial des ions réactifs dans nos conditions de pression. Nous pourrions alors estimer les énergies d'ionisation et les affinités protoniques des composés afin de rechercher un gaz réactif mieux adapté.

Références du chapitre IV

- [Brodbelt, 1991] **Brodbelt J., Liou C-C., Donovan T.**, Selective adduct formation by dimethylether chemical ionization in a quadrupole ion trap mass spectrometer and a conventional ion source, *Anal. Chem.*, 1991, (63), 1205-1209.
- [Burrows, 1995] **Burrows E.P.**, Dimethyl ether and dimethyl-d<sub>6</sub> ether chemical ionization mass spectrometry of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, *J. Mass Spectrom.*, 1995, (30), 312-318.
- [Campbell, 1955] **Campbell H.**, Théorie général de l'équation de Mathieu et de quelques autres équations différentielles de la mécanique, Masson, Paris, 1955.
- [Cooks, 1990] **Cooks, R.G., Kaiser Jr R.E.**, Quadruple ion trap mass spectrometry, *Acc. Chem. Res.*, 1990, (23), 213-219.
- [Creaser, 1993] **Creaser C.S., Krokos F., O'Neill K.E., Smith M.J.C., McDowell P.G.**, Selective chemical ionization of nitrogen and sulfur heterocycles in petroleum fractions by ion trap mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, (4), 322-326.
- [Dawson, 1976] **Dawson P.H.** Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [Hunt, 1973] **Hunt, D.F.**, Progress in Analytical Chemistry: Applications of New techniques of analysis, Plenum, New York, 1973
- [Hunter, 1998] **Hunter E.P., Lias S.G.**, "Proton affinities evaluation" in NIST chemistry webbook, NIST Standard reference database Number 69, Eds Mallard W.G., Linstrom P.J., November 1988, *National institute of standards and technology*, Gaithersburg M.D., 20899. (<http://webbook.nist.gov>)
- [Keough, 1982] **Keough T.**, Dimethyl ether as a reagent gas for organic functional group determination by chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, (54), 2540-2547.
- [Lane, 1983] **Lane D.C., McGuire M.**, Gas phase electrophilic aromatic reactions with methylene chloride positive ions, *Org. Mass Spectrom.*, 1983, (18), 494-495.
- [Lee, 1979] **Lee M.L., Vassilaros D.L., Pipkin W.S., Sorensen W.L.**, Trace Organic analysis: A New Frontier in Analytical Chemistry, *Natl. Bur. Standards Spec. Publ.*, US Government Printing Office, Washington, D.C., 1979, (519), 731.
- [March, 1989] **March R.E., Hughes R.J.**, Quadrupole Storage Mass Spectrometry, Wiley Interscience, NY, 1989.

- [March, 1995] **March R.E., Todd J.F.E.**, Practical aspects of ion trap mass spectrometry, Vol 1, 2, 3, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.
- [March, 1997] **March R.E.**, An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 1997, (32), 351-369.
- [March, 1998] **March R.E.**, Quadrupole ion trap mass spectrometry : Theory, simulation, recent developments and applications, *Rapid Com. Mass Spectrom.*, 1998, (12), 1543-1554.
- [Mathieu, 1868] **Mathieu E.**, *J. Math. Pure Appl.*, 1868, (13), 137-
- [Milliet, 1996] **Milliet A., Renou-Gonnord M.F., Pointet K.**, Ionisation chimique d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) par le diméthylsulfure, *C. R. Acad. Sci. Paris Série II b*, 1996, (t. 322), 347-352.
- [Moneti, 1996] **Moneti G., Pieraccini G., Dani F.R., Catinella S., Traldi P.**, Acetonitrile as an effective reactant species for positive-ion chemical ionization of hydrocarbons by ion-trap mass spectrometry, *Rapid Com. Mass Spectrom.*, 1996, (10), 167-170.
- [Moneti, 1997] **Moneti G., Pieraccini G., Dani F.R., Turillazzi S., Favretto D., Traldi P.**, Ion-molecule reactions of ionic species from acetonitrile with unsaturated hydrocarbons for the identification of the double-bond position using an ion trap, *J. Mass Spectrom.*, 1997, (32), 1371-1373.
- [Moneti, 1998] **Moneti G., Pieraccini G., Favretto D., Traldi P.**, Acetonitrile in chemical ionization of monosaturated hydrocarbons : A  $^{13}\text{C}$  and  $^2\text{H}$  labeling study, *J. Mass Spectrom.*, 1998, (33), 1148-1149.
- [Mosi, 1997] **Mosi A.A., Cullen W.R., Eigendorf G.K.**, Ion-molecule reactions of halocarbon cations with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a quadrupole ion trap. Part I-Differentiation of structural isomers, *J. Mass Spectrom.*, 1997, (32), 864-874.
- [Mosi, 1998] **Mosi A.A., Cullen W.R., Eigendorf G.K.**, Ion-molecule reactions of halocarbon cations with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a quadrupole ion trap. Part II-Applications to environmental analysis, *J. Mass Spectrom.*, 1998, (33), 250-263.
- [Mosi, 1999] **Mosi A.A., Cullen W.R., Eigendorf G.K.**, Ion-molecule reactions of perfluorotributylamine (FC43) cations with polycyclic aromatic hydrocarbons in a quadrupole ion trap, *Int. J. Mass Spectrom.*, 1999, (190/191), 195-207.
- [Mössner, 1999a] **Mössner S., Wise S.A.**, Determination of Polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fossil fuel-related samples, *Anal. Chem.*, 1999, (71), 58-69.



