



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

présentée
A L'UNIVERSITE DE METZ
U.F.R. SCIFA

pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ
Spécialité : Chimie - Physique Chimie

par

Stéphane DELMAS
Maître ès Sciences

**Caractérisation organique et minérale des particules individuelles
(aérosols) de l'environnement sidérurgique.
Etude des synergies entre la matière organique et la nature des
espèces minérales des particules**

soutenue le 28 octobre 1991 devant la commission d'examen :

Président :	J.F. MULLER	Professeur à l'Université de METZ
Rapporteurs :	P. MASCLET	Professeur à l'Université de CHAMBERY
	P. GARRIGUES	Chargé de recherche au CNRS-BORDEAUX
Examineur :	J.M. HACHENGER	Professeur à l'Université de LILLE
		Adjoint du L.E.C.E.S
		Chargé de recherche au CNRS-VERNAISON
		Professeur à l'Université de PARIS VII

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420372 8

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été mené au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz que dirige Monsieur le Professeur J. -F. MULLER. Je tiens à lui exprimer l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir su me communiquer sa passion pour la recherche. Sa disponibilité permanente, ses critiques fructueuses, ses encouragements apportés aux moments opportuns ont fait que cette thèse ait pu se dérouler dans les meilleures conditions.

J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs P. MASCLET et P. GARRIGUES qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir accepter de juger ce travail.

Je tiens à remercier Messieurs J. M. HAGUENOER, F. KLEIN, A. LAMOTTE et G. MOUVIER d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Je remercie le L.E.C.E.S. (Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique) pour le soutien financier apporté au cours de ces trois années de travail.

Je remercie tout particulièrement Messieurs J. ANTOINE (Directeur du LECES), F. KLEIN (Directeur adjoint), L. SOWA (Ingénieur) pour leur accueil et la confiance qu'ils m'ont témoignée pendant toute la durée de la thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur P. PETIT toujours disponible et qui m'a fait profiter de son expérience en chromatographie en phase gazeuse.

J'ai tout particulièrement apprécié la gentillesse de M. RUIZ du laboratoire de chimie quantique de Nancy qui m'a offert son entière collaboration concernant la partie des calculs théoriques.

Que soient remerciés mes collègues et camarades N. SANCHEZ et F. SCANLAN pour leur contribution certaine à l'avancement de ce mémoire.

A ma femme CORINNE, je lui exprime ma profonde reconnaissance pour la compréhension et le dévouement qu'elle a manifesté à mon égard.

Mes remerciements vont également à Messieurs G. KRIER, E. POITEVIN, E. MILLON, A. HACHIMI et Mademoiselle M. JAEGER, avec lesquels j'ai eu des relations aussi bien amicales que professionnelles.

A ma femme, Corinne

A mon fils, Sébastien

A mes parents

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1991 042 S
Cote	S/M3 91/20
Loc	Magasin

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE I : EVOLUTION DES HAP LORS DE LEUR SEJOUR DANS L'ATMOSPHERE ET DURANT L'ECHANTILLONAGE	5
1) CARACTERISTIQUES GENERALES DES HAP	5
A) Formation des HAP	5
1) Mécanisme de formation	5
2) Sources d'émission	6
3) Rôle de la température et de la tension de vapeur	10
B) Distribution granulométrique des particules	11
C) Implications toxicologiques	12
2) DEGRADATIONS DES HAP DANS L'ATMOSPHERE	14
A) Dégradations photochimiques	15
1) Oxydation par l'oxygène singulet	15
2) Oxydation par photolyse	17
B) Dégradations chimiques	19
1) Oxydation par l'ozone	19
2) Réaction avec les oxydes d'azote	22
3) Oxydation par les radicaux libres	25
4) Réaction avec les oxydes de soufre	27
3) IMPLICATIONS POUR L'ANALYSE DES HAP	28
A) Contrôle et évaluation des sites stratégiques	28
B) Choix des techniques de prélèvement	28
C) Sources d'erreur	30
D) Conclusions et recommandations	32

**CHAPITRE 1 : PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSE DES HAP
DANS L'ENVIRONNEMENT** **34**

1) AVANT-PROPOS **34**

2) TECHNIQUES D'ANALYSE APRES EXTRACTION **35**

**A) Chromatographie sur couche mince avec détection
par fluorescence** **35**

B) Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) **36**

- 1) Détecteur à ionisation de flamme **38**
- 2) Détection par spectrométrie de masse **39**
- 3) Détection par spectroscopie infra-rouge à
transformée de Fourier **42**

C) Chromatographie Liquide à Hautes Performances (HPLC) **43**

- 1) Détection U. V. **44**
- 2) Détection par fluorescence **45**
- 3) Détection par spectrométrie de masse **47**

D) Chromatographie avec Fluides Supercritiques (SFC) **48**

- 1) Détection par absorption UV / visible **49**
- 2) Détection par fluorescence **50**
- 3) Détection par spectrométrie de masse **50**

3) TECHNIQUES D'ANALYSE IN SITU **51**

**A) Techniques d'ionisation par désorption couplées à la
spectrométrie de masse** **51**

- 1) SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) **52**
- 2) FAB/MS (Fast Atom Bombardment Mass
Spectrometry) **53**
- 3) MS/MS **54**
- 4) LDMS (Laser Desorption Mass Spectrometry) **55**
- 5) Ionisation multiphotonique **55**

B) Techniques spectroscopiques **57**

- 1) IR/PAS (Infra-Red Photoacoustic Spectroscopy) **57**
- 2) SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) **59**

CHAPITRE 2 : LA TECHNIQUE LAMMA 500	61
1) INTRODUCTION	61
2) INSTRUMENTATION	62
A) Le laser de puissance	64
B) Le système de focalisation et de visualisation	65
C) La chambre d'échantillonnage	66
D) Le spectromètre de masse à temps de vol	66
E) Détection	68
3) PERFORMANCES ET LIMITATIONS DE LA MICROSONDE LAMMA 500	69
A) Performances	69
B) Limitations	71
4) COUPLAGE AVEC UN LASER ACCORDABLE EN LONGUEUR D'ONDE	72
5) INTERACTION LASER MATIERE	74
A) Irradiance	75
B) La température du plasma	76
CHAPITRE 3 : LA TECHNIQUE FTMS 2000	78
1) INTRODUCTION	78
2) PRINCIPE DE LA RESONANCE CYCLOTRONIQUE DES IONS	78
3) INSTRUMENTATION	79
A) La cellule	81
B) Procédure expérimentale d'analyse	83

C) Paramètres instrumentaux importants	85
4) PERFORMANCES ET LIMITATIONS DE LA MICROSONDE LASER FTMS	86
A) Performances	86
B) Limitations	86
 PARTIE III : PARTIE EXPERIMENTALE	 88
 CHAPITRE 1 : CARACTERISATION DES HAP ADSORBES SUR DES POUSSIÈRES COMPLEXES	 88
1) METHODOLOGIES EXPERIMENTALES	88
A) Techniques de prélèvements des échantillons de poussières	88
B) Analyse ponctuelle simultanée minérale et organique par microsonde à impact laser	91
1) Préparation des échantillons	91
2) Méthodologie	93
C) Analyse globale des phases organiques par chromatographie en phase gazeuse	95
D) Analyse ponctuelle minérale par microscope électronique à balayage	98
2) CHOIX DES SITES INDUSTRIELS	99
A) Ateliers de cokéfaction et son environnement	99
B) Halle des hauts fourneaux	99
C) Halle des aciéries de conversion	99
3) RESULTATS ET DISCUSSION	100
A) Analyse de poussières de cokerie	100
1) Répartition des HAP en fonction de la taille des particules	100
2) Analyse LAMMA en ions positifs	102
3) Analyse GC / MS	107

4) Analyse LAMMA en ions négatifs	112
5) Caractérisation particulière par M.E.B.	116
6) Analyse ponctuelle organique et minérale	119
B) Analyse de prélèvements dans l'environnement d'une cokerie	123
C) Etude de la formation des HAP par pyrolyse d'une masse de bouchage	129
1) Analyse par CPG	129
2) Analyse par LAMMA	130
3) Analyse par pyrolyse- GC- MS	133
D) Analyse des HAP adsorbés sur des poussières d'oxydes métalliques	136
1) Analyse par GC / MS	137
2) Analyse par LAMMA	139
 CHAPITRE 2 : ETUDE ET CARACTERISATION DES NITRO-HAP	 151
 1) INTRODUCTION	 151
 2) CARACTERISATION DES HAP ET DE LEURS DERIVES NITRES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A IONISATION LASER	 153
A) Etude des réactions ions-molécules en ions négatifs	153
B) Application aux dérivés nitrés des HAP	158
C) Conclusion	160
 3) ETUDE DES DEGRADATIONS HETEROGENES DES HAP ADSORBES SUR DIFFERENTS SUPPORTS SOLIDES	 161
A) Nitration des HAP en laboratoire sous atmosphère contrôlée en NO ₂	161
1) Préparation des échantillons	161
2) Description du dispositif expérimental	163
3) Analyse des échantillons	165
 B) Analyse de composés purs par microsonde LAMMA	 166
C) Contrôle des dégradations hétérogènes des HAP adsorbés sur différentes particules	170
1) Analyse par GC / MS	170

a) Séparation et caractérisation des dérivés nitrés sur le gel de silice	170
b) Séparation et caractérisation des dérivés nitrés sur le charbon actif	179
2) Analyse par microsonde FTMS	183
3) Stabilité des nitro - HAP	188
 4) CONCLUSION	 195
 CHAPITRE 3 : CORRELATION ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES SUR LA REACTIVITE DE CERTAINS HAP ET DES CALCULS SEMI-EMPIRIQUES	 198
 1) INTRODUCTION	 198
 2) MECANISME DE LA SUBSTITUTION ELECTROPHILE	 199
 3) METHODOLOGIE	 201
A) Méthode de calcul de la fonction d'onde	201
B) Etude de la réactivité chimique	204
 4) RESULTATS ET DISCUSSION	 207
A) Géométrie des molécules	207
B) Orbitales frontières	208
C) Barrières de potentiel	210
D) Deuxième site de nitration	218
 5) CONCLUSION	 219
 CONCLUSIONS GENERALES	 221
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 225

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Longueurs d'onde accessibles à partir du couplage laser à colorant / laser Nd-Yag .	73
Tableau 2: Identification des HAP adsorbés sur des poussières par microsonde LAMMA	106
Tableau 3 : Teneurs en HAP sur les points de prélèvements A et B	125
Tableau 4 : Concentrations en HAP (mg/g) dans une masse de bouchage utilisée ou non dans un haut fourneau	130
Tableau 5 : Concentration en HAP dans les extraits organiques des poussières prélevées sur 4 plateaux de l'impacteur en cascade	139
Tableau 6: Ions caractéristiques des nitro-HAP formés	167
Tableau 7: Rendement d'extraction (en %) des HAP sur le charbon actif	180

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Formation pyrolytique d'HAP de hautes masses à partir d'une petite molécule (naphtalène)	6
Figure 2 : Schéma de fabrication des électrodes carbonées	9
Figure 3 : Structure du benzo(a)pyrène-4,5-oxyde	14
Figure 4 : Protocole permettant la séparation des HAP des aliphatiques	39
Figure 5 : Schéma de l'ITD (ligne de transfert, capteur d'ions, système d'évacuation)	41
Figure 6 : Schéma du capteur d'ions, en trappe	41
Figure 7 : a)Chromatogramme en phase gazeuse (reconstruction Gram-Schmidt) d'une fraction diaromatique de pétrole brut b)Spectre infra-rouge d'un pic chromatographique donnant la proportion relative des diméthyl 1,4- et 2,3- naphtalènes	43 43
Figure 8 : Effet de la température sur le spectre du 4 méthyl phénanthrène dans le n-hexane	46
Figure 9 : Diagramme de phase pression/densité du dioxyde de carbone	49
Figure 10 : Schéma de l'ionisation du chrysène, par l'absorption consécutive de deux photons de même fréquence	57
Figure 11 : Diagramme schématique de la microsonde LAMMA 500	63
Figure 12 : Diagramme des différentes espèces formées dans le plasma lors de l'interaction laser-matière	64

Figure 13 : Schéma général de la microsonde laser FTMS	80
Figure 14 : Principe de l'appareil à double cellule	81
Figure 15 : Schéma descriptif de la cellule simple du FTMS	82
Figure 16 : Séquence des événements pour une analyse FTMS	84
Figure 17 : Représentation de l'impacteur en cascade Andersen	89
Figure 18 : Simulation de l'appareil respiratoire	90
Figure 19: Grille de microscopie électronique support d'échantillons	92
Figure 20 : Analyse LAMMA en incidence rasante	92
Figure 21 : Chromatogramme d'une solution étalon des HAP	97
Figure 22 : Répartition granulométrique des poussières	100
Figure 23 : Répartition granulométrique des HAP	101
Figure 24 : Concentration des HAP en ppm pour différentes fractions granulométriques	102
Figure 25 : Spectre de 0 à 200 uma avec Na et K	103
Figure 26 : Spectre LAMMA en ions positifs d'une particule carbonée dans des conditions de désorption laser (moyenne sur 100 spectres)	103
Figure 27 : Liste des HAP obtenus par une recherche dans une bibliothèque de spectres	108
Figure 28 : Composés aromatiques possibles détectés par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un spectromètre de masse	109
Figure 29 : Comparaison Désorption laser/CPG	110
Figure 30 : Caractérisation du support particulaire à haute énergie en ions négatifs	112
Figure 31 : Analyse en ions négatifs par LAMMA 1000 du benzo(ghi)pérylène	113
Figure 32 : Mise en évidence d'ions Nitrates et d'ions Sulfates en ions négatifs	114
Figure 33 : Détection de composés organiques non identifiés en ions négatifs	115
Figure 34 : Analyse morphologique au MEB	117
Figure 35 : Analyse minérale particulaire au MEB	118
Figure 36 : Analyse particulaire à haute énergie en ions positifs par LAMMA	118
Figure 37 : Caractérisation particulaire en ions positifs	120
Figure 38 : Différenciation de deux particules par leur empreinte spectrale en ions positifs (analyse ponctuelle organique)	120
Figure 39 : Comparaison analyse ponctuelle LAMMA / analyse globale CPG	121
Figure 40 : Position des points de prélèvements dans l'environnement de la cokerie	124
Figure 41 : Spectre de désorption en ions positifs de particules prélevées au point A	126
Figure 42 : Détection du Plomb en ions positifs par spectrométrie LAMMA	128

Figure 43 : Distribution en HAP dans la masse de bouchage	131
Figure 44 : Exemple de chromatogramme obtenu par Pyrolyse / GC-MS	134
Figure 45 : Représentation schématique de la halle de haut fourneau	136
Figure 46 : Chromatogramme d'un extrait organique de poussières de haut fourneau	138
Figure 47 : Spectre LAMMA en ions positifs d'une particule d'oxyde de fer dans des conditions de désorption laser (moyenne sur 20 spectres)	140
Figure 48 : Analyse LAMMA en ions positifs du support minéral	141
Figure 49 : Analyse LAMMA en ions négatifs du support minéral	142
Figure 50 : Séries isotopiques déterminées par simulation sur ordinateur	143
Figure 51 : a) Spectre LAMMA en ions positifs d'une particule de diamètre 2,1-1,1 μm riche en calcium et en aluminium, réalisé à haute énergie b) Spectre LAMMA en ions positifs d'une particule de diamètre 2,1-1,1 μm riche en fer, réalisé à haute énergie	145 145
Figure 52 : a) Spectre LAMMA en ions positifs des HAP désorbés de la surface des particules riches en Ca et Al b) Spectre LAMMA en ions positifs des HAP désorbés de la surface des particules riches en Fe	147 147
Figure 53 : Spectre en ions négatifs du nitrate de sodium	154
Figure 54 : Spectre de masse en ions négatifs d'un mélange de 6 HAP avec NaNO_3	157
Figure 55 : Spectre en ions négatifs du 6 nitro-b(a)p	159
Figure 56 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la nitration	164
Figure 57 : Caractérisation des nitro-HAP formés par une analyse en ions négatifs	168
Figure 58 : Analyse chromatographique des particules dopées en HAP après exposition à NO_2 ($C_{\text{NO}_2} = 8 \text{ ppm}$ / $t = 15 \text{ min}$)	171
Figure 59 : Spectre de masse EI du 1 nitropyrène	172
Figure 60 : Produits de réaction de la nitration du b(a)p par NO_2 dans l'air	172
Figure 61 : Recherche par masse spécifique ($m/z = 276$, $m/z = 297$)	173
Figure 62 : Spectres de masse associés avec le chromatogramme de la figure précédente	173
Figure 63 : Exemple de recherche en bibliothèque de spectres	174
Figure 64 : Identification du 5 nitro benzo(ghi)pérylène	175
Figure 65 : Spectre de masse du dinitro b(a)p	176
Figure 66 : Rendement d'extraction massique global	178
Figure 67 : Chromatogramme d'un extrait de charbon actif enrichi en HAP	181
Figure 68 : Chromatogramme d'un extrait de 4 nitro -HAP (9 nitro-anthracène, 1 nitro-pyrène, 6 nitro-chrysène, 6 nitro-b(a)p) sur du charbon actif	181
Figure 69 : Analyse FTMS en ions négatifs	184

Figure 70 : HAP détectés sur le charbon actif avant nitration	186
Figure 71 : HAP résiduels détectés sur le charbon actif après nitration	186
Figure 72 : Fragments caractéristiques de l'anthracène dione	189
Figure 73 : Réaction de photodégradation du 9 nitro anthracène	190
Figure 74 : Spectre de masse des dérivés oxygénés du b(a)p quinone	191
Figure 75 : Mécanisme de dégradation photochimique du 6 nitro-b(a)p	192
Figure 76 : Caractérisation en ions négatifs du benzo(a)anthracène 7,12 dione	194
Figure 77 : Représentation schématique (a) des orbitales frontières et (b) des carrés des coefficients des orbitales atomiques ($C_{\mu l}$) du b(a)p	208
Figure 78 : Représentation schématique (a) des orbitales frontières et (b) des carrés des coefficients des orbitales atomiques ($C_{\mu l}$) du dibenzo(a,h)pyrène	210
Figure 79 : Calcul de l'état de transition pour NO_2 en position 1, 3, 6 et 12	212
Figure 80 : Représentation de la géométrie de l'état de transition pour une attaque électrophile par NO_2 sur le carbone 6	214
Figure 81 : Paramètres géométriques de l'état de transition	
Figure 82 : Représentation des structures mésomériques avec NO_2 sur les carbones 1, 3, 12 .	216
Figure 83 : Effet de la stabilisation de NO_2 par une molécule H_2O	217
Figure 84 : Représentation schématique des orbitales frontières	218
Figure 85 : Représentation schématique des orbitales frontières	219

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** formés par pyrolyse de matériaux organiques, lors de procédés industriels complexes (production de coke, de fonte et d'acier) constituent une classe de composés dont certains sont connus comme étant fortement carcinogènes (benzo(a)pyrène). Les HAP présents dans l'atmosphère se trouvent préférentiellement adsorbés sur la matière particulaire (aérosols micrométriques).