- [Mössner, 1999b] **Mössner S., Lopez de Alda M.J., Sander L.C., Lee M.L., Wise S.A.**, Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho[*b*]thiophenes, benzo[*b*]naphthothiophenes and alkylsubstitued derivatives) on stationary phases of different selectivity, *J. of Chromatographia A*, 1999, (841), 207-228.
- [Nourse, 1990] **Nourse B.D., Cooks R.G.**, Aspects of recent developments in ion trap mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1990, (228), 1-22.
- [Pointet, 1995] **Trouk-Pointet K., Milliet A., Renou-Gonnord M.F.**, Mass spectrometric and theoretical determination of polynuclear aromatic hydrocarbon proton affinities, *J. Mass. Spectrom.*, 1995, (32), 1495-1504.
- [Pointet, 1997a] **Pointet K.**, Nouveaux modes d'ionisation chimique pour la détection d'HAP par GC/MS: Application à des mesures d'environnements, *Thèse de l'Université de Paris VI.*, 30 septembre 1997.
- [Pointet, 1997b] **Pointet K., Milliet A., Hoyau S., Renou-Gonnord M.F.**, Proton affinities of Polybenzenoid Aromatic Hydrocarbons and those with five-membered rings, *J. of Comp. Chem.*, 1997, (18), 629-637.
- [Pointet, 1997c] **Pointet K., Milliet A., Renou-Gonnord M.F., Fleurat-Lessard P.**, Mass spectrometric differentiation of isomeric polycyclic aromatic hydrocarbons by chemical ionization with diethylether, tetrahydrofuran and dimethylcarbonate, *Eur. Mass Spectrom.*, 1997, (3), 281-290.
- [Pyle, 1997] **Pyle S.M., Betowski L.D., Marcus A.B., Winnick W.**, Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by ion trap tandem mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1997, (8), 183-190.
- [Riahi K., 1998] **Riahi K., Sellier N.**, Separation of isomeric polycyclic aromatic hydrocarbons by GC-MS : Differentiation between isomers by positive chemical ionization with ammonia and dimethyl ether as reagent gases, *Chromatographia*, 1998, (47), 309-312.
- [Roussis, 1997] **Roussis S.G., Fedora J.W.**, Determination of alkenes in hydrocarbon matrices by acetone chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1997, (69), 1550-1556.
- [Srinivas, 1996] **Srinivas R., Devi A.R., Viswanadha Rao G.K.**, Tetramethylsilane chemical ionization mass spectrometry of mono-substituted aromatic compounds : Gas-phase trimethylsilylation, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 1996, (10), 12-15.
- [Stafford, 1984] **Stafford G.C., Kelley P.E., Syka J.E.P., Reynolds W.E., Todd J.F.J., Traldi P.**, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1984, (60), 85.

- [Todd, 1991a] **Todd J.F.J.**, Ion trap mass spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, 1991, (10), 3-53.
- [Todd, 1991b] **Todd J.F.J., Penman A.D.**, The recent evolution of the quadrupole ion trap mass spectrometer : An overview, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1991, (106), 1-20.
- [Todd, 1999] **Todd J.F.J., March R.E.**, A retrospective review of the development and application of the quadrupole ion trap prior to the appearance of commercial instruments, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1999, (190/191), 9-35.

# **CONCLUSION GENERALE**

# CONCLUSION GENERALE

La détection des hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leur isologues soufrés ainsi que la séparation des deux familles de composés est un problème majeur de l'industrie pétrolière. D'une part, par souci de pouvoir répondre aux normes européennes en matière de concentration en produits soufrés dans les coupes de gazoles, mais d'autre part pour permettre d'améliorer la qualité des carburants et supprimer tous les problèmes inhérents à sa combustion (formation d'HAP, "empoisonnement" des catalyseurs). Cependant la composition des coupes de gazole comporte un nombre très important de composés. L'attaque par des processus d'hydrotraitements est d'autant plus difficile que l'on ne connaît pas avec précision quels sont les composés que l'on doit modifier et/ou supprimer. Diverses approches sont alors utilisées pour répondre aux problèmes liés à la présence des produits soufrés : l'identification de ceux-ci, l'étude de formation des composés organosoufrés (par exemple : la genèse du pétrole), l'amélioration des procédés d'hydrodésulfuration. Dans ce contexte, notre objectif était de pouvoir séparer les familles les hydrocarbures aromatiques polycycliques des HAP isologues soufrés et d'observer les effets des processus d'hydrotraitement.

Les études ont donc été menées sur un appareil de spectrométrie de masse à transformée de Fourier qui présente l'avantage de pouvoir effectuer des spectres de haute résolution.

Cependant l'analyse directe ne pouvait s'effectuer en raison du caractère volatil de certains composés. Nous avons donc mis en place une méthode capable de fixer spécifiquement les hydrocarbures et de les étudier ensuite in-situ dans la cellule d'analyse FTICRMS. Les complexes donneur-accepteur d'électrons se sont révélés d'excellents candidats permettant d'éviter la sublimation des composés dans la cellule FTICRMS tout en étant sensible à la décomplexation rapide du composé sous ablation/ionisation laser.

Des études préalables de spectrophotométrie UV/Visible ont permis d'étudier plus en détail les mécanismes de formation et décomplexation. Par cette méthodologie, l'énergie d'ionisation verticale de composés inconnus a ainsi pu être déterminée. En ce qui concerne les valeurs des constantes de formation, nous nous sommes aperçus que la méthode habituellement utilisée (équation de Benesi-Hildebrand) ne permettait pas d'obtenir des valeurs précises dans le cas de faibles complexes donneur-accepteur. Seuls les données sur

## Conclusion Générale

---

le produit du coefficient d'extinction et la constante de stabilité pouvait être établis avec plus de précision.

Ainsi, lorsque les complexes HAP-accepteur d'électrons sont soumis à l'ablation/ionisation laser FTICRMS, on observe une dissociation rapide du complexe ( $t < 10\text{ns}$ ) suivie d'une ionisation des espèces formées en phase gazeuse par les derniers photons de l'impulsion laser. Les HAP sont détectés en mode de détection positif et les accepteurs en mode de détection négatif. Les conditions optimales d'ablation/ionisation du complexe sont obtenues en utilisant la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone comme accepteur d'électrons, une courte longueur d'onde d'analyse (193nm) ainsi que des conditions d'irradiance proches de celle du seuil de désorption ( $2 \cdot 10^7 \text{W/cm}^2$ ). En fonction des résultats obtenus, les HAP condensés et les HAP substitués et partiellement hydrogénés peuvent être alors classés en trois groupes selon leur comportement en fonction de l'irradiance.

L'étude des coupes de gazoles a permis de constater de sensibles baisses d'intensité sur des zones spectrales bien localisées par comparaison entre des échantillons avant et après le processus d'hydrodésulfuration. La séparation effective de certaines familles d'isobares n'a cependant pu être menée à bien étant donné les problèmes électroniques survenus au niveau du module d'excitation/détection.

Cependant, l'étude des HAP et isologues soufrés par cette méthode s'est avérée rapide, reproductible et très sélective car seuls les composés polyaromatiques dans un mélange sont complexés. Les études doivent donc se poursuivre essentiellement sur l'amélioration des conditions d'analyses (diminution des effets de charges d'espaces, amélioration du piégeage et de l'excitation des ions).

La validation des résultats et la comparaison avec d'autres techniques d'analyse s'est avérée essentielle. Dans ce contexte, nous avons mené parallèlement l'analyse de ces mêmes HAP et HAP isologues soufrés par chromatographie en phase gazeuse couplée à l'ionisation par piégeage d'ions en mode d'ionisation chimique. Plusieurs gaz réactifs ont été testés et il apparaît que le dichlorométhane permet de distinguer certains HAP isomères. Toutefois, les résultats sont moins probants en ce qui concerne les isomères triméthylés du dibenzothiophène. A l'avenir, les prochaines études devraient permettre de tester d'autres réactifs notamment les composés halogénés en tenant bien compte de l'importance que revêtent les valeurs relatives des affinités protoniques entre les molécules analysées et le gaz réactif.

## Conclusion Générale

---

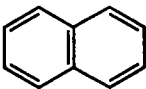
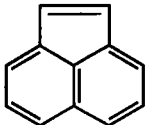
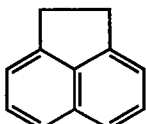
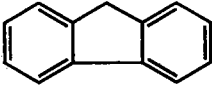
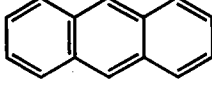
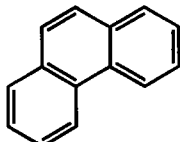
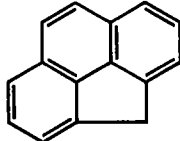
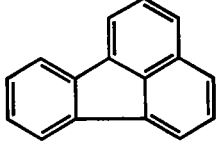
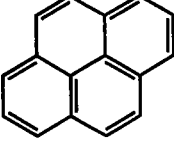
Par ailleurs, nos essais n'ont pas permis pour l'instant d'atteindre le niveau de séparation que nous attendions. Cependant, nous sommes convaincus qu'avec une nouvelle génération d'instrument FTICRMS, il sera possible en utilisant notre protocole d'analyse de prouver par Haute résolution la nature de tous les HAP et isologues soufrés.

Il n'apparaît pas impossible de transposer cette méthode à l'analyse in-situ d'HAP dans des matrices complexes tels que les sols et divers résidus de l'environnement industriel.

L'oxydation sélective des produits soufrés en sulfones est aussi l'une des voies d'analyses qu'il serait intéressant d'explorer. En oxydant les différents composés, on pourrait alors séparer les deux fractions aromatiques et aromatiques soufrées sur le spectre de masse. La limitation en masse poserait alors dans notre cas moins de problèmes. Mais il est nécessaire en effet d'effectuer au préalable des expériences sur des produits sulfonés standards pour observer l'influence de l'accepteur l'électron et constater les modifications observées entre une forme complexée et la forme non-complexée.

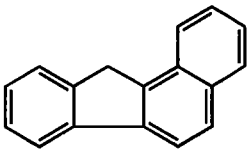
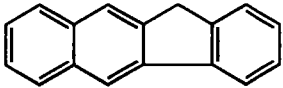
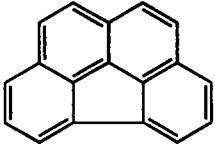
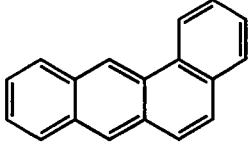
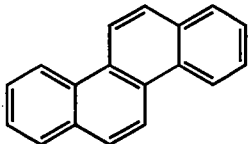
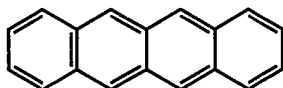
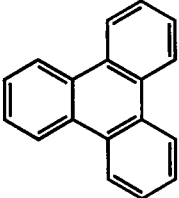
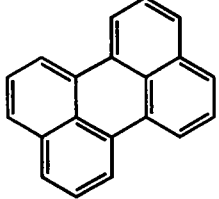
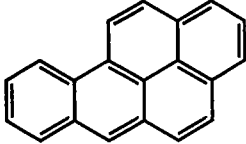
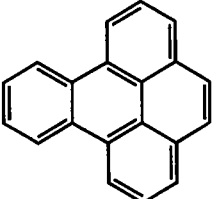
# **ANNEXES**