Les spécialistes de la qualité de l'air ambiant se préoccupent, depuis une vingtaine d'années, de l'incidence de l'émission des HAP sur l'environnement et la santé des personnels travaillant près des sources d'émission.

Pour entreprendre l'examen et l'analyse des particules susceptibles de contenir des HAP, de nombreuses méthodes analytiques ont été développées. L'analyse globale classique par extraction et chromatographie apparaît mal adaptée pour l'isolation et l'identification des HAP et de leurs dérivés dans des matrices complexes. Elle ne peut constituer qu'une première approche des risques encourus par les travailleurs.

Une étude plus approfondie des propriétés physico-chimiques s'avère impérative lorsqu'on aborde le problème des HAP dans son contexte toxicologique. Les effets toxiques ou carcinogènes des poussières inhalées par les travailleurs dépendent fortement des propriétés physiques et chimiques des particules individuelles :

- influence de la taille et de la morphologie des particules sur leur déposition et leur rétention dans le système respiratoire,
- rôle du support particulaire minéral et (ou) organique dans la toxicité des HAP (synergie des HAP avec leur support),
- variation des propriétés mutagènes et (ou) carcinogènes d'un isomère à l'autre,
- dégradation chimique et photochimique de ces composés lors de leur séjour dans l'atmosphère (interaction avec les polluants atmosphériques)

L'objectif de la présente recherche a consisté à examiner les caractéristiques physico-chimiques des empoussiérages complexes (polluants particuliers) dans les ateliers de production de coke, de fonte et d'acier afin de vérifier s'il existe une synergie entre la fixation des HAP et de leurs dérivés nitrés et oxygénés, et leur support minéral et (ou) organique.

La technique qui nous est apparue la mieux adaptée pour la désorption et la caractérisation des HAP est la spectrométrie de masse à ionisation laser.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons mis à profit les potentialités de la microsonde laser LAMMA 500 pour l'analyse des HAP in situ (sans traitement préalable de l'échantillon) de plusieurs particules aérosols émises dans l'atmosphère des zones sidérurgiques.

Un protocole analytique mis au point au laboratoire, pour l'examen des prélèvements, permet d'obtenir conjointement une caractérisation minérale et organique des particules, ce qui induit directement la potentialité toxique des poussières. Notre méthodologie peut également être étendue à d'autres types de particules, notamment celles issues de l'environnement urbain.

Les nitro-HAP ont suscité un véritable engouement puisqu'il a été démontré que cette classe de composés possède un caractère mutagène direct.

La détection de ces composés dans les extraits organiques des poussières de l'environnement peut s'expliquer par :

- leur présence dans certaines sources d'émission (émission diesel),
- leur formation suivant des réactions entre les HAP adsorbés sur des particules et certains agents électrophiles (comme les oxydes d'azote).

Néanmoins l'origine exacte et la stabilité des nitro-HAP dans l'atmosphère n'est pas entièrement connue. De plus, l'extraction de ces composés sur certains supports constituent une difficulté majeure.

La deuxième partie de notre travail a donc consisté à suivre en laboratoire l'évolution des HAP adsorbés sur différents substrats, dans une atmosphère contrôlée en NO_2 , pour simuler certaines réactions de transformation atmosphérique des HAP et caractériser les nouveaux produits formés.

La réactivité des HAP particuliers est discutée en relation avec leur structure chimique et les propriétés physiques du substrat. La potentialité

de l'analyse in situ revêt un intérêt tout particulier lorsqu'il s'agit de doser des composés présents en faible concentration dans des matrices fortement adsorbantes.

Afin de conforter nos résultats expérimentaux, une approche théorique basée sur des calculs semi-empiriques a aussi été réalisée.

Les avantages escomptés de cette recherche étaient les suivants:

- fournir à la profession un protocole rationalisé de prélèvement et d'analyse des empoussièrages complexes dans les ateliers sidérurgiques (production de coke, de fonte et d'acier),
- fournir à la sidérurgie ou à d'autres industries polluantes, les données nécessaires pour qu'elles puissent engager une politique efficace de prévention des risques consécutifs à une exposition à des empoussièrages complexes dans ces différentes zones d'émission.

PARTIE I

EVOLUTION DES HAP LORS DE LEUR SEJOUR DANS L'ATMOSPHERE ET DURANT L'ECHANTILLONAGE

- 1) Caractéristiques générales des HAP**
- 2) Dégradation des HAP dans l'atmosphère**
- 3) Implication pour l'analyse des HAP**

PARTIE I : EVOLUTION DES HAP LORS DE LEUR SEJOUR **DANS L'ATMOSPHERE ET DURANT L'ECHANTILLONNAGE**

1) CARACTERISTIQUES GENERALES DES HAP

A) Formation des HAP

1) Mécanisme de formation

Les HAP sont produits par pyrolyse ou combustion incomplète de matériaux organiques et par carbonisation lors de processus naturels (biosynthèse, activité volcanique) ou anthropogènes (incinération des ordures, installations industrielles, véhicules diesels...). La part liée à l'activité humaine est considérée comme étant largement dominante par rapport à celle concernant la production due aux sources naturelles.

La plupart des HAP sont thermiquement stables et sont transportés dans l'atmosphère sur de grandes distances. De ce fait, ils sont très largement répandus et s'accumulent dans l'environnement (air, eau, sols, tissus biologiques). Actuellement, il n'est pas possible d'établir une liste complète de tous les HAP produits par les sources courantes d'émission.

La nature chimique ainsi que la distribution relative des HAP dépendent essentiellement du type de matériau organique initialement présent et de la température mise en oeuvre (conditions de pyrolyse ou de combustion). Le profil des HAP présents dans les combustibles fossiles est tout à fait différent de celui obtenu par pyrolyse (1). La formation des HAP substitués (dérivés méthylés principalement) est favorisée lorsque la

température de combustion est moins élevée.

Une fois produits, les HAP peuvent subir d'autres réactions pyrolytiques (2) au cours desquelles la condensation de radicaux éthyléniques, dans la phase gazeuse, conduit à la formation d'HAP comprenant un nombre plus important de noyaux aromatiques (figure 1).

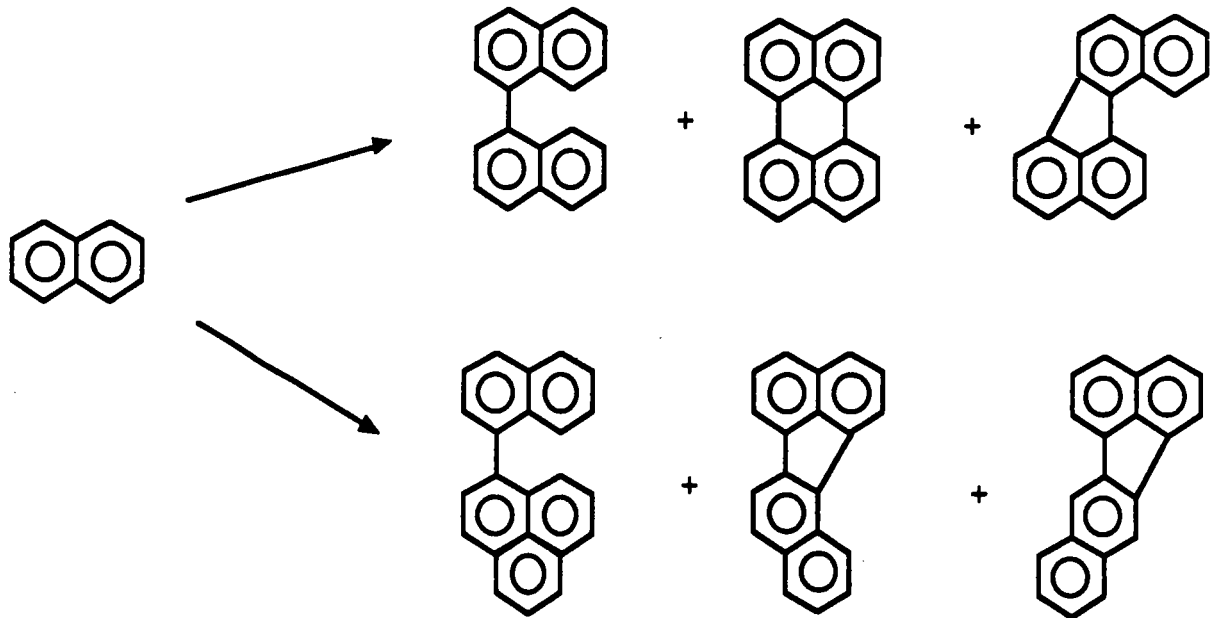


Figure 1 : Formation pyrolytique d'HAP de hautes masses à partir d'une petite molécule (naphtalène)

Au-delà d'une certaine masse moléculaire, les HAP changent de phase et se transforment en petites particules de suie.

2) Sources d'émission

Les principales sources d'émission anthropogènes des HAP dans

l'environnement sont la pollution urbaine (gaz d'échappement des diesels, des avions ou des chauffages), la pollution par les fumées de cigarettes, les incinérations de déchets, les émissions dans les atmosphères de travail.

Certains secteurs sont, de par leur processus de fabrication, génératrices d'HAP. C'est le cas notamment de l'industrie sidérurgique qui utilise et porte à haute température des produits soit à base de charbon (cokeries) ou soit à base d'huile (laminoirs).

Cokeries :

L'industrie de production de coke a été impliquée depuis plus de 25 ans dans la mesure des émissions multiples émanant des fours à coke et de leurs effets toxiques sur les ouvriers. On estime globalement que la production d'une tonne de coke provoque l'émission de 1.8 g de Benzo(a)pyrène (3). La cokéfaction du charbon est un procédé pyrolytique se produisant en l'absence plus ou moins complète d'oxygène, à des températures supérieures à 500° C, favorisant ainsi la formation des HAP.

Les principales expositions pour les ouvriers se situent au moment des opérations de chargement du charbon, du défournement du coke et de son extinction ainsi qu'au niveau des portes et des orifices de chargement.

Les goudrons obtenus comme sous-produits liquides sont également des mélanges très complexes, riches en hydrocarbures aromatiques.

Fonderies :

Selon des études épidémiologiques, les travailleurs des fonderies ont 2 à 3 fois plus de risques d'avoir un cancer pulmonaire que le reste de la

population (4). Knecht et Coll (5) ont détecté une vingtaine de HAP différents, dont le B(a)P dans les émissions provenant des moules de fonderies. Ces émissions sont dues à l'addition de divers liants organiques (ex: résines furanes) dans les sables de moulage pour en améliorer la compactibilité.

La poudre de charbon et le brai sont utilisés pour éviter les réactions indésirables fer-sable, en formant du carbone brillant à des températures voisines de 1400 °C (fusion du fer). Les HAP peuvent ainsi être produits et libérés lors des opérations de production de la fonte.

Industries productrices d'électrodes en carbone:

Les électrodes carbonées sont utilisées dans les fourneaux d'aciéries électriques, les fabriques d'aluminium et dans d'autres procédés métallurgiques.

Leur schéma de fabrication est décrit sur la figure 2.

Au cours de ces différentes étapes, les matières premières constituant ces électrodes (coke de pétrole avec des brais ou des goudrons comme liants) sont cuits dans des fours à 1000 °C. Ces températures élevées favorisent l'émission des HAP contenus dans la pâte. Au cours de la seconde étape, la graphitisation, qui implique un chauffage jusqu'à 2800 °C, peu de HAP sont libérés, puisqu'ils ont déjà été éliminés après la cuisson (6).

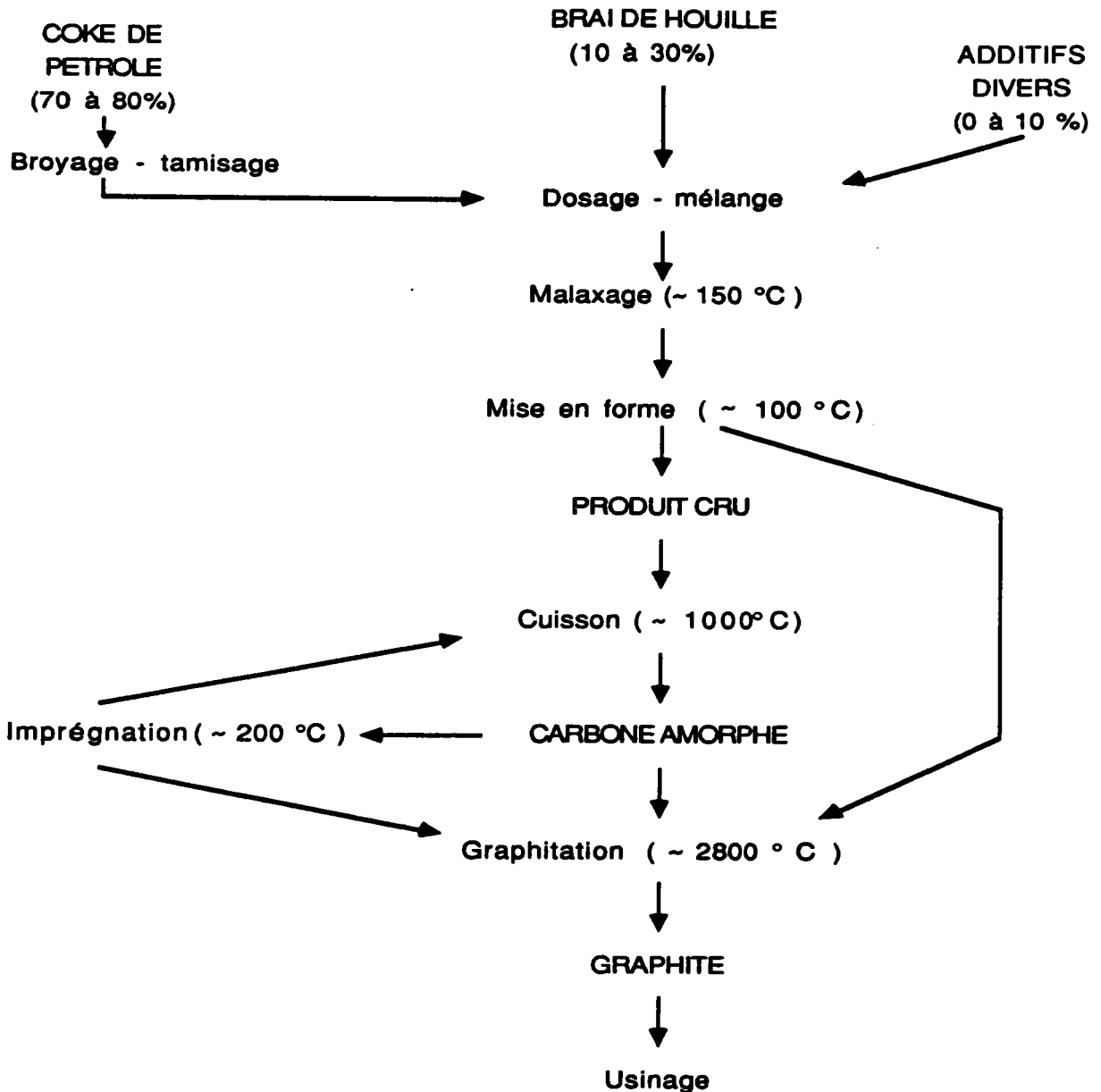


Figure 2 : Schéma de fabrication des électrodes carbonées

Les différences observées dans les distributions des HAP de certains échantillons posent le problème de savoir si le profil peut être spécifique de la source. Dans certains cas, on peut le supposer. Par exemple, le benzo(ghi)pérylène et le coronène sont des HAP particulaires le plus souvent issus de véhicules à moteur (7). Le cyclopenta(cd)pyrène est

considéré aussi comme un indicateur de circulation automobile (8).

3) Rôle de la température et de la tension de vapeur

Une bonne connaissance de la distribution des HAP entre la phase gazeuse et particulaire s'avère importante pour estimer avec exactitude les risques de cancer encourus par les travailleurs.

Des études ont montré (9) que les HAP présents dans la phase gazeuse à hautes températures sont rapidement adsorbés sur des particules par un mécanisme de condensation / adsorption à température ambiante.

L'équilibre qui s'établit entre la phase vapeur et la phase particulaire pour une molécule d'HAP est fonction de la tension de vapeur du composé, de l'affinité pour la surface d'adsorption et de la température.

Les tensions de vapeur des HAP, à 25°C varient de 10^{-2} Pa pour le phénanthrène à 10^{-10} Pa pour le coronène (10). Cependant, l'importance de ce facteur varie selon la méthode expérimentale utilisée pour la mesure. Il est important en spectrométrie de masse où les mesures se font sous vide.

A 25 °C, les HAP tricycliques se trouvent principalement à l'état gazeux, les HAP à 4 et 5 cycles sont présents dans les deux phases et les HAP à 6 cycles et plus sont presque exclusivement à l'état particulaire.

Durant les jours les plus froids de l'année, les HAP de faibles masses moléculaires ont pu être détectés sous forme particulaire (11).

La volatilisation des composés adsorbés sur les particules peut se produire au moment du prélèvement et entraîner une redistribution de la phase gazeuse et de la phase particulaire.

Une description complète de la distribution de phase des HAP implique l'utilisation d'isothermes d'adsorption décrivant précisément la concentration des HAP gazeux et des HAP particulaires. Ainsi, le concept d'adsorption de Langmuir a été appliqué dans quelques études (12).

B) Distribution granulométrique des particules

Etant donné leurs tensions de vapeur relativement faibles ($< 10^{-4}$ mm Hg), les HAP constitués de quatre cycles aromatiques et plus sont généralement associés avec de la matière particulaire. La plupart de ces aérosols sont générés lors des mêmes processus qui induisent la formation des HAP. Diverses études (13, 14) dans l'environnement ont montré que les HAP étaient préférentiellement adsorbés sur des particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à $5\ \mu\text{m}$, ce qui constitue la fraction granulométrique respirable.

La phase particulaire est directement liée à la source d'émission. Les HAP issus d'un milieu urbain sont prédominants sur des poussières submicroniques. Butler et Crossley ont montré que les HAP étaient exclusivement concentrés sur des particules inférieures à $1\ \mu\text{m}$ (15). Les résultats sont différents dans un environnement industriel, où les HAP sont adsorbés sur des particules plus larges mais toujours inférieures à $10\ \mu\text{m}$. Pour des échantillons prélevés au sommet d'une batterie de fours à coke, seulement 10% des HAP ont été détectés sur des particules $< 0.9\ \mu\text{m}$ (16).

Les variations saisonnières déplacent également le profil granulométrique des HAP. Pendant l'hiver, les HAP sont associés avec des particules plus fines, suggérant plutôt une adsorption par condensation.

Les particules submicroniques, en absence de déposition par voie humide, ont un temps de séjour dans l'atmosphère compris entre quelques jours et quelques semaines (17). Les particules de granulométrie située entre 1 et 10 μm ont des temps de séjour dans l'atmosphère allant de quelques heures à quelques jours.

L'étude du devenir d'un aérosol dans l'air est une étape indispensable pour estimer l'importance des transformations chimiques que subiront les HAP pendant leur transport dans l'environnement.

C) Implications toxicologiques

L'homme est exposé en permanence à des aérosols générés dans son environnement. Les risques pour la santé, associés avec l'inhalation des constituants toxiques dépendent fortement de la taille des particules, facteur essentiel pour déterminer l'efficacité de déposition dans le système respiratoire. Selon leur taille moyenne, elles y pénètrent plus ou moins profondément.

- les particules supérieures à 10 μm sont retenues par filtration et impaction au niveau du nez et des voies aériennes supérieures : elles en seront naturellement éjectées et éventuellement dégluties,

- les particules de diamètre compris entre 3 et 10 μm se déposent selon d'autres mécanismes, par impaction et interception au niveau de la zone trachéo-bronchique. Elles pourront en être éliminées par expectoration mucociliaire et la toux,

- au niveau des voies aériennes terminales et des alvéoles, la sédimentation et la diffusion deviennent les mécanismes prépondérants

pour les particules inférieures à 3 μm (fraction respirable), car la vitesse du flux aérien est nulle. Elles pourront alors être phagocytées par les macrophages alvéolaires.

L'efficacité de l'adsorption des composés organiques sur les aérosols peut également jouer un rôle pour l'estimation des effets toxiques potentiels sur l'organisme. Sun et Col. (18) ont montré que la déposition, la rétention et la métabolisation du b(a)p pur par rapport au b(a)p adsorbé sur des particules ultrafines étaient très différentes. On trouve notamment comme dérivés, obtenus après activation métabolique du b(a)p, les diol-époxydes, qui peuvent réagir rapidement par attaque électrophile avec les macromolécules cellulaires, en particulier avec l'ADN (19). L'adsorption particulaire accroît de façon significative la rétention du B(a)P dans le système respiratoire.

2) DEGRADATION DES HAP DANS L'ATMOSPHERE

Des tests biologiques (20) ont montré qu'une part importante de la mutagénécité des extraits organiques de la matière particulaire atmosphérique prélevée n'était pas uniquement due aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Il est maintenant bien établi que certains de ces composés sont des produits de transformation des HAP. Les dérivés oxygénés (cétones, quinones, aldéhydes,...) et nitrés (nitro-HAP, dinitro-HAP) peuvent être formés en même temps que les HAP lors de la combustion incomplète de substances organiques. Ils peuvent également être formés par des interactions avec d'autres espèces réactives présentes dans l'atmosphère. Le benzo(a)pyrène réagit rapidement avec l'ozone pour former un mélange de produits oxygénés, dont le benzo(a)pyrène-4,5-oxyde (figure 3) qui est un composé mutagène directement actif. De plus, celui-ci a été identifié dans plusieurs systèmes biologiques, comme étant aussi un métabolite du benzo(a)pyrène.

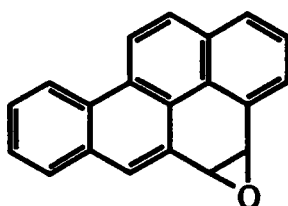


Figure 3 : Structure du benzo(a)pyrène-4,5-oxyde

La très grande surface spécifique des particules enrichies en HAP fournit un excellent substrat pour toutes les interactions atmosphériques gaz-particule à la fois photochimiques (réaction avec l'oxygène en présence de lumière) et de nature chimique (réactions avec des oxydants comme l'ozone, NO_2 , SO_x ou des radicaux libres).

La longévité des HAP dans l'atmosphère dépend de la déposition particulaire et des vitesses de transformation chimique ou photochimique.

A) Dégradations photochimiques

Les dégradations photochimiques des molécules polyaromatiques peuvent donner lieu à des réactions de substitution, d'élimination, d'oxydation et de dimérisation. Ces réactions sont initiées par l'absorption de lumière et vont se poursuivre selon deux processus distincts :

- l'énergie d'excitation est transférée à d'autres composés non adsorbants, formant un complexe intermédiaire réactif ; il s'agit de photooxydation sensibilisée,

- le composé irradié est directement soumis à la dégradation ; on parle alors de photolyse directe.

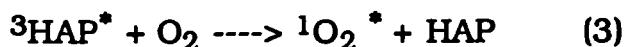
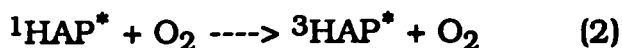
1) Oxydation par l'oxygène singulet

L'oxygène moléculaire singulet s'est révélé être à l'origine de la photodécomposition de nombreux HAP dans des expériences effectuées en laboratoire (21, 22)

L'anthracène dispersé sur la matière particulaire photooxydé à l'air par un rayonnement UV, réagit par addition cyclique pour former une variété de produits dont le 9,10 - endoperoxyde et de nombreuses quinones (23).

La possibilité que l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) puisse être formé dans l'atmosphère par un mécanisme faisant intervenir les HAP comme photosensibilisateurs a été envisagée par Eisenberg (24) et Khan (25).

L'interaction entre une molécule de HAP à l'état fondamental (état de singulet) et l'oxygène à l'état fondamental (état de triplet) est décrite sur le schéma suivant :



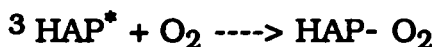
Où ${}^1\text{HAP}$ est le premier état électronique excité de la molécule aromatique

${}^3\text{HAP}^*$ est le premier état de triplet excité (de plus basse énergie) de la molécule aromatique

${}^1\text{O}_2^*$ est l'oxygène moléculaire singulet.

L'excitation des molécules d'oxygène de leur état fondamental de triplet à l'état de singulet excité donne lieu à un transfert d'énergie venant de l'état excité du triplet de la molécule aromatique.

L'espèce ${}^3\text{HAP}^*$ formée par la réaction (2) peut aussi réagir avec O_2 et donner un complexe sensibilisateur oxygéné intermédiaire:



Ce dernier peut ensuite réagir avec une autre molécule d'HAP à proximité (HAP_1) pour former un ion peroxyde $\text{PAH}_1 - \text{O}_2$.

La réaction entre ${}^1\text{O}_2^*$ et une molécule de HAP est également possible et conduit encore à l'ion peroxyde.

Ces réactions suscitent un intérêt particulier, puisqu'elles peuvent conduire à la production de composés mutagènes directement actifs similaires à ceux formés par l'activation métabolique des HAP.

2) Oxydation par photolyse

De nombreux essais en laboratoire ont été réalisés pour étudier la nature de la décomposition photochimique des HAP adsorbés sur des substrats variés (cendres volantes, gel de silice, cellulose...) obtenus soit par un mécanisme d'imprégnation en solution, soit par déposition en phase vapeur (26-28).

Les résultats de ces expériences ont clairement montré que l'adsorption du b(a)p et de l'anthracène sur des cendres volantes stabilise ces HAP de la photodégradation. Par contre, ces mêmes composés subissent une décomposition photochimique importante lorsqu'ils se trouvent adsorbés sur de l'alumine activée. Les raisons de cet effet de stabilisation ne sont pas entièrement comprises et plusieurs possibilités qui prennent en compte les propriétés physiques et chimiques du substrat ont été avancées pour expliquer ce phénomène.

Les molécules de HAP pénètrent profondément dans les pores du substrat et se répartissent selon leur concentration sur une monocouche ou sur une multicouche. Dans les réaction hétérogènes, seule la couche externe directement exposée à l'irradiation peut réagir rapidement, tandis que les couches internes sont protégées d'une attaque ultérieure par les nouveaux produits formés (29).

La couleur apparaît être le paramètre physique le plus important (30). Les substrats plus foncés, généralement plus riches en carbone, adsorbent une grande part du rayonnement incident, réduisant sensiblement la vitesse de dégradation des HAP.

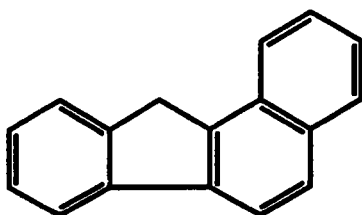
Malgré certaines controverses (31) la nature acide ou alcaline des cendres volantes ne semble pas jouer un rôle essentiel dans la photodécomposition des HAP (26, 30, 32).

Des interactions chimiques complexes entre une molécule de HAP et la surface du substrat peuvent également affecter la stabilité des HAP. En particulier, la présence d'autres microconstituants peut induire des effets catalytiques et modifier fortement la réactivité des composés adsorbés en surface. Selon Korfmacher (27), la présence de certains des métaux de transition sur la surface de la particule peut conduire à un phénomène de désexcitation pour tous les états de singulets et de triplets excités des molécules organiques, formés lors de l'irradiation.

Néanmoins, d'importantes réactions d'oxydation ont été observées (32, 33), en absence de lumière, à température ambiante, suite à l'adsorption de HAP sur certains substrats (charbon actif, cendres volantes) alors qu'aucune dégradation sensible ne s'est produite sur d'autres (alumine, gel de silice). Le 9-fluorenone (quinone) a ainsi été identifié suite à la dégradation du fluorène sur des cendres volantes.

Aucune des différentes raisons invoquées ne donne une explication entièrement satisfaisante de ce phénomène. Néanmoins, celui-ci semble étroitement lié à la nature physicochimique du support d'adsorption, comme par exemple la présence en surface de groupements oxygènes très réactifs, qui peuvent conduire à une oxydation dans l'obscurité. Un autre mécanisme d'oxydation envisagé serait dû à des artéfacts de réaction en laboratoire, mais ces composés ne seraient pas formés dans l'environnement (34). Cette dernière hypothèse semble peu probable si l'on sait que le 9-fluorénone a été mesuré en concentration supérieure au fluorène dans les aérosols atmosphériques (32).

Il est important de noter que ces réactions d'oxydation spontanées ne concernaient que les molécules aromatiques contenant un atome de carbone benzylique (ex : benzo(a) fluorène), suggérant que cette structure est plus sensible à ce type de dégradation.



Ces résultats laissent entrevoir quelques perspectives biologiques intéressantes :

- les propriétés d'adsorption des HAP sur certains substrats stabilisent ces composés vis à vis des dégradations photochimiques concernant de ce fait leurs propriétés carcinogènes potentielles,
- cependant, certains HAP sont rapidement transformés en cétones ou en quinones, dont les propriétés toxiques sont assez peu connues.

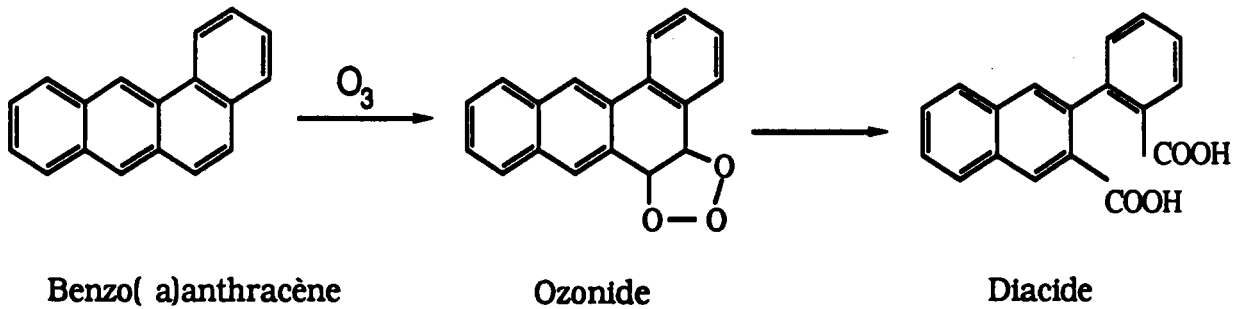
B) Dégradations chimiques

1) Oxydation par l'ozone

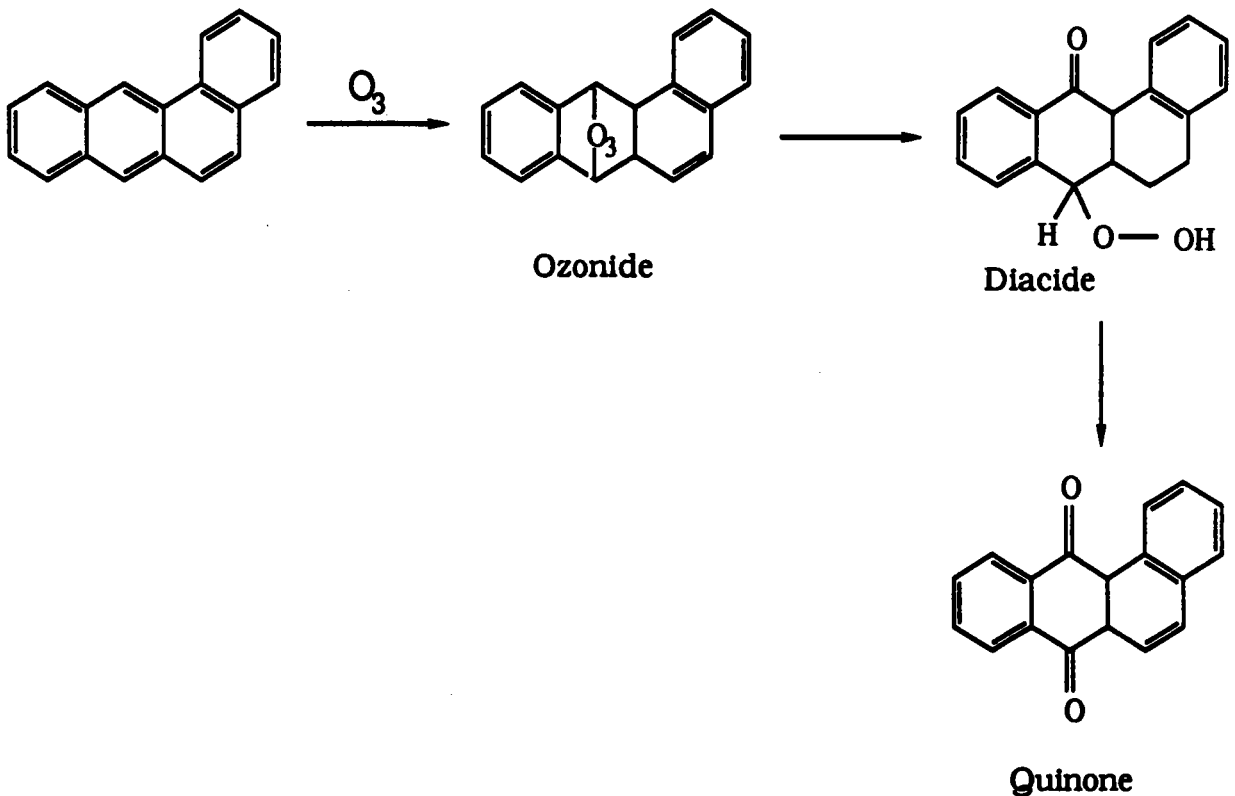
L'attaque de l'ozone avec les HAP se fait selon plusieurs mécanismes possibles (35). De ce fait, le mélange de produits de réaction qui en résulte, est généralement complexe.

Si l'on considère la molécule de benzo(a)anthracène, l'ozone peut réagir sur la double liaison des atomes en position 5 et 6 pour donner un

ozonide, suivi par une ouverture du cycle et une oxydation ultérieure en diacide (36).