Tableau 1 : Liste et données caractéristiques des HAP étudiés

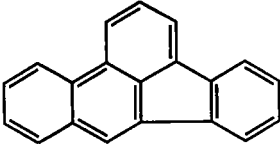
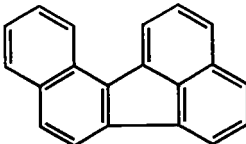
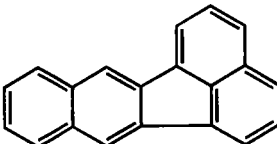
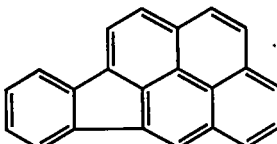
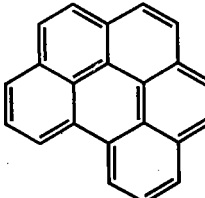
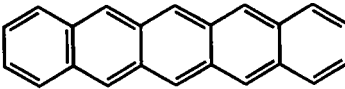
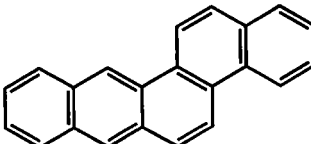
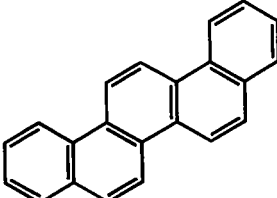
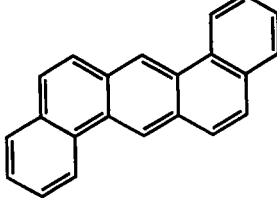
Nomenclature IUPAC	Structure	Formule Masse	Pression de vapeur à 25°C [a]	Classement IARC [b]
Naphtalène		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> 128,19	10,86	
Acénaphthylène		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> 152,21	0,126	
Acénaphthène		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> 154,21	0,397	
Fluorène		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> 166,23	0,11	3
Anthracène		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> 178,24	1,21.10 <sup>-3</sup>	3
Phénanthrène		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> 178,24	2,57.10 <sup>-2</sup>	3
4H-cyclopenta[def]phénanthrène (benzo[def]fluorène, 4,5-méthylène-phénanthrène)		C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> 190,24	n.d.	3
Fluoranthène		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> 202,26	1,60.10 <sup>-3</sup>	3
Pyrène		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> 202,26	7,6.10 <sup>-4</sup>	3



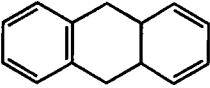
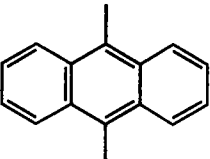
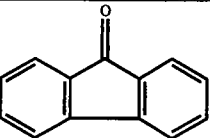
**ANNEXE I**

11 <i>H</i> -benzo[ <i>a</i> ]fluorène (1,2-benzofluorène)		C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> 216,29	1,11.10 <sup>-4</sup>	3
11 <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]fluorène (2,3-benzofluorène)		C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> 216,29	3,12.10 <sup>-4</sup>	3
Benzo[ <i>ghi</i> ]fluoranthène		C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> 226,28	n.d.	3
Benz[ <i>a</i> ]anthracène (1,2-benzanthracène)		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> 228,30	2,12.10 <sup>-6</sup>	<b>2A</b>
Chrysène		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> 228,30	1,36.10 <sup>-6</sup>	3
Naphthacène Benz[ <i>b</i> ]anthracène/Tétracène		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> 228,30	2,2.10 <sup>-7</sup>	
Triphénylène		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> 228,30	2,80.10 <sup>-6</sup>	3
Pérylène		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> 252,32	5,54.10 <sup>-7</sup>	3
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène (3,4-benzopyrène)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> 252,32	5,3.10 <sup>-8</sup>	<b>2A</b>
Benzo[ <i>e</i> ]pyrène (1,2-benzopyrène)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> 252,32	7,89.10 <sup>-7</sup>	3

## ANNEXE I

Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène (3,4-benzofluoranthène)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> 252,32	1,0.10 <sup>-6</sup>	2B
Benzo[ <i>j</i> ]fluoranthène (10,11-benzofluoranthène)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> 252,32	n.d.	2B
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène (11,12-benzofluoranthène)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> 252,32	n.d.	2B
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène (O-phénylènepyrène)		C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> 276,34	n.d.	2B
Benzo[ <i>ghi</i> ]pérylène (1,12-benzopérylène)		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> 276,34	1,01.10 <sup>-8</sup>	3
Pentacène		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> 278,36	n.d.	
Benzo[ <i>b</i> ]chrysène (3,4-benzotétraphène)		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> 278,36	n.d.	
Picène (3,4-benzochrysène)		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> 278,36	n.d.	
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracène (1,2,5,6-dibenzanthracène)		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> 278,36	4,93.10 <sup>-9</sup>	2A

**Tableau 2 : Listes des HAP substitués ou partiellement hydrogénés**

Nomenclature IUPAC	Structure	Formule Masse	Pression de vapeur [a]
9,10-dihydroanthracène		C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> 180,25	3,28.10 <sup>-2</sup>
9,10-diméthylanthracène		C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> 206,29	n.d.
9-fluorénone		C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O 180,24	n.d.

**Tableau 3 : Listes des isologues soufrés**

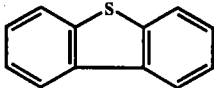
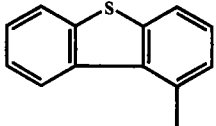
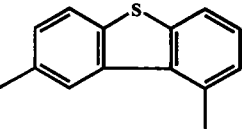
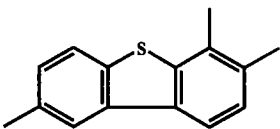
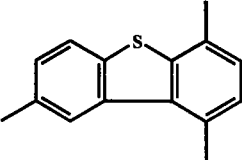
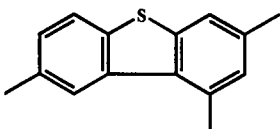
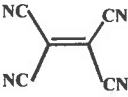
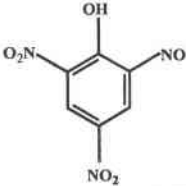
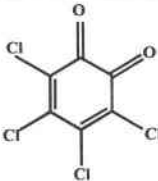
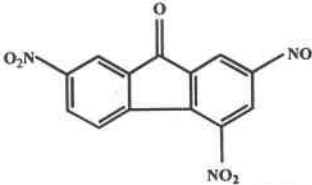
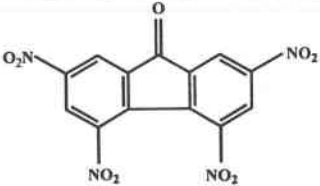
Nomenclature IUPAC	Structure	Formule Masse
Dibenzothiophène		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S 184,26
4-méthyldibenzothiophène		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S 198,26
4,6-diméthyldibenzothiophène		C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S 212,26
1,2,6-triméthyldibenzothiophène		C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> S 226,26
1,4,6-triméthyldibenzothiophène		C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> S 226,26
2,4,6-triméthyldibenzothiophène		C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> S 226,26