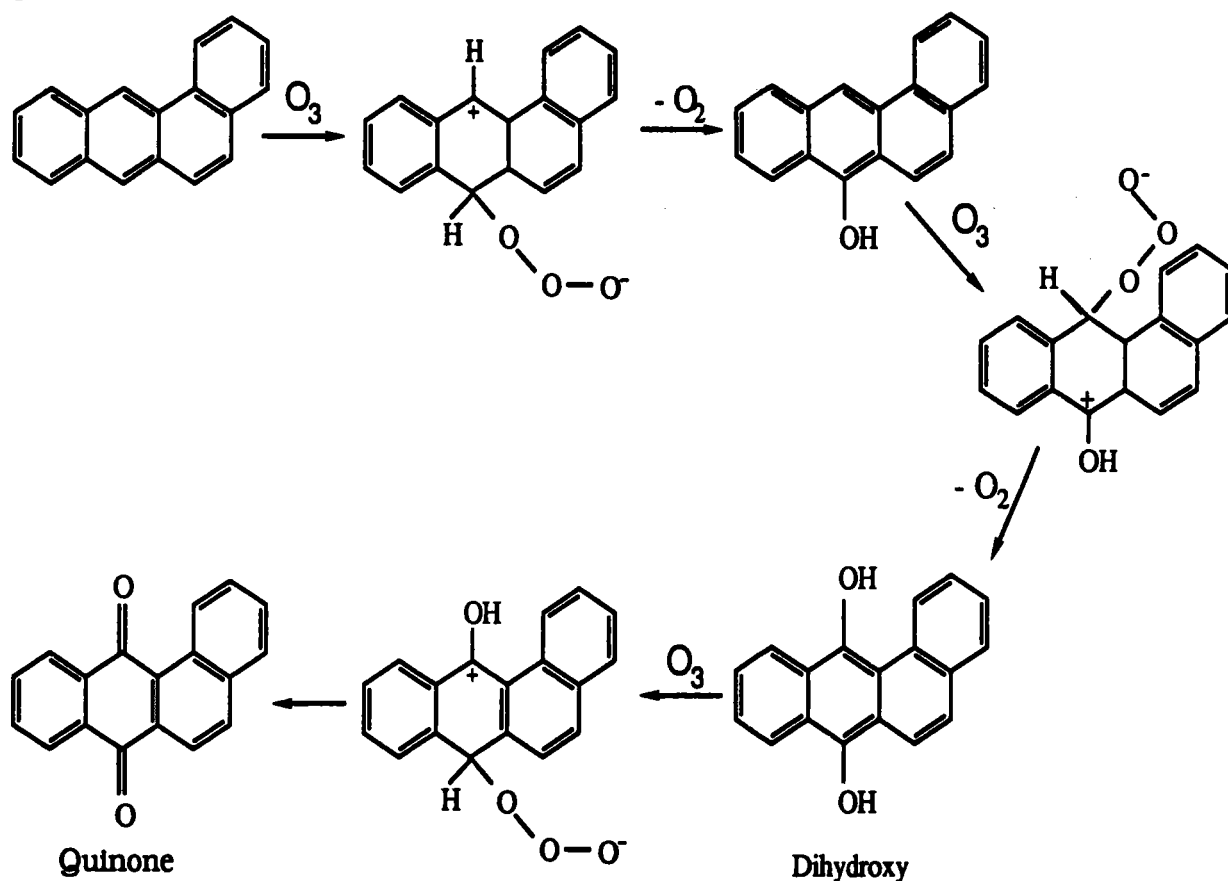


Une autre réaction possible est l'attaque de O_3 sur les carbones de la région L entraînant la formation de quinones.



Enfin, l'ozone peut réagir comme un électrophile selon un processus d'oxydation en chaîne en donnant des produits d'oxydation (diphénols,

quinones).



Au cours de ces dernières années, bon nombre d'expériences ont été réalisées, pour lesquelles les substrats ou les particules enrichies en HAP étaient exposés à des concentrations en ozone proches de celles rencontrées dans l'air ambiant (37-39).

Les résultats des études de cinétique ont montré que pour des expositions de longues durées, un rendement de conversion maximal de 57 % était observé (40). L'explication avancée serait une réaction initiale rapide en surface, puis une réaction beaucoup plus lente avec rupture de la couche surfacique des HAP et pénétration du gaz oxydant vers les couches inférieures.

Pour des concentrations en HAP inférieures à la monocouche, l'adsorption physique du gaz réactif sur la surface du substrat est possible,

en particulier pour les particules carbonées, influençant alors fortement la vitesse de réaction.

Si beaucoup d'études ont été menées, en particulier sur le système B(a)P-Ozone (40, 41), relativement peu de données existent dans la littérature concernant les mécanismes de formation et les mutagénécités des autres HAP.

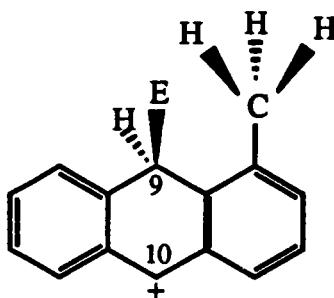
Dans les conditions réelles, les HAP émis dans l'atmosphère peuvent aussi réagir avec d'autres polluants gazeux (NO_x , SO_x) et avoir leur durée de vie modifiée. La dégradation des produits primaires résultant de l'ozonolyse des HAP (quinones, époxydes) peut alors se poursuivre (photooxydation, nitration) jusqu'à une minéralisation finale.

2) Réaction avec les oxydes d'azote

Puisque les HAP sont connus pour réagir facilement avec des agents électrophiles (41), ils pourront réagir aussi dans l'atmosphère avec les oxydes d'azote et l'acide nitrique présents en concentration relativement élevée dans certains milieux pollués, pour former des dérivés nitrés ou nitroarènes.

Ces réactions ont suscité beaucoup d'intérêts puisque les produits qui en résultent peuvent être des espèces mutagènes directement actives. C'est le cas en particulier du pérylène, un composé faiblement promutagène, qui exposé à quelques ppm de dioxyde d'azote et à des traces de HNO_3 est rapidement converti en 3 nitro-pérylène, un composé fortement mutagène (43).

Nielsen a proposé une échelle de réactivité basée sur plusieurs paramètres chimiques et spectroscopiques pour décrire la réactivité des HAP dans les réactions de substitutions électrophiles (44). Son étude montre notamment que les substituants donneurs d'électrons (groupement méthyls) favorisent la réactivité de certains HAP, alors qu'elle est réduite par les substituants receveurs d'électrons (Cl ou NO₂). Le 1 méthyl-anthracène a une vitesse de décomposition relative inférieure à celles des autres isomères substitués. Les interactions stériques qui existent entre l'hydrogène du groupement CH₃ et l'espèce électrophile E en position 9 (site réactif pour l'anthracène), pourrait expliquer cette différence.



Une étude menée par Ramdahl (45) indique que la réaction des HAP avec NO₂ est fortement dépendante du substrat. Leurs travaux montrent que la silice est une surface plus réactive que l'alumine. Ces résultats sont en accord avec ceux de Jager et Hanus (46) qui ont établi un classement de la réactivité des HAP vis à vis de NO₂, sur différents types de support : gel de silice > cendres volantes > oxyde d'aluminium désactivé > carbone.

De la même façon que les HAP adsorbés sur des cendres volantes se trouvaient stabilisés de l'oxydation, les particules carbonées contenant les HAP jouent un rôle protecteur en surface dans les réactions de nitration.

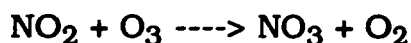
L'acidité de la surface adsorbante ainsi que la présence de traces de

HNO₃ influencent très largement le rendement de nitroarènes. Lorsque les expériences en laboratoire étaient réalisées sans acide nitrique (47) ou lorsque le support utilisé était basique (48) comme il peut l'être dans certains systèmes de combustion, les auteurs ont estimé que la réactivité des HAP considérés vis à vis de NO₂ était négligeable.

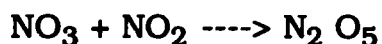
Le rôle de l'humidité relative de l'air sur les mécanismes et les vitesses de transformation des HAP ne doit pas être sous estimé. Les particules aérosols sont capables d'adsorber des quantités d'eau relativement importantes qui pourront réagir avec NO₂ pour former de l'acide nitrique et ainsi catalyser la nitration des HAP (45).

Des études récentes (49, 50) ont présenté un mécanisme de dégradation des HAP dans l'obscurité par N₂O₅ en phase gazeuse.

Le pentoxyde d'azote est formé dans l'atmosphère à partir de la réaction de NO₂ avec O₃ pour donner NO₃ :



NO₃ peut ensuite réagir avec NO₂ selon un équilibre pour former N₂O₅



Ces réactions ne peuvent se produire qu'à l'abri de la lumière, puisque de jour, la photolyse de NO₃ empêche la formation de N₂ O₅.

Néanmoins, d'autres travaux (51) ont mis en évidence les petites constantes de vitesse de ces réactions et les faibles concentrations de N₂O₅ mesurées dans l'environnement. Les auteurs concluent donc que les mécanismes de dégradation hétérogène des HAP particuliers avec N₂O₅ pour former des nitro HAP n'est pas prépondérante dans l'environnement.

Une caractérisation chimique plus détaillée des dérivés aromatiques nitrés présents dans l'atmosphère et dans certaines sources d'émission est essentielle pour mieux évaluer le pouvoir carcinogène potentiel de ces composés.

Pour obtenir des informations complémentaires concernant la formation et la réactivité des nitro HAP, le lecteur pourra se rapporter au chapitre 2 de la partie expérimentale.

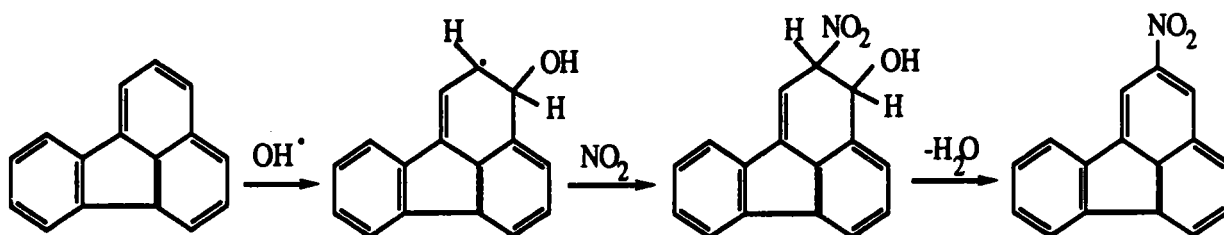
3) Oxydation par les radicaux libres

Les réactions des HAP avec les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyls ou hydroperoxylys ont été peu étudiées (52-54). Il semblerait néanmoins que les réactions avec $\text{OH}\cdot$ constituent une importante voie de transformation pour les HAP gazeux lors de leur séjour et leur transport dans l'atmosphère (50, 55).

On a constaté (56) que les particules de suie contenaient des radicaux libres qui pourraient être à l'origine de l'oxydation spontanée des HAP discutée précédemment.

La présence dans les poussières prélevées dans l'environnement du 2 nitrofluoranthène et du 2 nitropyrène et l'absence des ces 2 composés aussi bien dans les prélèvements à l'émission que dans les essais de nitration en laboratoire (avec $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$) suggèrent qu'un autre mécanisme de dégradation plus rapide que la nitration électrophile doit intervenir. Pour expliquer la présence de ces deux composés dans les aérosols atmosphériques, Pitts (50) et Nielsen (57) ont suggéré que l'attaque de $\text{OH}\cdot$ pouvait être la première étape dans la nitration des HAP.

Les radicaux hydroxyls agissent comme des groupements électrophiles en s'additionnant sur les carbones ou les doubles liaisons des molécules aromatiques de plus fortes densités électroniques. Un exemple de la formation du 2 nitrofluoranthène par ce mécanisme est décrit ci dessous:



Cependant, les auteurs émettent deux conditions essentielles pour que cette réaction puisse avoir lieu:

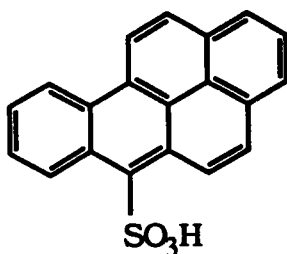
- Le pyrène et le fluoranthène doivent être principalement en phase gazeuse.
- La réaction avec des HAP avec $\text{OH}\cdot$ doit être rapide.

A notre connaissance, une seule étude (58) a été menée sur les réactions des radicaux libres $\text{OH}\cdot$ avec les HAP de plus de quatre cycles aromatiques. Guo et Col. ont mis en place un dispositif expérimental permettant de mesurer les vitesses de réaction de $\text{OH}\cdot$ avec les HAP particulaires. Les essais sont menés sur des particules de suie enrichies en HAP, dans un "réacteur" où a lieu préalablement la photodissociation du nitrite de méthyl, utilisé comme source de $\text{OH}\cdot$. Le calcul des constantes de vitesse de $\text{OH}\cdot$ est effectué par comparaison des pertes relatives en HAP par rapport aux pertes enregistrées pour des composés de référence. (propylène). Ainsi, dans ce système, ils ont estimé que pour une concentration atmosphérique en $\text{OH}\cdot$ évaluée à 10^6 molécules cm^{-3} , la durée de demi-vie atmosphérique pour le B(a)P serait de 146 minutes.

4) Réaction avec les oxydes de soufre

La combustion de matériaux contenant des composés soufrés est responsable de la formation et de l'émission dans l'atmosphère des oxydes de soufre. SO_2 qui est l'espèce primaire majoritaire, est facilement oxydé en SO_3 et adsorbé sur des particules est rapidement converti en sulfates (59). La présence simultanée de ces polluants et des HAP dans l'environnement a suggéré plusieurs expériences en laboratoire (60, 61) pour évaluer les réactions potentielles entre ces deux espèces.

Les résultats ont montré que les HAP peuvent réagir avec SO_2 et SO_3 sous certaines conditions (62). Les seuls produits qui ont été identifiés dans ces analyses (60) sont des acides sulfoniques :



acide sulfonique 6 nitro b(a)p

Toutefois, les concentrations en SO_2 utilisées étaient en général, largement supérieures à celles rencontrées dans l'atmosphère. De plus, ces composés n'ont jamais été détectés dans les échantillons réels de l'air ambiant. Une explication possible serait due aux difficultés d'extraction de ces acides avec les solvants usuels (2).

3) IMPLICATIONS POUR L'ANALYSE DES HAP

A) Contrôle et évaluation des sites stratégiques

Des lieux émissifs comme les cokeries, les fabriques de gaz, les usines d'aluminium, les usines de production de fer et d'acier constituent des sources variées d'HAP dans les atmosphères de travail (2). Par conséquent, un nombre important de personnes est exposé aux HAP sur leur lieu de travail.

Une première évaluation des différents paramètres à prendre en compte, rassemble les produits, les procédés mis en oeuvre, les fonctions de travail et les conditions d'exposition.

Les principales variables qui influent sur la concentration atmosphérique des polluants sont :

- le nombre de sources d'émission
- l'importance de chacune de ces sources
- la nature et la position de chaque source
- les conditions météorologiques (température, direction et force du vent)

L'évaluation de l'exposition au risque toxique du personnel travaillant près des sources d'émission passe par la connaissance et la maîtrise des différents points d'échantillonnage stratégiques.

B) Choix des techniques de prélèvement

La nature et l'étendue des risques toxiques affectant le personnel

exposé sont déterminées par le choix approprié des techniques de prélèvements.

La collection des différentes émissions dans l'environnement doit prendre en compte non seulement les HAP particuliers mais aussi les HAP gazeux. En effet, plusieurs résultats ont montré que les composés de 4 et 5 cycles pouvaient préexister dans la phase gazeuse ou être sublimés et donc être entraînés par le flux gazeux au cours du prélèvement (63).

La technique d'échantillonnage la plus fréquemment utilisée est le prélèvement sur différentes sortes de filtres avec un certain débit d'air sur une période plus ou moins longue.

On peut définir essentiellement trois types de prélèvement :

- les prélèvements sans coupure spécifique :

Les particules dont le diamètre est supérieur à 10 μm sont collectées sur un filtre de 47 mm de diamètre avec un débit d'aspiration de 1,5 m^3/h ,

- les prélèvements avec coupure granulométrique :

Ces capteurs sont équipés d'une tête de prélèvement qui, par sa conception, ne récupère, en théorie, que des particules dont le diamètre est inférieur à une certaine valeur.

- Les prélèvements avec fractionnement granulométrique :

Pour avoir une fraction particulière plus représentative de ce qui peut être inhalé et déposé dans l'organisme, des appareils plus spécifiques ont été développés pour prélever les particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 10 μm . L'utilisation d'impacteurs en cascade permet d'obtenir des informations sur la distribution des HAP en fonction de la taille des particules. Ce sont des dispositifs à bas ou haut débit (respectivement 1,7 et 34 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) qui sélectionnent les particules par impaction. Selon le type de modèle, le nombre de tranches

granulométriques varient entre 2 et 9. Les filtres en fibre de verre ont été les plus employés en raison du bon compromis qu'ils assurent pour les critères de perte de charge, résistance et capacité de rétention. Les membranes en téflon, plus coûteuses, minimisent la dégradation des HAP durant l'échantillonnage et le stockage.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour piéger les HAP volatils ou sublimés (64). La plus pratique semble être l'utilisation de cartouche contenant un adsorbant et placé en aval du filtre. Le choix de l'adsorbant pour piéger les polluants en phase gazeuse est déterminé par plusieurs facteurs, tels que, l'efficacité du prélèvement, la stabilité chimique de l'adsorbant durant l'échantillonnage, le stockage et l'extraction. Les polymères Tenax (poly-2,6-diphényl-p-phénylène oxide) et XAD-2 (polystyrène- divinylbenzène) ainsi que les mousses de polyuréthane sont les matériaux de choix. A l'heure actuelle, des carbones graphites qui allient à la fois une bonne capacité d'adsorption et une grande efficacité de désorption pourraient les remplacer avantageusement.

Néanmoins, ces méthodes n'indiquent pas si les HAP sont présents initialement dans l'atmosphère ou s'ils se forment par sublimation lors du prélèvement.

C) Sources d'erreur

La phase d'échantillonnage est souvent l'étape critique pour établir une représentation effective des polluants atmosphériques réels.

Des modifications physicochimiques peuvent se produire, suite à la technique de prélèvement choisie, à la température mise en oeuvre, aux

grands volumes d'air aspiré entraînant de faibles pressions au niveau du filtre.

Pour les polluants organiques, 2 types de perturbations entraînant des artéfacts (réaction entre la phase gazeuse et les produits adsorbés retenus par le filtre) sont importants :

- artéfact de volatilsation :

Les pertes occasionnées pendant l'échantillonnage des HAP sont dues à la fois à l'évaporation et la sublimation des composés les plus volatils qui se trouvent entraînés par le flux gazeux

Jackson et Col étaient les premiers à souligner le problème de la sublimation des HAP lors de l'échantillonnage dans les atmosphères de travail (65).

Cet effet appelé "blow-off" revêt une importance particulière dans le cas des HAP à 3 ou 4 cycles ayant des pressions de vapeurs élevées à température ambiante, et des points d'ébullition inférieurs à 400 °C.

- artéfacts chimiques :

On a vu que la plupart des HAP subissent des dégradations chimiques et photochimiques par les oxydants de l'air avec une certaine facilité. Ce phénomène se déroulant dans un premier temps dans l'atmosphère, peut très bien se poursuivre durant le prélèvement. Dans ce cas, si celui-ci est important, il compromettra sérieusement la validité des mesures des HAP, prélevés dans l'environnement ainsi que les résultats des études biologiques qui auront été effectuées sur les produits de dégradation.

Il convient également d'ajouter un certain nombre de problèmes critiques pouvant intervenir :

- des erreurs peuvent se produire durant la préparation de l'échantillon (sélection de substances par le solvant d'extraction, concentration d'impuretés durant la phase d'évaporation),
- des pertes dans l'extraction et la désorption des HAP des filtres et des adsorbants sont fréquentes. La quantité d'HAP qui peut être récupérée de la matière particulaire dépend fortement du substrat sur lequel l'extraction est réalisée,
- une adsorption irréversible des HAP sur les parois internes de la colonne chromatographique entraîne une sous-estimation des concentrations réelles en substances toxiques.

D) Conclusions et recommandations

Au cours de l'échantillonnage, quelle que soit la technique de prélèvement utilisée, le risque est de créer des artefacts en raison de la réactivité de certains composés et de la longue durée d'exposition dans le flux d'air. Tandis que les pertes par volatilisation des composés les plus volatils des aérosols peuvent être évaluées expérimentalement, les transformations chimiques sur le support de prélèvement sont beaucoup plus difficiles à séparer de celles s'effectuant pendant le transport dans l'atmosphère.

Il apparaît alors un conflit expérimental entre le désir de minimiser la dégradation des HAP durant le prélèvement des particules et la nécessité d'obtenir des quantités de matières suffisantes pour réaliser l'analyse

chimique de l'échantillon.

Après le prélèvement, compte tenue de la réactivité de la plupart des HAP, les adsorbants et les filtres doivent être protégés de la lumière et être placés de préférence dans un réfrigérateur ou un congélateur, en atmosphère inerte si possible. L'oxydation photochimique peut induire des pertes considérables lorsque les HAP sont exposés à la lumière.

L'idéal est de réduire au maximum le temps de stockage des échantillons et procéder à la phase d'extraction le plus tôt possible. Les volumes de solvant utilisés lors de cette étape doivent être minimisés, et l'évaporation qui amène la concentration des impuretés et les pertes des composés volatils doit être réduite ou si possible éliminée.

PARTIE II

PARTIE INSTRUMENTALE

**Chapitre 1 : Principales techniques d'analyse des HAP
dans l'environnement**

Chapitre 2 : La technique LAMMA

Chapitre 3 : La technique FTMS 2000

PARTIE II : PARTIE INSTRUMENTALE

CHAPITRE 1 : PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSE DES HAP DANS L'ENVIRONNEMENT

1) AVANT- PROPOS

Les HAP représentent une classe de composés qui a été très largement étudiée, aussi bien par les chimistes que les biologistes et les toxicologues, en raison de leurs propriétés carcinogènes. Ces dernières années, de nouvelles techniques analytiques sont apparues venant compléter celles déjà existantes. La littérature dans ce domaine est extrêmement fournie. Dans ce chapitre, nous avons essayé d'établir une revue critique parmi les méthodes instrumentales qui nous semblent, actuellement, les mieux adaptées pour la caractérisation des HAP dans les poussières complexes de l'environnement. Pour chacune des techniques mentionnées, nous donnons quelques exemples de détection sachant qu'il en existe beaucoup d'autres.

Le choix de la méthode d'analyse dépend de la nécessité d'avoir une connaissance très détaillée de la composition de l'échantillon, de la précision, de la rapidité souhaitée et de l'investissement que l'on veut effectuer pour réaliser ces analyses.

2) TECHNIQUES D'ANALYSE APRES EXTRACTION

A) Chromatographie sur Couche Mince avec détection par fluorescence

La Chromatographie sur Couche Mince (TLC) avec détection par fluorescence a été largement utilisée pour l'analyse des HAP (66-69) en raison de la simplicité de sa manipulation, de sa rapidité et de l'extraction facile des composés sur son support. Le choix de la **phase stationnaire** (adsorbant) et de la **phase mobile** (solvant) dépendra des composés que l'on veut séparer. Les systèmes TLC les plus courants sont les suivants: alumine avec pentane-diéthyl-éther (19:1), acétate de cellulose avec éthanol-toluène-eau (17:4:4), et cellulose avec diméthylformamide-eau (1:1). Pour un mélange complexe, plusieurs fractionnements successifs sur différents systèmes peuvent être nécessaires. La TLC avec un développement en deux dimensions a été utilisée pour la séparation d'isomères (70). Le support qui semble le mieux adapté est le mélange oxyde d'aluminium- cellulose acétylée. La détection par fluorescence est réalisée in situ et la longueur d'onde de l'excitation peut être optimisée pour chaque HAP.

Il existe quelques inconvénients inhérents à cette technique. Certains HAP sont très sensibles à la photooxydation lorsqu'ils sont appliqués sur des plaques TLC de silice ou d'alumine, aussi les mesures quantitatives exigent beaucoup de précaution (71).

La pauvre résolution et la faible sensibilité de la TLC font que les performances de cette technique sont assez limitées. En fait, on utilise la TLC souvent pour des contrôles rapides.

Néanmoins, des efforts (72) ont contribué à améliorer l'efficacité et la sensibilité de la TLC avec l'apparition de la la TLC à Hautes Performances (HPTLC). L'HPTLC emploie des couches minces de petites particules (5 μm), de distribution granulométrique très étroite, avec des diamètres de pores de l'ordre de 50 angströms. La méthode assure une bonne reproductibilité et une sensibilité élevée avec une limite de détection de 0,2 ng pour le b(a)p.

Très récemment, le couplage TLC/LMS (Thin Layer Chromatography/Laser Mass Spectrometry) appliqué à un mélange de HAP s'est révélé être une technique analytique particulièrement puissante. L'information est obtenue directement sans extraction préalable, par désorption directe, après que le faisceau laser ait été focalisé sur le spot caractéristique détecté sur la plaque (73).

B) Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

L'analyse chromatographique en phase gazeuse développée au début des années 1960 (74), est l'une des plus anciennes techniques appliquées à la séparation des HAP. L'apparition des colonnes capillaires (75, 76) a permis d'améliorer considérablement la qualité des résultats obtenus pour la caractérisation des mélanges à composés multiples. On trouve dans la littérature (7) une très large variété de phases stationnaires possibles pour les revêtements des colonnes capillaires, associées à différentes conditions expérimentales (température de programmation, longueur de colonne, gaz vecteur,...). La phase stationnaire est dans la quasi-totalité des cas une phase

apolaire. Etant donné leur plus grande efficacité et leur stabilité thermique plus élevée, on retiendra les phases suivantes : méthyl-silicone, phényl (5 %) méthyl silicone SE 52, phényl (5 %)- vinyl (1 %)- méthyl silicone SE 54. Les meilleurs résultats semblent obtenus avec la CP Sil 5 CB, réticulée et greffée chimiquement sur silice fondue, permettant de travailler jusqu'à 325 °C en isotherme et à 350°C en programmation de température. Les longueurs des colonnes sont comprises entre 10 et 25 m avec un diamètre interne optimal de 0.2 à 0.3 mm et une épaisseur de film de l'ordre de 0.5 μm .

La CPG capillaire possède une excellente reproductibilité, une sensibilité élevée et une bonne résolution qui permet la séparation des isomères. De plus, compte-tenu du faible coût de cette méthode, celle-ci peut être utilisée pour une analyse des HAP en routine.

Les difficultés de l'analyse par CPG des HAP sont liées à la nature même de ces composés et à la technique utilisée proprement dite. Les HAP, surtout ceux comportant plus de 4 cycles aromatiques, sont très peu volatils et, de ce fait, leur élution nécessite des températures élevées, ce qui implique des phases stationnaires thermiquement stables du point de vue chimique. En particulier, un phénomène d'écoulement (bleeding) se produit au delà de certaines températures. Il s'agit d'une dégradation thermique du polymère (dépolymérisation) constituant la phase stationnaire. Cet effet peut être atténué par l'utilisation de polymères rendus plus stables grâce à des méthodes de réticulation mieux adaptées. A l'heure actuelle, l'utilisation de copolymères siloxane-carborane améliore la stabilité thermique (77).

1) Détecteur à Ionisation de Flamme

Le Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) est le plus couramment utilisé pour l'analyse des HAP. Son principe de fonctionnement est le suivant : en sortie de colonne, l'hydrogène est ajouté à l'effluent qui brûle ensuite en présence d'un comburant : l'air ou l'oxygène. Au passage d'un composé organique, il y a formation d'ions positifs autant qu'il y a d'électrons et création d'un courant proportionnel au débit massique de carbone.

Lors d'une analyse, l'identification des composés présents dans un mélange complexe, est alors établie en comparant les temps de rétention avec ceux de composés de référence. Ce système de détection possède plusieurs avantages :

- grande sensibilité aux composés organiques,
- temps de réponse faible,
- grand domaine de linéarité qui est idéal pour la réalisation d'une analyse quantitative basée sur un étalonnage interne,
- fiable et facile à entretenir.

Son principal inconvénient est dû au caractère universel de sa réponse, il est nécessaire de suivre différentes étapes de séparation et de purification de l'échantillon avant l'analyse chromatographique, pour éliminer autant que possible, les interférences entre les composés présents dans le mélange.

Une procédure particulière (78) pour séparer les HAP des composés

aliphatiques est présentée sur la figure suivante :

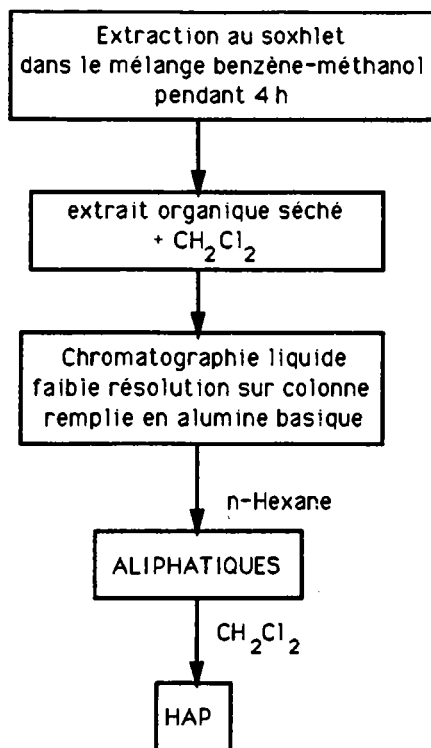


figure 4 : Protocole permettant la séparation des HAP des aliphatiques

2) Détection par spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est certainement, après le détecteur FID, celui qui est le plus souvent employé pour l'analyse des échantillons de l'environnement (79-82). Le couplage GC/MS permet de connaître la masse moléculaire et d'avoir des informations structurales sur les composés sans pour autant, qu'il soit nécessaire de posséder les étalons correspondants. L'ionisation des HAP en Impact Electronique (IE) donne un pic intense correspondant à l'ion moléculaire M^+ (ion radical très stable qui est dû à la forte délocalisation électronique de ces ions), parfois des pics

correspondant à un ion doublement chargé et à des fragments de basses masses de faible intensité. Pour les HAP alkylés, un fragment $(M - CH_3)^+$ est observé. Si les spectres de masse sont généralement identiques pour les isomères, le temps de rétention déterminé en GC apporte une information supplémentaire appréciable pour l'identification des produits inconnus.

La sensibilité peut être améliorée d'un facteur 2 à 3 si l'on passe du mode MID (Multiple Ion Detection) au mode SIM (Selective Ion Monitoring).

Le Détecteur à capture d'ions (ITD) possède les avantages d'un spectromètre traditionnel mais à plus faible coût. L'ITD utilise un champ électrique quadripolaire pour maintenir les ions dans une région de stockage. Le balayage des radiofréquences oscillantes correspondant à une plage de masse donnée, oblige les ions à être éjectés séquentiellement de cette zone, des basses masses vers les plus élevées. Les ions éjectés sont ensuite détectés par un multiplicateur d'électrons conventionnel. La principale différence de l'ITD avec un spectromètre de masse classique est que, sur ce dernier, le système est constitué par plusieurs éléments séparés : source d'ionisation, lentilles de focalisation et analyseur, alors que sur l'ITD, l'ionisation et l'analyse de masse ont lieu au même endroit (figures 5 et 6).

La principale limitation de la GC/MS reste liée aux difficultés d'élever la température de la phase stationnaire de la colonne chromatographique et de la ligne de transfert située entre les deux appareils, empêchant les composés de faible tension de vapeur, d'être élués dans le spectromètre.

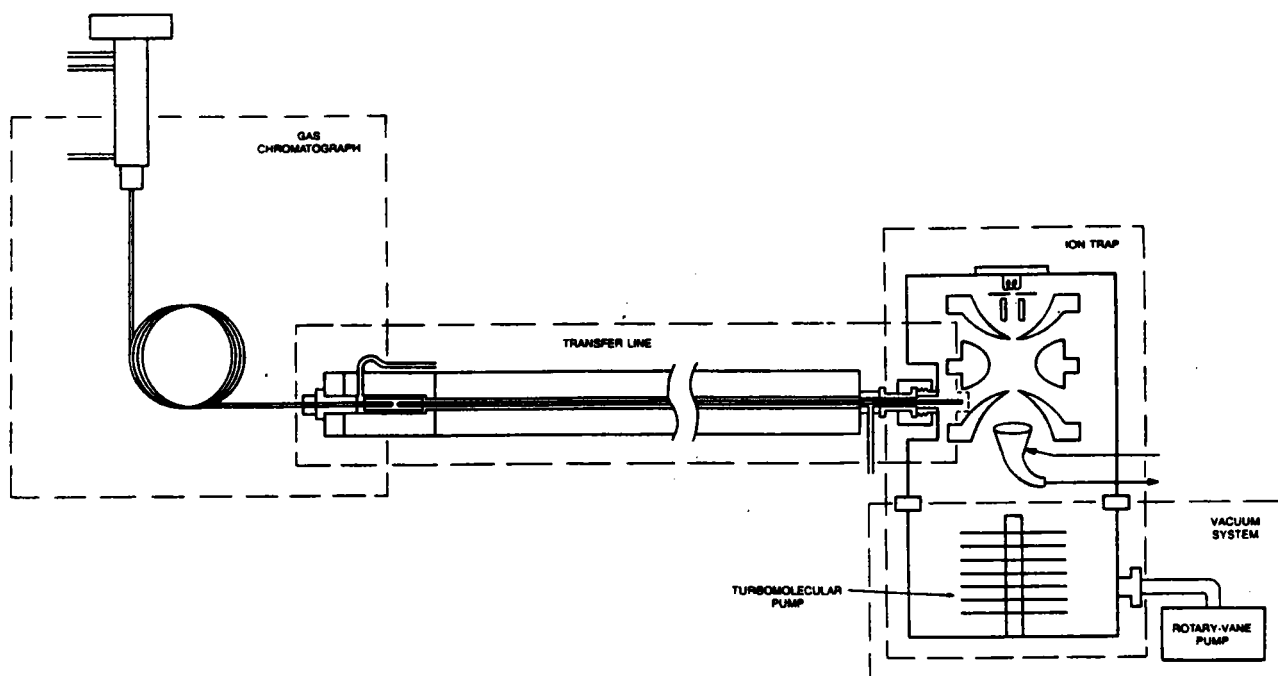


Figure 5 : Schéma de l'ITD (ligne de transfert, capteur d'ions, système d'évacuation)

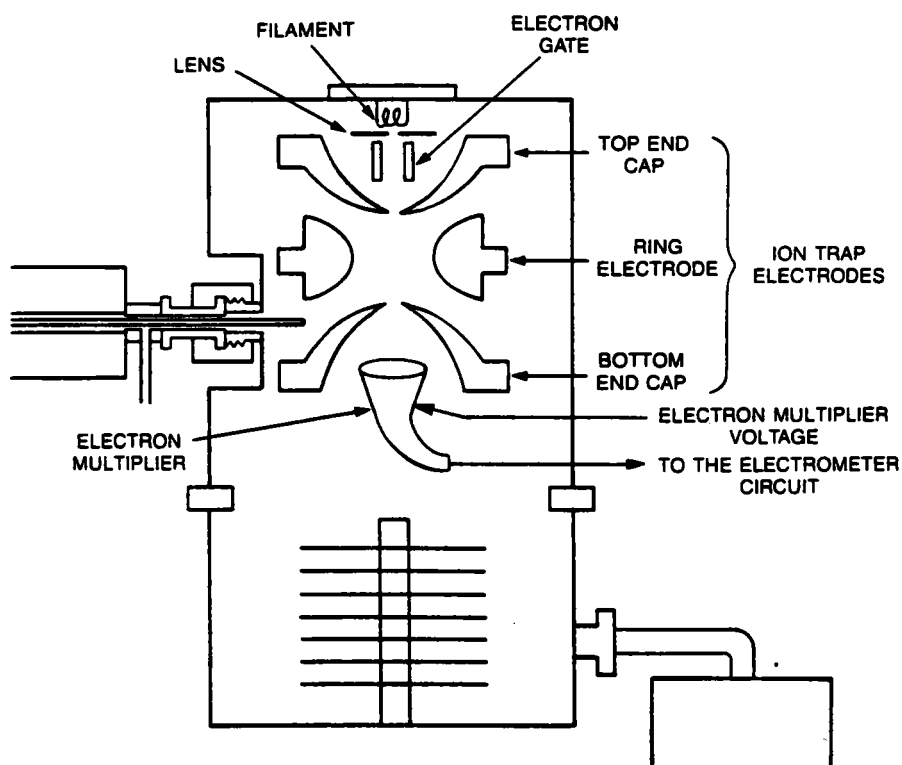


Figure 6 : Schéma du capteur d'ions, en trappe

3) Détection par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le développement du couplage GC/IRTF est très récent et son principal intérêt par rapport à la GC/MS est qu'il permet de différencier certaines classes de composés isomères qui sont difficilement séparés par chromatographie. On peut comprendre le succès de cette technique lorsque l'on sait que les propriétés mutagènes et carcinogènes varient très largement d'un isomère à l'autre. La nature complémentaire des deux techniques a été démontrée par Chiu et Col (83).