Tableau 4 : Liste des accepteurs d'électrons utilisés

Nomenclature IUPAC	Structure	Formule Masse
1,1,2,2-Tétracyanoéthylène (TCNE)		$C_6N_4$ 128,09
2,4,6-trinitrophénol (Acide picrique)		$C_6H_3N_3O_7$ 229,11
Tétrachloro-1,2- benzoquinone (o-Chloranil)		$C_6Cl_2O_2$ 245,88
2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF)		$C_{13}H_5N_3O_7$ 315,2
2,4,5,7-tétranitrofluorénone (TétraNF)		$C_{13}H_4N_4O_9$ 360,2

[a] : Nass K., Lenoir D., Kettrup A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, (34), 1735-1736.

[b] : Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, IARC : Lyon, France, 1989; Vol. 32-35; 45.

Tableau 5 : Pression de vapeur de certains H.A.P.

	HAP	M	Pression de vapeur (Pa) à 298K [a]	Pression de vapeur (Pa) à 298K [b]
1	Naphtalène	128	10,86	40
2	Acénaphthène	154	$3,97 \cdot 10^{-1}$	1,52.
3	Acénaphthylène	152	$1,26 \cdot 10^{-1}$	1,97
4	Fluorène	166	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-1}$
5	Phénanthrène	178	$2,57 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$
6	9,10-dihydroanthracène	180	$3,28 \cdot 10^{-2}$	n.d.
7	4H- cyclopenta[def]phénanthrène	190	$1,23 \cdot 10^{-2}$	n.d.
8	Fluoranthène	202	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,48 \cdot 10^{-3}$
9	Anthracène	178	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$
10	Pyrène	202	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$
11	11H-benzo[a]fluorène	216	$1,11 \cdot 10^{-4}$	n.d.
12	11H-benzo[b]fluorène	216	$3,12 \cdot 10^{-4}$	n.d.
13	Benzo[ghi]fluoranthène	226	$\leq 10^{-6}$	n.d.
14	9H-fluorénone	180	$\leq 10^{-6}$	n.d.
15	Dibenzothiophène	184	$\leq 10^{-6}$	n.d.
16	4-MéthylDBT	198	$\leq 10^{-6}$	n.d.
17	4,6-DiméthylDBT	212	$\leq 10^{-6}$	n.d.
18	9,10-diméthylanthracène	206	$\leq 10^{-6}$	n.d.
19	Triphénylène	228	$2,80 \cdot 10^{-5}$	n.d.
20	Benzo[a]anthracène	228	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$
21	Chrysène	228	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$
22	Benzo[b]fluoranthène	252	$1,10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
23	Benzo[k]fluoranthène	252	$> 10^{-6}$	$4,14 \cdot 10^{-6}$
24	Indeno[1,2,3-cd]pyrène	276	$> 10^{-6}$	$2,37 \cdot 10^{-1}$
25	Benzo[b]chrysène	278	$> 10^{-6}$	n.d.
26	Pentacène	278	$> 10^{-6}$	n.d.
27	Benzo[e]pyrène	252	$7,89 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$
28	Pérylène	252	$5,54 \cdot 10^{-1}$	$5,22 \cdot 10^{-6}$
29	Naphthacène	228	$2,2 \cdot 10^{-1}$	n.d.
30	Benzo[a]pyrène	252	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$
31	Benzo[ghi]pérylène	276	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$
32	Dibenz[a,h]anthracène	278	$4,93 \cdot 10^{-9}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$

[a] : Nass K., Lenoir D., Kettrup A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, (34), 1735-1736.

[b] : Hinckley D.A., Bidleman T.F., Foreman W.T., Mischall, J.R., *J. Chem. Eng. Data*, 1990, (35), 232-237.

Tableau 6 :Energies d'ionisation verticale

	HAP	$E_i^{vert}$ (eV) [a]
1	Pentacène	6,61
2	Pérylène	6,97
3	Naphthacène	6,97
4	9,10-diméthylanthracène	7,08 <i>estimé</i>
5	Benzo[ <i>a</i> ]pyrène	7,12
6	Benzo[ <i>b</i> ]chrysène	7,14
7	Benzo[ <i>ghi</i> ]pérylène	7,17
8	Acénaphylène	7,2
9	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène	7,37 <i>estimé</i>
10	Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracène	7,39
11	Benzo[ <i>e</i> ]pyrène	7,41
12	Pyrène	7,42
13	Anthracène	7,43
14	Benz[ <i>a</i> ]anthracène	7,46
15	Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène	7,5
16	11 <i>H</i> -benzo[ <i>a</i> ]fluorène	7,52 <i>estimé</i>
17	Chrysène	7,59
18	11 <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]fluorène	7,60 <i>estimé</i>
19	Acénaphthène	7,76
20	4,6-diméthyl dibenzothiophène	7,77 <i>estimé</i>
21	4 <i>H</i> -cyclopenta[ <i>def</i> ]phénanthrène	7,82 <i>estimé</i>
22	Triphénylène	7,88
23	Fluoranthène	7,9
24	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène	7,9
25	Fluorène	7,91
26	Phénanthrène	7,91
27	4-méthyl dibenzothiophène	7,92 <i>estimé</i>
28	Benzo[ <i>ghi</i> ]fluoranthène	7,92 <i>estimé</i>
29	9,10-dihydroanthracène	7,92 <i>estimé</i>
30	Dibenzothiophène	7,93
31	Naphtalène	8,03
32	9 <i>H</i> -fluorénone	8,29

[a] : NIST, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Database Number 69, Eds. Mallard W.G. and Linstrom P.J., November 1998, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>)

## Formulaire et constantes physiques

Mills I, Cvitaš T., Homann K., Kallay N., Kuchitsu K., **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, Second Edition, International Union of Pure and Applied Chemistry, Physical Chemistry division, Blackwell Scientific Publications, London, 1993.