L'apparition d'interféromètres infrarouges à transformée de Fourier et l'amélioration des logiciels de traitement d'exploitation des données (bibliothèques spécialisées,...) ont facilité grandement l'utilisation en routine de ces appareils.

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'avantage de ce mode de détection est sa particularité à pouvoir distinguer deux isomères. Même si l'analyse chromatographique permet en principe (certaines familles d'isomères sont difficilement séparées, ex. : diméthyl naphthalène : figure 7) la caractérisation des composés inconnus par le temps de rétention, il apparaît fastidieux de posséder tous les étalons nécessaires à l'identification des composés organiques provenant d'un extrait de poussières de l'environnement.

Le point faible de l'analyse des HAP par GC/FTIR a été soulevé par quelques auteurs (84, 85) : la sensibilité de cette technique est de plusieurs

ordres de grandeur inférieure à celle de la GC/MS. Les HAP absorbent peu en spectroscopie IR. Alors que la spectrométrie de masse nécessite seulement quelques picogrammes, la spectroscopie IRTF exigera des quantités de l'ordre de la centaine de nanogrammes.

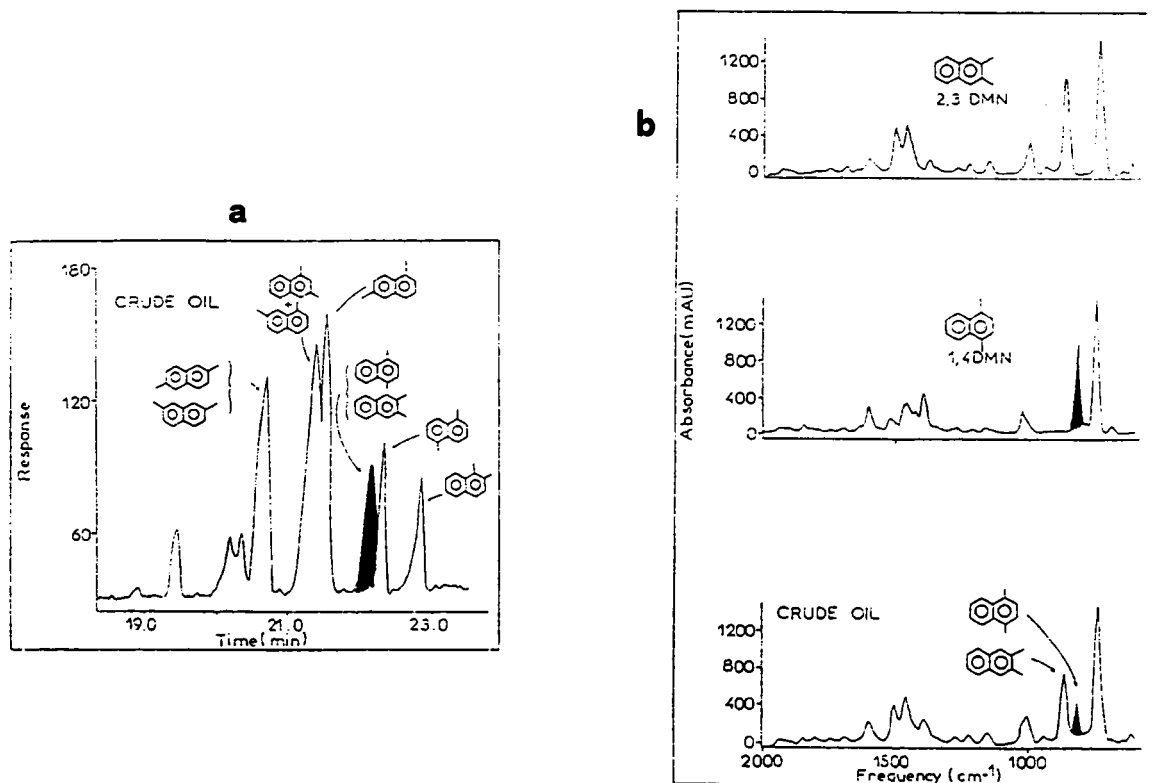


Figure 7 : a) Chromatogramme en phase gazeuse (reconstruction Gram-Schmidt) d'une fraction diaromatique de pétrole brut.

b) Spectre infra-rouge d'un pic chromatographique donnant la proportion relative des dyméthyl 1,4- et 2,3- naphtalènes.

C) Chromatographie Liquide à Hautes Performances (HPLC)

La technique HPLC est la méthode de choix pour l'analyse des extraits contenant des composés organiques polycycliques peu volatils, sur une

large plage de masse moléculaire et de polarité. Opérant à température ambiante, l'HPLC donne aussi l'assurance de ne pas avoir de réaction d'aromatisation par pyrolyse en cas de mélange d'HAP et d'hydrocarbures plus ou moins aromatiques.

Un article très détaillé a été publié par Wise (7). L'analyse HPLC présente plusieurs avantages pour l'analyse des HAP. Tout d'abord, cette technique offre la possibilité d'utiliser une grande variété de phases stationnaires fournissant une meilleure sélectivité pour l'analyse des HAP. Ensuite, elle utilise des systèmes de détection particulièrement sensibles : spectroscopie d'absorption U. V. et spectroscopie de fluorescence. Enfin, l'HPLC est également utilisée comme première technique séparative avant des analyses faisant appel à d'autres méthodes.

Une limitation de l'analyse HPLC est son efficacité de séparation considérée moins performante que la CPG capillaire.

1) Détection U. V

La technique de détection la plus répandue est l'absorption Ultra-Violette à longueur d'onde fixe. Le détecteur U. V opère à 254 nm ce qui correspond à une longueur d'onde où tous les HAP absorbent plus ou moins. Néanmoins, les résultats obtenus sont peu convaincants, certains HAP ne sont pas identifiés (86) compte-tenu de leur faible absorption à 254 nm, et les chromatogrammes publiés n'ont pas une très bonne résolution. Il est toujours possible d'augmenter la sensibilité en utilisant d'autres longueurs d'onde. L'usage d'une détection U. V. à longueur d'onde variable a

été décrit (87). Jinno (88) utilise l'analyse HPLC avec une détection à barrette de diode pour la caractérisation de quelques HAP de hautes masses moléculaires (au delà du coronène). Ce système apparaît assez prometteur.

2) Détection par fluorescence

Les états électroniques excités des HAP ont une durée de vie extrêmement courte. Après excitation, dans certains cas, ils retournent très rapidement à l'état fondamental avec émission de lumière (fluorescence). De nombreux travaux ont utilisé le rendement de fluorescence élevé des HAP (89-91) pour détecter leur présence dans les échantillons de l'environnement. La réponse radiative à cette excitation va dépendre de la structure de résonance moléculaire de l'espèce excitée. Une connaissance préalable du spectre d'absorption du composé est requise pour utiliser cette méthode. La localisation de la densité électronique différente pour chaque isomère donnera par conséquent, une "signature" fluorescente également différente.

Ce mode de détection fournit une meilleure sensibilité et une plus grande sélectivité que la détection U. V. La spécificité de la fluorescence permet une détermination sélective des HAP dans le mélange, en présence d'autres espèces interférentes non fluorescentes, évitant ainsi les étapes préalables de séparation et de purification de l'échantillon. La sélectivité pour les HAP individuels peut être optimisée en changeant les longueurs d'onde d'excitation λ_{ex} et d'émission λ_{em} pendant la phase de séparation chromatographique (90). Ce paramètre est très utile pour doser les

composés présents en faible concentration dans le mélange. Pour λ_{ex} variant entre 381 et 383 nm et λ_{em} variant entre 425 et 430 nm, la fluorescence du b(a)p est sélectivement favorisée.

Pour améliorer la sélectivité de ce détecteur, la fluorescence à basse température avec **effet Shpol'skii** a été appliquée au dosage des HAP dans l'environnement (92). Les composés à analyser sont piégés dans des matrices cristallines d'alcane obtenues après refroidissement à quelques degrés kelvins. Les spectres de fluorescence des composés étudiés se présentent sous la forme de quasi-raies décomposées en multiplets liés à l'existence de différents sites d'insertion dans la matrice (figure 8). Les spectres ainsi obtenus permettent d'identifier et de quantifier chaque HAP présent dans l'échantillon analysé.

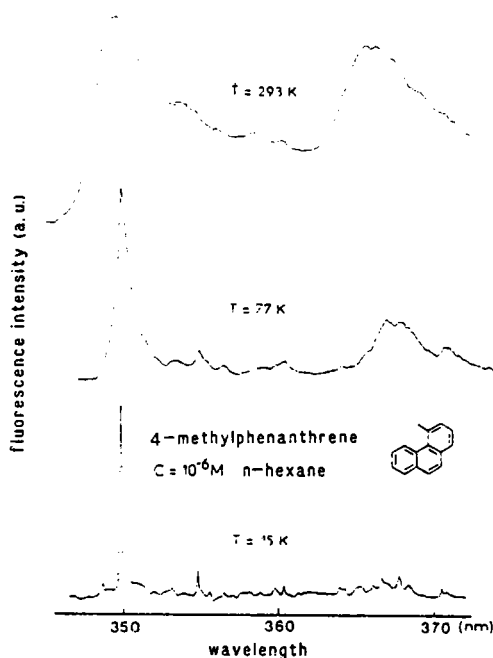


Figure 8 : Effet de la température sur le spectre du 4 méthyl phénanthrène dans le n-hexane. $\lambda_{Exc} = 299\text{ nm}$

3) Détection par Spectrométrie de Masse

L'utilisation d'un spectromètre de masse comme détecteur permet d'accroître la spécificité de l'analyse des HAP (93). Quelques uns de ces couplages ont été reportés (94-96). Cette approche apparaît particulièrement attractive pour les composés organiques de hautes masses moléculaires ($m > 300$) qui ne sont pas analysables par CPG.

De plus, l'insuffisance de certains composés de référence indispensables pour l'identification des produits inconnus par de nombreuses techniques analytiques ne constitue pas un handicap en spectrométrie de masse.

Malheureusement, le couplage HPLC/MS est plus difficile à réaliser que le couplage GC/MS. Le problème est lié à l'introduction d'un flux liquide dans le système sous vide du spectromètre de masse. Il est indispensable de maintenir une pression suffisamment faible dans l'analyseur. Il existe différents procédés pour palier à cet inconvénient. Parmi ceux qui semblent être les plus sollicités, on trouve celui de l'interface mouvante (95, 97) et le couplage HPLC thermospray/MS (98). Krost, utilisant la première technique citée, a pu analyser des HAP jusqu'au b(a)p. Cette méthode permet l'acquisition de spectres obtenus par ionisation chimique ou impact électronique avec détection d'ions moléculaires et de fragments caractéristiques.

Avec l'interface thermospray, l'éluent passe à travers un capillaire métallique chauffé, et ressort sous la forme d'un jet supersonique de fines gouttelettes. Si des solutions électrolytiques sont ajoutées, les solutés sont directement ionisés sans l'apport d'un dispositif extérieur d'ionisation.

Dans ces conditions, la fragmentation des composés est souvent faible et conduit exclusivement à la formation d'ions quasi-moléculaires. De ce fait, cette méthode est davantage utilisée pour l'analyse de composés plus polaires que les HAP.

Cependant, la sensibilité de la technique HPLC/MS reste inférieure à celle de la GC/MS.

D) Chromatographie avec Fluides Supercritiques (SFC)

La chromatographie supercritique a connu son véritable développement à partir de 1980 (99, 100). Elle est présentée comme ayant plusieurs avantages par rapport à la GC ou l'HPLC. Les propriétés des fluides supercritiques se situent entre celles des gaz et des liquides. Les diffusivités du soluté sont cent fois plus élevées que celles de la phase liquide et les viscosités sont similaires à celles de la phase gazeuse. La plus grande densité des fluides supercritiques comparée à celles des gaz imprègne la phase mobile avec de bonnes propriétés de solvation, contrôlées par la température et la pression. La figure 9 montre le diagramme de phase pression-densité pour le dioxyde de carbone (101). Typiquement, les fluides supercritiques sont utilisés à des densités de 0.1 à 0.8 g/cm³, avec des intervalles de pressions allant de 50 bars à plus de 500 bars. La densité du fluide dépend aussi de la température. A 150° C, une densité de CO₂ de 0.7 g/cm³ exige une pression de 520 bars.

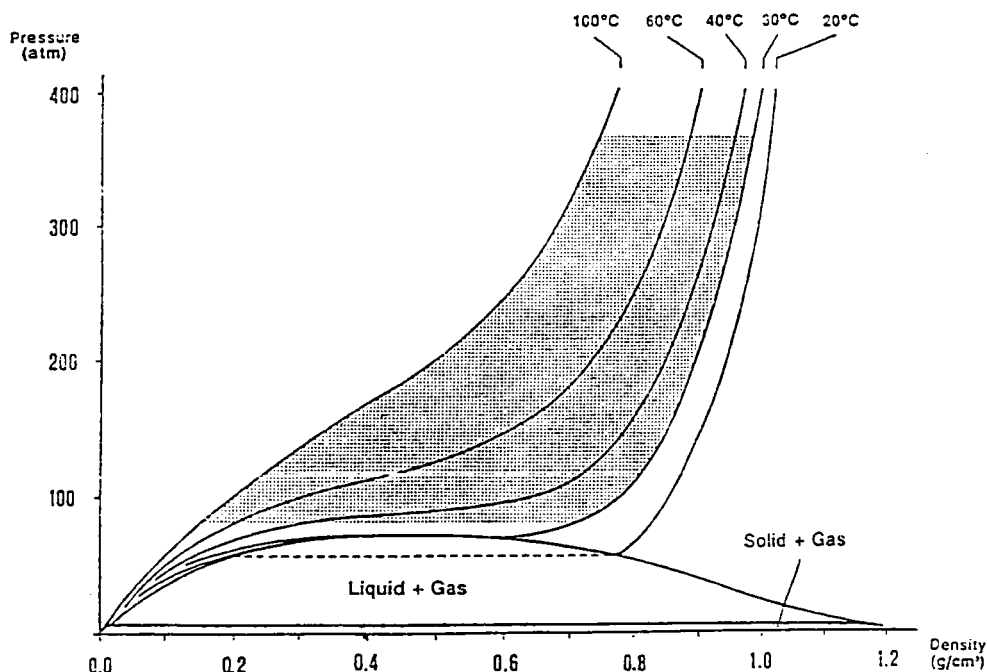


Figure 9 : Diagramme de phase pression/densité du dioxyde de carbone

Pour des raisons de commodité et de prix, les fluides couramment employés sont le n-pentane et surtout le CO₂ supercritique. Cela limite le domaine de la SFC puisque ces fluides ont des pouvoirs de solvation insuffisants pour pouvoir doser des composés fortement polaires.

1) Détection par absorption UV / Visible

Le détecteur U.V. a souvent été utilisé pour l'analyse SFC sur colonne remplie (102), puisque la plupart des fluides supercritiques sont transparents au rayonnement U.V. Toutefois, ce mode de détection a

quelque peu été délaissé avec l'apparition des colonnes capillaires pour laisser place à la SFC avec détection par fluorescence et à la SFC / MS.

2) Détection par fluorescence

L'optimisation des longueurs d'ondes d'émission et d'excitation permet une détection très sélective. La sensibilité atteinte est alors supérieure à celle obtenue avec un détecteur FID.

Des HAP de hautes masses moléculaires (> 300) provenant d'extraits de substrats carbonés ont pu ainsi être détectés (103). L'insuffisance de composés standard disponibles empêche l'identification précise de ces composés.

3) Détection par Spectrométrie de Masse (SFC/MS)

Ce couplage associe la souplesse de la SFC à la sensibilité et la sélectivité de la MS. A l'inverse d'autres détecteurs, le spectromètre de masse est compatible avec un grand nombre de fluides supercritiques. Avec le FID, seuls quelques fluides peuvent être utilisés (ex. : dioxyde de carbone) sans donner de réponse au détecteur. La possibilité de choisir la source d'ionisation permet d'avoir soit des informations structurales (impact électronique), soit une ionisation sélective (ionisation chimique)

Plusieurs exemples d'applications sont citées, aussi bien sur des solutions standard (34) que sur des mélanges complexes (104) plus ou

moins polaires.

Le véritable potentiel de la SFC/MS par rapport à la GC/MS est de pouvoir analyser des composés de plus hautes masses moléculaires.

L'élargissement du domaine des fluides supercritiques possédant un pouvoir de solvation élevé et le développement des systèmes d'interface laissent présager d'un avenir prometteur pour ce couplage.

La majorité des méthodes présentées au dessus, utilisant une extraction pour séparer les HAP de leur support d'adsorption, souffrent d'inconvénients évidents : décomposition chimique, éventuellement thermique de l'échantillon durant l'extraction, faible rendement d'extraction pour les HAP lourds, procédures souvent très longues,... Alors aussi sensible et sélectif que soit le détecteur utilisé, la validité de ces résultats dépendra entièrement de la première étape.

3) TECHNIQUES D'ANALYSE IN SITU

A) Techniques d'ionisation par désorption couplées à la spectrométrie de masse

Pour la plupart des HAP de masses moléculaires élevées possédant une faible tension de vapeur, les techniques qui évitent les étapes de vaporisation sont préférables. Ces techniques sont appelées techniques d'ionisation/désorption parce que les composés sont désorbés directement

de la phase solide dans la phase ionisée sans subir de dommage. Elles sont caractérisées par la nature de la particule primaire et des propriétés physiques du matériau à analyser. La réaction d'ionisation/désorption se fait en une seule étape : le composé déposé à l'état solide sur un support est soumis à un flux de particules énergétiques qui crée un plasma de molécules neutres et ionisées. Une analyse des ions par spectrométrie de masse donne accès aux mesures de masses souhaitées.

1) SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

Les particules primaires qui bombardent l'échantillon sont des ions Ar^+ ou Cs^+ d'énergie de l'ordre du KeV. Plusieurs travaux ont été mentionnés dans la littérature (105,106). Les intensités mesurées des ions secondaires caractéristiques du solide dépendent fortement du substrat sur lequel sont déposés les composés. Ross et Colton (105) ont étudié l'influence de l'échantillonnage sur l'efficacité de la réponse en SIMS. Pour des composés peu polaires comme les HAP, qui présentent une faible énergie d'adsorption sur les métaux, l'adsorption de ces composés sur une matrice carbonée déposée sur de l'argent donne apparemment de bons résultats. On observe en effet la formation de l'ion moléculaire M^+ et de $(\text{M} + \text{Ag})^+$, sur une longue durée. Le seuil de détection de l'ion $(\text{M} + \text{Ag})^+$ est de 1 mg HAP/ 50 mg charbon actif.

Ces auteurs ont également testé un alliage de gallium liquide (107) sur lequel ils ont dispersé des HAP, celui-ci était ensuite bombardé par un faisceau d'ions dynamiques. Ils ont démontré que ce métal constituait un

support idéal pour l'analyse SIMS des HAP. La surface de gallium est relativement inerte, lisse et présente une faible tension de vapeur ainsi que des bonnes propriétés de conductivité. Les procédures de préparation des échantillons qui utilisent un solvant comme matrice liquide (ex. : glycérol) se trouvent limitées par l'aptitude de celui-ci à solubiliser les composés.

Toutes ces études ne concernent que des mélanges standard. Il semble peu probable, pour l'instant, si l'on se réfère au seuil de détection mentionné ici, que l'on puisse utiliser cette technique en routine pour l'analyse des HAP adsorbés sur des poussières de l'environnement.

On note également que, sur certains supports (Ag), le faisceau d'ions dynamiques peut quelquefois altérer la surface de l'échantillon.

2) FAB/MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry)

Dans le FAB, le faisceau ionique incident est remplacé par un jet d'atomes neutres, le plus souvent de l'argon.

Le succès de l'analyse FAB est attribué à l'utilisation d'une matrice liquide, le choix de celle-ci étant lié à la nature de l'échantillon à analyser. La matrice joue le rôle de tampon vis à vis de l'énergie, en minimisant la fragmentation et en augmentant l'efficacité de l'ionisation des molécules adsorbées. Lors du bombardement d'une surface liquide, le processus de dispersion de l'énergie se fait par excitation vibrationnelle ; des molécules de solvants sont éliminées successivement sans qu'il y ait rupture des liaisons intramoléculaires.

Les critères les plus importants pour choisir une matrice sont les propriétés du solvant (108) : faible tension de vapeur pour pouvoir être utilisée dans le système sous vide du spectromètre, faible viscosité pour permettre la diffusion du soluté à la surface, inertie chimique, propriétés tensioactives.

L'échantillon doit être basique par rapport à la matrice, de manière à ce qu'il puisse y avoir un transfert de proton conduisant à la molécule protonée. Le liquide le plus couramment utilisé est le glycérol. A quelques exceptions près (109, 110), cette technique a assez peu été utilisée pour l'analyse des HAP. Etant donné leur caractère faiblement polaire, les HAP ne donneront pas de réponse en FAB. Une solution a été proposée par Dass (110) qui préconise l'emploi d'une matrice de sulfolane (tetraméthylène sulfone) ; celle-ci favorisant la formation de l'ion radicalaire $M^{\cdot+}$. Une des limitations de cette méthode est la diminution de la solubilité des HAP dans le sulfolane à mesure que leur masse moléculaire augmente.

3) MS/MS

Le principe de base de cette technique, connue aussi sous le nom de "Tandem Mass Spectrometry" est de placer deux analyseurs de masse en série (MS/MS). Dans un mélange, chaque composé ionisé est séparé par le premier spectromètre de masse puis, après excitation par collision avec un gaz neutre (Argon en général), ou éventuellement avec des photons, il se décompose en plusieurs fragments qui sont séparés et identifiés par le second spectromètre.

La technique MS/MS a aussi été utilisée pour identifier les dérivés nitrés des HAP sur des particules (111). La possibilité de vaporiser directement l'extrait dans la source d'ionisation, sans traitement préalable de l'échantillon, rend ce mode d'analyse particulièrement intéressant.

La Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier (FTMS), technique sur laquelle nous reviendrons beaucoup plus en détail par la suite, constitue une manière élégante de faire de la MS/MS. L'une des applications potentielles de cette méthode pourrait être d'étudier le mécanisme de formation des HAP.

Néanmoins, la distinction des isomères par la technique MS/MS reste une opération relativement délicate, quel que soit le type de spectromètre.

4) LDMS (Laser Desorption Mass Spectrometry)

La spectrométrie de masse couplée à un laser comme source d'ionisation a été la technique que nous avons choisie pour étudier la désorption des HAP adsorbés sur des particules. Aussi, le chapitre suivant sera consacré à décrire l'originalité des microsondes laser utilisées (LAMMA, FTMS) avant de présenter ultérieurement les résultats obtenus pour différents types d'échantillons.

5) Ionisation Multiphotonique

L'ionisation multiphotonique nécessite un flux de photons

énergétiques produit par un faisceau laser. En phase gazeuse, les processus d'ionisation multiphotonique mettent en jeu l'interaction directe des photons laser avec des atomes, des ions, ou des molécules.

Quand l'énergie des photons correspond à une transition électronique spécifique de la molécule, celle-ci absorbe la radiation et passe dans une série d'états excités métastables, dont la durée de vie permettra l'absorption de un ou de plusieurs photons qui serviront à ioniser la molécule. Ce mécanisme est appelé REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization). Ce processus demande des intensités importantes pendant des temps très courts.

La spectrométrie de masse à ionisation résonante est une technique très performante pour l'analyse de composés à l'état de traces dans les matrices complexes. La possibilité de faire varier la longueur d'onde d'irradiation permet une ionisation sélective des molécules dans la phase gazeuse.

Le potentiel d'ionisation de la plupart des molécules organiques est plus grand que l'énergie accessible par les lasers à excimère (249 nm : 4.98 eV, 193 nm : 6.4 eV) ou par les lasers à colorants (limitée à 6 eV). Une des applications développées par Reilly (112) constitue un moyen unique pour différencier deux isomères. Le potentiel d'ionisation du chrysène ($m/z=228$) est de 7.8 eV, celui du triphénylène ($m/z=228$) est de 8,1 eV. L'absorption de deux photons du rayonnement laser (4eV/photon) conduit à l'ionisation du chrysène à 308 nm mais s'avère insuffisante pour atteindre l'énergie d'ionisation du triphénylène (figure 10).

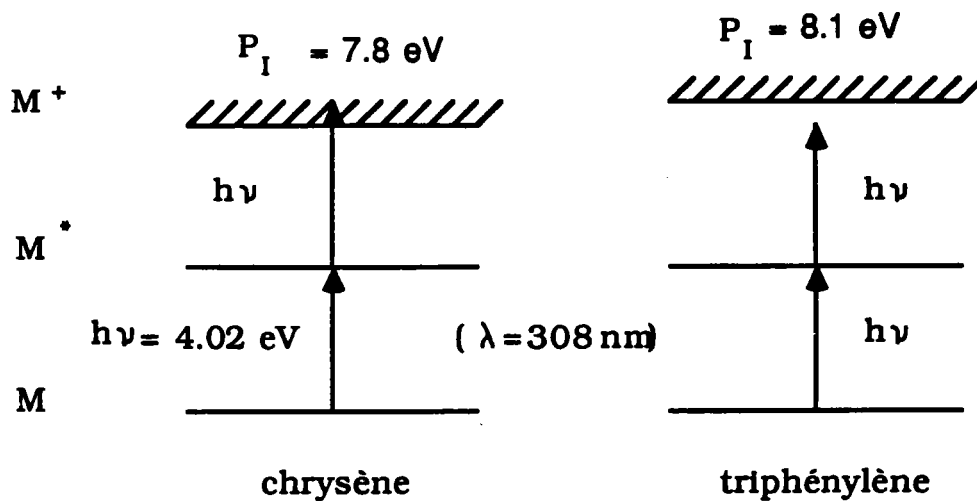


Figure 10 : Schéma de l'ionisation du chrysène, par l'absorption consécutive de deux photons de même fréquence.

Cette méthode apporte une efficacité d'ionisation plus grande que les méthodes classiques.

Pour augmenter la résolution en masse, l'ionisation multiphotonique peut être couplée à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (113).

B) Techniques spectroscopiques

1) IR/PAS (Infra-Red Photoacoustic Spectroscopy)

L'effet photoacoustique est observé lorsque une source infra-rouge irradiant un échantillon dans une cellule fermée hermétiquement, entraîne une excitation des mouvements de vibration des molécules situées en

surface. Cette énergie de vibration est convertie en énergie thermique par une relaxation non radiative qui conduit à des fluctuations de pression et de température dans l'échantillon. Si l'irradiation incidente qui induit l'absorption est modulée à une fréquence acoustique, on produit à la même fréquence dans l'échantillon des ondes de pression qui peuvent être détectées à l'aide d'un microphone. L'absorption va induire une perturbation dans le passage des ondes de pression et donc modifier l'intensité du signal détecté par le microphone. L'enregistrement des variations de pression ou de l'intensité du signal sonore en fonction de la longueur d'onde d'irradiation conduit au spectre d'absorption photoacoustique.

La réactivité des HAP sur la surface de particules de silice et d'alumine a été mesurée directement par spectroscopie photoacoustique infra-rouge (114, 115).

Les principaux avantages de l'analyse IR/PAS sur les techniques conventionnelles pour l'étude des fines particules sont les suivants :

- la préparation de l'échantillon est relativement simple
- la nature non destructive du procédé permet la caractérisation in situ (sans extraction préalable) des composés organiques adsorbés et l'étude de leurs interactions avec le support (chimisorption). Des quantités aussi faibles que 2 mg de HAP adsorbés peuvent être mesurées avec une limite de détection de 0.2 monocouches (115).

Malheureusement, l'analyse PAS souffre d'inconvénients inhérents à toutes techniques spectroscopiques. L'analyse des nombreux HAP présents dans les poussières atmosphériques conduit souvent à un spectre de

mauvaise résolution, avec des recouvrements de bandes, difficilement interprétable. Des quantités de composés relativement importantes s'avèrent alors nécessaires pour obtenir des caractéristiques spectrales satisfaisantes.

Cette limitation ne permet pas à la spectroscopie IR/PAS de se hisser sur le plan analytique, au même niveau que les techniques d'analyse chromatographique.

2) SERS (Surface- Enhanced Raman Spectroscopy)

Le rendement de diffusion Raman peut être augmenté d'un facteur 10^3 à 10^6 lorsqu'un composé se trouve adsorbé sur des surfaces métalliques appropriées (en particulier Ag) ou sur des particules de métal en solution (116-118). C'est pourquoi la Spectroscopie Raman exaltée par la surface est une méthode relativement sensible.

Il n'y a pas encore d'explication physique satisfaisante à ce phénomène. Plusieurs mécanismes associant des effets chimiques et électromagnétiques ont été proposés (118) pour rendre compte de l'effet "SERS" (Surface-Enhanced Raman Scattering).

Les substrats les plus couramment employés sont des électrodes métalliques, des solutions colloïdales métalliques et des films métalliques minces préparés par déposition sous vide.

La sélectivité de cette technique spectroscopique démontrée pour

l'analyse d'échantillons réels provenant d'échappements diesels (34) laisse supposer que cette technique pourra être utilisée pour l'identification de composés présents dans des matrices complexes.

La principale difficulté lors de l'utilisation de la technique SERS est la préparation de la surface qui est primordiale pour l'observation de l'exaltation des intensités du processus Raman : celle-ci devant être parfaitement contrôlée et très reproductible.

CHAPITRE 2 : LA TECHNIQUE LAMMA 500

1) INTRODUCTION

L'analyse par microsonde à impact laser couplée à la spectrométrie de masse a connu un essor considérable ces dernières années (119), et constitue certainement, à l'heure actuelle, l'une des techniques les plus prometteuses en matière de microanalyse. Elle trouve ses applications dans les domaines aussi variés que la métallurgie, la biochimie, la criminologie, la chimie de l'environnement...

Trois sortes de microsondes laser utilisant des spectromètres de masse ont été commercialisées :

- le LAMMA 500 (Laser Microprobe Mass Analysis), par la société Leybold-Heraeus (Allemagne), où les ions sont extraits du côté de l'échantillon opposé au faisceau laser incident (analyse en transmission).

- le LAMMA 1000 où les ions sont extraits du même côté que celui où arrive le faisceau incident. Cette configuration en réflexion est particulièrement adaptée pour l'analyse d'échantillons volumiques.

- le LIMA (Laser Ionization Mass Analysis), par la société Cambridge Instruments (Royaume- Uni), qui combine les caractéristiques de ces deux instruments (réflexion et transmission) et comprend en option la post-ionisation.

La microsonde LAMMA 500 a été largement utilisée dans le cadre de cette recherche, aussi était il important de présenter l'originalité de cette

technique pour faciliter la compréhension des résultats présentés dans la suite de ce mémoire.

2) INSTRUMENTATION

La microsonde LAMMA 500 (Laser Microprobe Mass Analysis) permet l'analyse en transmission de tout échantillon solide et présente la grande particularité d'associer un laser comme source d'ionisation à un spectromètre de masse à temps de vol. Dans notre laboratoire, afin d'améliorer dans certains cas les performances de la microsonde LAMMA 500, celle-ci a été couplée à un laser à colorant accordable en longueur d'onde (120).

Une représentation schématique de la microsonde laser est donnée sur la figure suivante. Pour plus d'informations, le lecteur pourra se reporter aux articles fournis dans la littérature et qui en font une description plus complète (121-123).

Cinq éléments essentiels composent cet instrument (figure 11):

- un laser de puissance et un laser pilote
- le système de focalisation et de visualisation
- la chambre d'échantillonnage
- le spectromètre de masse à temps de vol
- les systèmes de détection et d'acquisition des données.