### Constantes physiques fondamentales:

Constante de Planck :  $h \approx 6.6260755(40) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Vitesse de la lumière dans le vide :  $c \approx 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Charge élémentaire :  $e \approx 1.60217733(49) \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Unité de masse atomique :  $1u \approx 1.6605402(10) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Constante Pi :  $\pi \approx 3.14159265359$

Constante de Boltzmann :  $k \approx 1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

### Conversions d'unités :

#### ♦ Energie/longueur d'onde/nombre d'onde :

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad E(\text{eV}) \approx \frac{1239.841}{\lambda(\text{nm})}$$

$$E(\text{eV}) \approx 1.239841 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$$

#### ♦ Conversion d'unités de pression :

Torr  $\approx 133.3 \text{ Pa}$

Bar =  $10^5 \text{ Pa}$

Atm =  $101\,325 \text{ Pa}$

### Densité et masse molaire de solvants :

$$K_x^{\text{AD}} \approx K_c^{\text{AD}} \cdot \frac{1000 \cdot d_s}{M_s}, \quad \rho_{\text{dichlo}} = 1.3182 \text{ g/ml} \quad M_{\text{dichlo}} = 84.93, \quad \rho_{\text{chlo}} = 1.48 \text{ g/ml} \quad M_{\text{chlo}} = 119.38$$

### Spectrophotométrie UV/Visible :

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ avec } I_0 \text{ lumière incidente}$$

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad T = 10^{-A}, \quad (T \text{ transmittance, } A \text{ absorbance})$$

Hydrocarbures	Paraffines et isoparaffines (hexane)	Naphténiques (cyclohexane) Oléfines (éthylène)	Oléfines cycliques (cyclohexène)	Cycloalcane polycycliques (décaline)	Aromatiques (benzène)	Naphténoaromatiques (tétraline) Aromatiques (Indane)	Aromatiques (Indène)
Nombre Z	+2	H	-2	-4	-6	-8	-10
Formule	$C_nH_{2n+2}$	$C_nH_{2n}$	$C_nH_{2n-2}$	$C_nH_{2n-4}$	$C_nH_{2n-6}$	$C_nH_{2n-8}$	$C_nH_{2n-10}$
Isologues soufrés						Thiols (propyl mercaptan)/Sulfures	Sulfures Cycliques (thiaindane)
Nombre Z						+2S	S
Formule						$C_nH_{2n+2}S$	$C_nH_{2n}S$
6	86	84	82	80	78	76	
7	100	98	96	94	92	90	88
8	114	112	110	108	106	104	102
9	128	126	124	122	120	118	116
10	142	140	138	136	134	132	130
11	156	154	152	150	148	146	144
12	170	168	166	164	162	160	158
13	184	182	180	178	176	174	172
14	198	196	194	192	190	188	186
15	212	210	208	206	204	202	200
16	226	224	222	220	218	216	214
17	240	238	236	234	232	230	228
18	254	252	250	248	246	244	242
19	268	266	264	262	260	258	256
20	282	280	278	276	274	272	270
21	296	294	292	290	288	286	284
22	310	308	306	304	302	300	298
23	324	322	320	318	316	314	312
24	338	336	334	332	333	328	326
25	352	350	348	346	344	342	340
26	366	364	362	360	358	356	354



Hydrocarbures	Aromatiques (naphthalène)	Biphényle	Aromatiques (Fluorène)	Aromatiques (Anthracène)	Aromatiques (4H-cyclopenta[def] phénanthrène)	Aromatiques (Pyrène)	Aromatiques (Chrysène)
Nombre Z	-12	-14	-16	-18	-20	-22	-24
Formule	$C_nH_{2n-12}$	$C_nH_{2n-14}$	$C_nH_{2n-16}$	$C_nH_{2n-18}$	$C_nH_{2n-20}$	$C_nH_{2n-22}$	$C_nH_{2n-24}$
Isologues soufrés	<u>Naphtothiaindane</u> Cycloalcanothiophènes	<u>Thiophènes</u> Thioadamantane	Sulfures aromatiques	<u>Thioindanes</u>	<u>Benzothiophènes</u> BT ( $C_8H_6S$ )	<u>Naphthéno-</u> <u>benzothiophènes</u>	<u>Dinaphthéno-</u> <u>benzothiophènes</u>
Nombre Z	-2S	-4S	-6S	-8S	-10S	-12S	-14S
Formule	$C_nH_{2n-2}S$	$C_nH_{2n-4}S$	$C_nH_{2n-6}S$	$C_nH_{2n-8}S$	$C_nH_{2n-10}S$	$C_nH_{2n-12}S$	$C_nH_{2n-14}S$
6							
7	86	<u>84</u>					
8	100	98					
9	114	112	110				
10	<u>128</u>	126	124				
11	142	140	138	<u>136</u>	<u>134</u>		
12	<u>156</u>	<u>154</u>	152	150	148		
13	170	168	<u>166</u>	164	162		
14	184	182	180	<u>178</u>	176	174	
15	198	196	194	192	<u>190</u>	<u>188</u>	186
16	212	210	208	206	204	<u>202</u>	200
17	226	224	222	220	218	216	214
18	240	238	236	234	232	230	<u>228</u>
19	254	252	250	248	246	244	242
20	268	266	264	262	260	258	256
21	282	280	278	276	274	272	270
22	296	294	292	290	288	286	284
23	310	308	306	304	302	300	298
24	324	322	320	316	314	312	310
25	338	336	334	330	328	326	324
26	352	350	348	344	342	340	338

Hydrocarbures	Aromatiques (Benzo[ghi] fluoranthène)	Aromatiques (Pérylène)	Aromatiques (Pentacène)	Aromatiques (Indeno[1,2,3- cd]pyrène)	Aromatiques (Dibenzo[a,e] pyrène)	Aromatiques (Coronène)	
Nombre Z	-26	-28	-30	-32	-34	-36	-38
Formule	$C_nH_{2n-26}$	$C_nH_{2n-28}$	$C_nH_{2n-30}$	$C_nH_{2n-32}$	$C_nH_{2n-34}$	$C_nH_{2n-36}$	$C_nH_{2n-38}$
Isologues soufrés	<u>Dibenzothiophènes</u> (DBT)/ Naphthothiophènes	<u>Naphthéno-</u> <u>dibenzothiophènes/</u> <u>Acénaphthénothiophènes</u>	<u>Phénantrothiophènes</u>	<u>Naphtho-</u> <u>benzothiophène/</u> <u>Phénantrothiophènes</u>	<u>Acénaphtho-</u> <u>benzothiophène</u>	<u>Chrysénothiophènes</u> / <u>Pyrénothiophènes</u>	<u>Chrysénothiophènes</u> / <u>Dinapthothiophènes</u>
Nombre Z	-16S	-18S	-20S	-22S	-24S	-26S	-28S
Formule	$C_nH_{2n-16}S$	$C_nH_{2n-18}S$	$C_nH_{2n-20}S$	$C_nH_{2n-22}S$	$C_nH_{2n-24}S$	$C_nH_{2n-26}S$	$C_nH_{2n-28}S$
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15	<u>184</u>						
16	198						
17	212	<u>210</u>	<u>208</u>				
18	<u>226</u>	224	222				
19	240	238	236	<u>234</u>			
20	254	<u>252</u>	250	248			
21	268	266	264	262	<u>260</u>	<u>258</u>	
22	282	280	<u>278</u>	<u>276</u>	274	272	
23	296	294	292	290	288	286	<u>284</u>
24	310	308	306	304	<u>302</u>	<u>300</u>	298
25	324	322	320	318	316	314	312
26	338	336	334	332	330	328	326

## Propriétés thermodynamiques de différents réactifs

Réactifs	Masse	Formule	Etat physique (à 25°C)	Affinité protonique KJ/mol [a]	Pression de vapeur (Kpa) [b]
Carbon tétrachloride	153.82	CCl <sub>4</sub>	Liquide	n.d.	15/15.1
Chloroform	119.38	CHCl <sub>3</sub>	Liquide	n.d.	26/25.7
1,1-Dichloroéthane	98.96	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Liquide	n.d.	30/29.6
Dichlorométhane	84.93	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Liquide	n.d.	58/56.9
Difluorométhane	52.02	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Gaz	n.d.	1547-1770
Méthane	16.04	CH <sub>4</sub>	Gaz	543.5	n.d.
1,1-Difluoréthane	66.05	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	Gaz	620.5	n.d.
Isobutane	58.12	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gaz	677.8	319-370
Formaldéhyde	30.03	CH <sub>2</sub> O	Gaz	712.9	470-549
Acétonitrile	41.05	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Liquide	779.2	11.8/11.7
Diméthyléther	46.07	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Gaz	792	538-623
Acétone	58.08	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Liquide	812	31/30.4
Tétrahydrofuranne	72.11	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Liquide	822.1	22/21.5
Diéthyléther	74.12	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Liquide	828.4	71/66.5
Diméthylsulfure	62.14	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Liquide	830.9	n.d.
Diméthylcarbonate	90.08	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Liquide	839.9	n.d.
Ammoniac	17.03	NH <sub>3</sub>	Gaz	853.6	n.d.
Acétophénone	120.15	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Liquide	861.1	0.134(38°C)

[a] : NIST, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Database Number 69, Eds. Mallard W.G. and Linstrom P.J., November 1998, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>)

[b] : CRC, Handbook of Chemistry and Physics, ed D. R. Lide, 73<sup>rd</sup> Ed., CRC Press, Boca raton, Florida, (1992-1993).

**Tableau récapitulatif des principaux réactifs utilisés en ionisation chimique et des ions formés par impact électronique**

Réactifs		Ions produits				Références
Acétone	$C_3H_6O$ 58	$C_2H_3O^+$ 43	$C_3H_7O^+$ 59	$C_2H_3OC_3H_6O^+$ 101	$C_3H_6OHC_3H_6O^+$ 117	Vairamani, Roussis
Acétonitrile	$C_2H_3N$ 41	$C_2HN^+$ 39	$C_2H_2N^+$ 40	$C_2H_3N^+$ 41		Moneti 96
		$C_2H_2N^+$ 40	$C_2H_3N^+$ 41	$C_2H_4N^+$ 42	$C_3H_4N^+$ 54	Moneti 97
Ammoniac	$NH_3$ 17	$NH_3^+$ 17	$NH_4^+$ 18			Creaser, Riahi Pointet
Carbon tetrachloride	$CCl_4$ 152	$CCl_3^+$ 117				Mosi
Chloroform	$CHCl_3$ 118	$CHCl_2^+$ 83				Stone, Mosi
1,1-Dichloroéthane	$C_2H_4Cl_2$ 98	$CH_3CHCl^+$ 63	$CHCl_2^+$ 83			Mosi
Dichlorométhane	$CH_2Cl_2$ 84	$CH_2Cl_2^+$ 49	$CHCl_2^+$ 83	$CH_4Cl_3^+$ 133		Lane, Mosi
Diéthyléther	$C_4H_{10}O$ 74	$C_4H_9O^+$ 73	$C_4H_{11}O^+$ 75		$C_4H_{10}OHC_4H_{10}O^+$ 213	Keough Pointet
Difluorométhane	$CH_2F_2$ 52	$CH_2F^+$ 33				Mosi
1,1-Difluoroéthane	$C_2H_4F_2$ 66	$CH_3CHF^+$ 47	$CHF_2^+$ 51	$CH_3CF_2^+$ 65		Mosi
Diméthyléther	$C_2H_6O$ 46	$C_2H_5O^+$ 45	$C_2H_7O^+$ 47			Keough
		$C_2H_5O^+$ 45	$C_2H_7O^+$ 47	$C_2H_3OCH_3^+$ 61	$C_2H_6OHC_2H_6O^+$ 93	Brodbelt, Riahi, Burrows
Diméthylcarbonate	$C_3H_6O_3$ 90	$C_3H_7O_3^+$ 91	$C_4H_{10}O_3^+$ 106		$C_3H_6O_3HC_3H_6O_3^+$ 287	Pointet
Diméthylsulfure	$C_2H_6S$ 62	$C_2H_5S^+$ 61	$C_2H_6S^+$ 62	$C_2H_7S^+$ 63	$C_2H_6SC_2H_6S^+$ 124	Pointet
Formaldéhyde	$CH_2O$ 30	$CH_2OH^+$ 31			$CH_2OHCH_2O^+$ 61	Keough
Méthane	$CH_4$ 16					
Tétrahydrofuranne	$C_4H_8O$ 72	$C_4H_7O^+$ 71	$C_4H_9O^+$ 73		$C_4H_8OHC_4H_8O^+$ 145	Pointet

## **"Etude de l'ablation/ionisation laser de complexes donneur-accepteur d'électrons couplée à la spectrométrie de masse. Application à l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs isologues soufrés"**

L'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et d'isologues soufrés a été menée par ablation/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier. Cependant l'analyse directe ne pouvait s'effectuer en raison du caractère volatil de certains composés. Nous avons donc mis en place une méthode capable de fixer spécifiquement les hydrocarbures et d'étudier ensuite les HAP in-situ dans la cellule d'analyse FTICRMS. Les complexes donneur-accepteur d'électrons se sont révélés d'excellents candidats permettant d'éviter la sublimation des composés tout en étant sensible à la décomplexation rapide du composé sous l'effet de l'ablation/ionisation laser. Le meilleur accepteur d'électrons s'est avéré être la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF). L'utilisation de courtes longueurs d'onde (193nm) ainsi qu'une faible irradiance [ $<2.10^7 \text{W/cm}^2$ ] ont conduit à des spectres de masses sans fragmentation ni réarrangement. Ceci a permis d'identifier plus aisément les HAP ou leurs isologues soufrés présents dans des mélanges complexes. Cette méthode fut ensuite appliquée à l'analyse des HAP présents dans une fraction de gazole.

Des études préalables de spectrophotométrie UV/Visible ont permis d'étudier plus en détail les mécanismes de formation et de décomplexation des HAP sous l'effet de l'impact laser. Par cette méthodologie, l'énergie des bandes de transfert de charge ( $E_{CT}$ ), l'énergie d'ionisation verticale ( $E_i^{\text{vert}}$ ) et les constantes de stabilité ( $K_C$ ) ont ainsi pu être déterminés pour certains composés.

Parallèlement, des études par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par piégeage d'ions (ITMS) en utilisant l'ionisation chimique ont été menées pour différencier les HAP isomères par l'obtention d'empreintes spectrales différentes.

## **"Study of electron donor-acceptor complexes by laser ablation/ionization mass spectrometry. Application to polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur heteropolyaromatic compounds analysis"**

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and alkylidibenzothiophenes was led by laser ablation/ionization coupled with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FTICRMS). However, the main drawback is related to the high vapor pressure of PAH causes evaporation under vacuum before any experiment. To circumvent this phenomenon, electron donor-acceptor complexes between PAH and commonly acceptors were prepared before proceeding to FTICRMS analysis. Complexes were seen to form immediately and a typical change in color was observed. Under laser ionization, rapid dissociation and ionization of complexes were observed: in positive mode PAH molecular ions were detected and in negative mode acceptor ions. Best results were obtained using 2,4,7-trinitro-9-fluorenone (TNF) as acceptor compound and soft ionization conditions: short wavelength (193nm) and low power density [ $<2.10^7 \text{W/cm}^2$ ]. Indeed, mass spectra revealed a fingerprint without fragmentation so that identification of individual compounds in complex mixtures can be proceeded. This methodology was then applied to PAH present in gas oil.

A UV/Visible spectrophotometer study was carried out and the specific bands of charge-transfer at lower frequencies were observed. This allows study of PAH complexes formation or dissociation mechanisms under laser impact. Charge-transfer energy ( $E_{CT}$ ), vertical ionization energy ( $E_i^{\text{vert}}$ ) and stability constants ( $K_C$ ) were computed for some complexes.

Gas chromatography coupled to an ion trap mass spectrometry (GC-ITMS) using dichloromethane as chemical ionization reagent generates isomer-characteristic mass spectral signatures thus permitting isomer differentiation.

**Mots-clés :** complexes donneur-accepteur d'électrons, hydrocarbures aromatiques polycycliques, alkylidibenzothiophènes, désorption/ionisation laser, spectrométrie de masse (FTICRMS), ionisation chimique, spectrométrie de masse par piégeage d'ions (GCITMS).