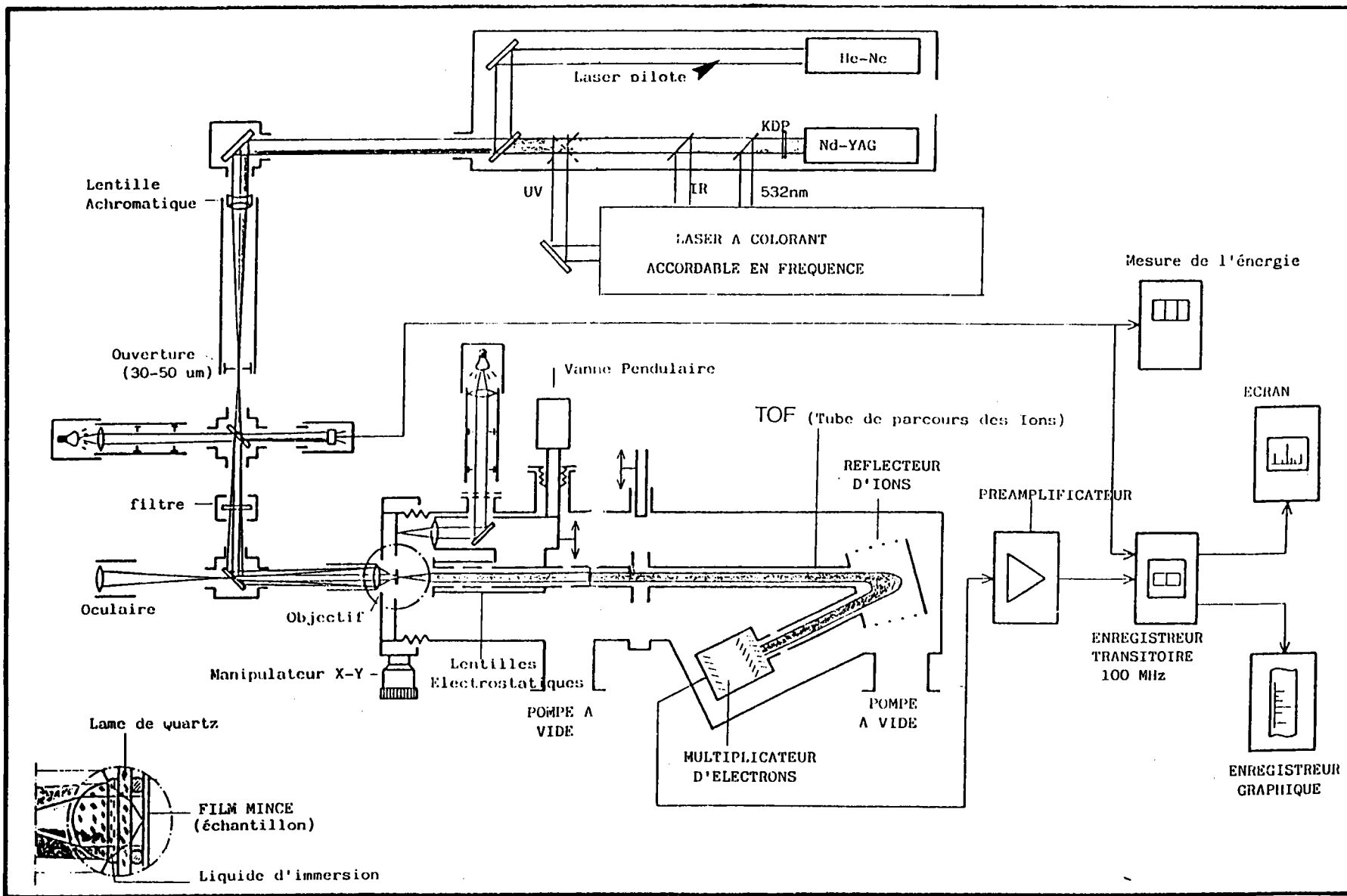


Figure 11 : Diagramme schématique de la microsonde LAMMA 500

A) Le laser de puissance

Le laser de puissance, utilisé pour la vaporisation et l'ionisation de l'échantillon, est un laser Nd-Yag déclenché (Q switched), quadruplé en fréquence ($\lambda = 266$ nm) et délivrant une impulsion de 12 ns. L'impact laser induit la formation d'un microplasma, c'est à dire un milieu ionisé gazeux, dont la température peut se situer entre 6000 et 15000 Kelvins selon l'irradiance, le type de laser et les propriétés physiques du matériau. Ce microplasma contient entre autre des ions négatifs et positifs en proportions égales, ayant pour la plupart une unité de charge, des atomes, des molécules neutres et des fragments moléculaires représentatifs de l'échantillon analysé (figure 12). De plus, au cours de l'expansion de ce milieu très dense, de multiples collisions ions-molécules se produisent entraînant la formation d'agrégats ionisés (clusters).

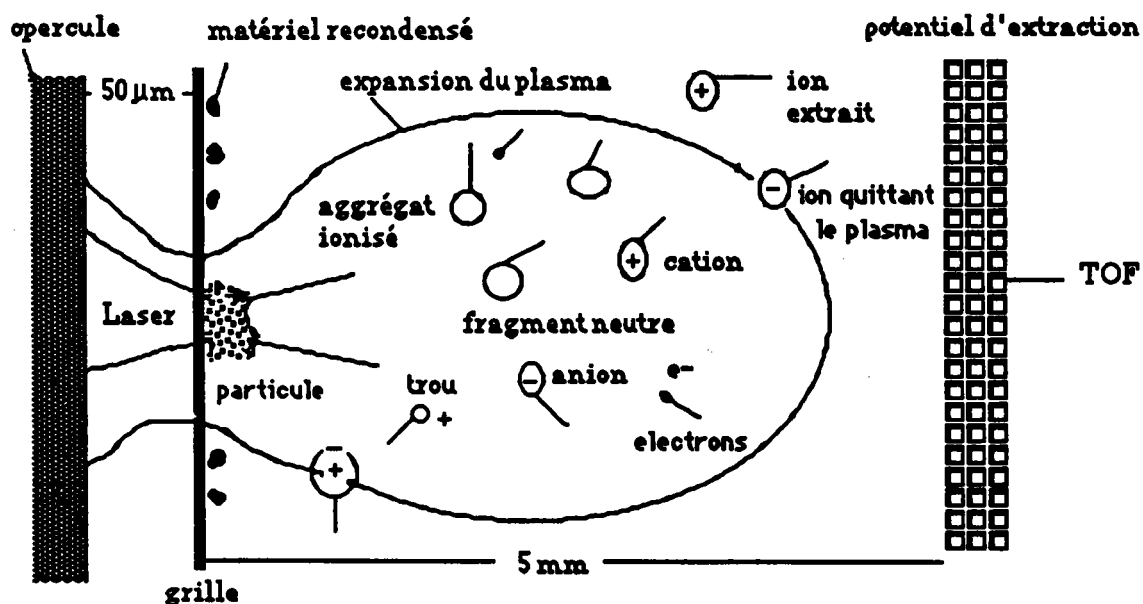


Figure 12 : Diagramme des différentes espèces formées dans le plasma lors de l'interaction laser-matière

La valeur de la puissance laser initiale peut être facilement atténuée par une séquence de filtres optiques ou de polariseurs tournants.

Toutes les valeurs d'énergie figurant dans la partie concernant les résultats ont été mesurées à la sortie de l'objectif au moyen d'une cellule pyroélectrique.

B) Le système de focalisation et de visualisation

L'irradiation de la zone analysée (2 à 3 μm^2) est obtenue par la focalisation du faisceau laser au travers de l'objectif d'un microscope optique à immersion (glycérol) transparent à l'ultra-violet. Celui-ci est muni de trois objectifs différents permettant d'atteindre des grossissements de X 100, X 320, X 1000. Dans ces conditions, la limite de visualisation optique empêche l'analyse de particules individuelles inférieures à 0.1 μm .

Un laser de plus faible puissance Hélium-Néon (2 mW) visible, de couleur rouge ($\lambda = 613 \text{ nm}$) et rendu colinéaire par un jeu de prismes et de miroirs ajustables au laser Nd-Yag, permet de repérer le point d'impact avec précision sur l'échantillon.

Pour sélectionner l'endroit exact à analyser, le porte échantillon peut être déplacé dans les directions X et Y à l'aide de deux vis micrométriques.

Pour passer du mode d'observation au mode d'analyse, la lumière transmise par le condensateur de la lentille est basculée au moyen d'un asservissement électropneumatique sur l'optique ionique.

C) La chambre d'échantillonnage

La chambre d'échantillonnage est située entre le microscope et le spectromètre de masse et se trouve isolée de celui-ci par l'obturation d'une vanne pendulaire.

L'échantillon est déposé sur une grille classique de microscopie électronique et est recouvert par une mince opercule (0,15 mm) de quartz, qui sert à la fois de fenêtre optique et de joint d'étanchéité, lors de la mise sous vide de la chambre d'échantillonnage (10^{-6} torr). Puisque les ions sont extraits à 180° du trajet du faisceau laser incident, il est important, pour que le matériau ionisé puisse ensuite être analysé, que l'épaisseur de l'échantillon n'excède pas quelques micromètres. Pour des matériaux plus épais, plusieurs impacts laser sont parfois nécessaires pour que le faisceau laser puisse perforer l'échantillon afin que les ions soient ensuite extraits vers le spectromètre de masse à temps de vol.

D) Le spectromètre de masse à temps de vol

Les ions (positifs ou négatifs) formés au point d'impact sont accélérés sélectivement par une lentille extractrice (+/- 3 kV) dans le tube du TOF (1,8 m) du spectromètre de masse avec une extraction et une efficacité de transmission élevée (jusqu'à 50 % des ions produits dans le microplasma)

Un réflecteur électrostatique est utilisé pour corriger la dispersion d'énergie cinétique des ions (au premier ordre), si bien que les résolutions en masse $m/\Delta m$ sont comprises entre 800 et 1000 pour une masse de 200.

Le principe du spectromètre à temps de vol est détaillé ci-dessous :

L'énergie potentielle U d'un ion de masse m et de charge q , acquise après son passage au travers de la lentille d'accélération, est transformée en énergie cinétique. Celle-ci est maintenue constante lors de son parcours dans le tube du spectromètre (longueur L), soit, d'après le principe de conservation de l'énergie:

$$E_p = E_c$$

$$qU = \frac{1}{2} mv^2$$

Si t est le temps au bout duquel l'ion arrive sur le détecteur après avoir parcouru la distance L avec une vitesse v , on peut écrire:

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m L^2 t^2$$

$$\text{soit } qU = \frac{1}{2} m L^2 t^2$$

$$t = L (m/2qU)^{1/2}$$

$$t = k \sqrt{\frac{m}{z}}$$

($q = z \cdot e$ où z est la charge de l'ion et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Le temps de vol t de l'ion considéré est donc directement proportionnel à la racine carrée de sa masse. Les ions plus légers arrivent les premiers au détecteur suivi des ions les plus lourds.

La constante k dépend de la valeur des différents potentiels appliqués:

- potentiel de la lentille électrostatique,
- potentiel d'accélération,
- potentiel du spectromètre,
- potentiel du réflecteur d'ions.

et donc celle-ci devra être recalculée à chaque fois que l'un de ces

paramètres instrumentaux est modifié.

Les principaux avantages du spectromètre de masse à temps de vol sur les autres analyseurs sont :

- sa capacité à déterminer tous les ions formés dans une gamme de masse relativement large en une seule impulsion laser,
- sa grande sensibilité (limite de détection, quantité de matière analysée, etc...),
- la détection de très hautes masses moléculaires (124) à condition d'adopter la post accélération (30 kV).

E) Détection

Les signaux électriques correspondant à chaque rafale d'ions sont détectés par un multiplicateur d'électrons secondaires à 17 dynodes en Cuivre-Béryllium (gain $10^5 - 10^6$) après une accélération supplémentaire pour augmenter l'efficacité de conversion ions- électrons et pour diminuer la discrimination en masse du détecteur. L'ensemble de ces signaux électriques sont amplifiés puis stockés dans un enregistreur transitoire rapide : l'oscilloscope digital Nicolet 4994C (200 MHz). Le spectre de masse ainsi obtenu peut être directement imprimé, sans être linéarisé, et les coordonnées qui sont représentées sont les intensités absolues exprimées en mV (ordonnées) en fonction du temps de vol de chaque ion exprimé en μs (abscisses). La connexion de l'oscilloscope à un microordinateur Apple Macintosh comportant un disque dur de 20 Moctets permet le traitement et la linéarisation des spectres. L'oscilloscope Nicolet

4094 C peut enregistrer jusqu'à 16000 points (1 point/ 5 ns) par courbe et des programmes de calculs et de traitements des signaux enregistrés élargissent encore les possibilités de l'appareil. L'opération de linéarisation consiste à transformer un spectre continu (Temps/Intensité) en un spectre discret (Masse/Intensité) (125). On choisit deux pics de référence dont on connaît les masses et les temps de vol correspondants. Le spectre linéarisé se présente alors sous la forme d'un diagramme en bâtons.

Pour la présentation de nos résultats, les deux possibilités de visualisation des spectres ont tour à tour été choisies.

Des spectres d'ions positifs ou d'ions négatifs peuvent être alors enregistrés par une simple inversion de la polarité du potentiel électrique appliqué.

3) PERFORMANCES ET LIMITATIONS DE LA MICROSONDE LAMMA 500

Nous ne présenterons ici que les facteurs pouvant avoir une influence directe sur nos analyses :

A) Performances

- la première possibilité de l'analyse par spectrométrie de masse à ionisation laser est sa capacité à analyser très rapidement et avec une sensibilité élevée, à la fois les espèces minérales et organiques qui sont présentes sur une zone micrométrique.

- le temps d'analyse est extrêmement court. La préparation de

l'échantillon ajoutée à l'installation sur le porte échantillon et l'établissement du vide prend environ 5 à 10 minutes. L'analyse proprement dite qui implique la sélection de la zone à analyser et à ioniser suivie de l'enregistrement du spectre de masse dure quelques minutes selon la difficulté de l'échantillon étudié.

Cette vision peut être parfois erronée, en particulier pour des particules de l'environnement chimiquement hétérogènes, il convient de faire des analyses plus détaillées, à différentes irradiances, en modes d'ionisation positifs et négatifs. De plus, compte tenu de la mauvaise reproductibilité des spectres d'un impact sur l'autre, il est préférable d'acquérir plusieurs spectres pour chaque série de mesures et d'en faire la moyenne.

Un dernier facteur à prendre en compte, et certainement le plus discutable, est l'habileté de l'opérateur à manipuler (the operator's skill).

- la modulation de la puissance laser est réalisée en jouant sur un système de filtres optiques et de polariseurs tournants ou bien, simplement, en faisant varier le potentiel de l'amplificateur, ou encore en focalisant ou en défocalisant le faisceau laser.

- tous les éléments de la classification périodique et leurs isotopes stables peuvent être détectés, pour certains d'entre eux, à des limites de détection relative de l'ordre du ppm ou même inférieure (sub-ppm) et avec des limites de détection absolue comprises entre 10^{-18} et 10^{-20} g. Cela permet notamment une meilleure sensibilité pour la détection de nombreux contaminants présents à l'état de trace sur les particules,

- c'est une technique puissante pour les composés de masses élevées peu volatiles ou totalement insolubles et qui ne sont pas analysables par voie chromatographique. L'échantillon est désorbé directement de la phase solide dans la phase ionisée.

B) Limitations

- l'analyse LAMMA est essentiellement destructrice, et par conséquent, il est quasiment impossible d'acquérir un spectre en ions positifs et en ions négatifs pour une même particule. Si des analyses complémentaires d'un échantillon, faisant appel à d'autres techniques, s'avéraient nécessaires, celles-ci devront impérativement être réalisées en premier,

- lors de l'évaporation du matériau, une partie du film support est aussi inévitablement ionisé et contribuera à produire un bruit de fond. Le rapport signal/bruit dépend de la taille et de la nature chimique de la particule ainsi que de l'épaisseur du film support.

- la nécessité d'opérer sous un vide élevé pourra causer des problèmes en ce qui concerne l'analyse des composés volatils.

- la plage de masse est limitée par la résolution de masse et les caractéristiques de l'enregistreur transitoire. Les ions de masse moléculaire élevée sont difficilement détectés si la post accélération n'est pas disponible.

Dans sa configuration initiale (laser Nd-Yag non couplé ; $\lambda = 266$ nm),

la microsonde LAMMA se trouvait limitée à l'analyse de particules de granulométrie supérieure à 5 μm puisque les particules de plus petites tailles, étaient systématiquement détruites par pulvérisation lors de l'impact laser sans donner la moindre information structurale. De même, l'obtention de spectres en ions positifs et négatifs pour une même particule n'était pas possible, toujours pour la même raison.

Pour pallier à ce handicap, Verdun et Muller ont mis en place une procédure particulière pour obtenir conjointement une caractérisation minérale et organique de la matière particulaire (126-128). Pour ce faire, sachant que la plupart des composés absorbent fortement les longueurs d'onde relativement courtes (220 nm), un laser à colorant accordable en longueur d'onde a été couplé à la microsonde LAMMA 500 afin de diminuer le flux de photons nécessaire aux phénomènes de désorption laser et d'obtenir, ainsi, une technique d'analyse *in situ* très "douce".

4) COUPLAGE AVEC UN LASER ACCORDABLE EN LONGUEUR D'ONDE

Les molécules qui composent les colorants sont excitées par un laser de puissance et réémettent un rayonnement dans le domaine visible dont la longueur d'onde dépend de la nature du colorant utilisé. La deuxième harmonique du laser Nd-Yag ($\lambda = 532 \text{ nm}$) est utilisée pour pomper le laser à colorant. Pour la Rhodamine 590 Exciton qui est le colorant utilisé, son irradiation à 532 nm entraîne une émission laser située entre 565 nm et 604 nm.

Outre la longueur d'onde que nous avons sélectionnée ($\lambda = 225.7 \text{ nm}$) pour l'étude de l'ionisation et de la désorption des HAP sur les particules,

cette modification instrumentale permet d'ioniser l'échantillon à toutes les longueurs d'onde comprises entre 220 et 1080 nm. Il suffit pour cela d'adapter les colorants doubleurs et mixeurs de fréquence. Néanmoins, le changement de colorant et les différents réglages d'optimisation des énergies laser, ainsi que les alignements des faisceaux, nécessitent parfois plusieurs heures de manipulation.

Les longueurs d'onde d'ionisation possibles sont obtenues d'après la formule :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{mixé}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{UV}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{IR}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{UV}}} + \frac{1}{1064}$$

Les longueurs d'onde accessibles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Mode de fonctionnement	Longueurs d'onde possibles	LASER Nd-Yag	Longueur d'onde sélectionnée
Harmonique visible	Rhodamine 590 565 à 604 nm		
Harmonique doublée	282,5 à 302 nm		286,5 nm
Mixage Visible+ IR	369 à 385 nm	Infra-rouge 1064 nm	
Mixage UV + IR	223,2 à 235 nm	Infra-rouge 1064 nm	225,7 nm

Tableau 1 : Longueurs d'onde accessibles à partir du couplage laser à colorant/ laser Nd-Yag

Les applications potentielles de ce couplage sont très vastes. Une nouvelle approche est l'ionisation sélective résonante, dans laquelle un laser à colorant est accordé à la transition spécifique d'un atome ou d'une molécule, donnant une détection hautement spécifique et très sélective des

composants à la surface.

Citons simplement les deux principales applications qui ont été développées dans notre laboratoire (129) :

L'ionisation à 228.8 nm, qui correspond à la transition électronique $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ (raie d'émission intense) du cadmium, améliore d'un facteur 50 la sensibilité pour cet élément par rapport à la longueur d'onde fondamentale de 266 nm. Le seuil de détection passe alors de 50 à 1 ppm.

Pour les composés organiques solides, l'utilisation de très courtes longueurs d'onde ($\lambda = 225,7$ nm) permet d'abaisser le niveau d'énergie nécessaire à la détection de leur pic moléculaire. Ceci est particulièrement significatif pour les molécules dont l'énergie de réseau est faible (HAP). Cette diminution du seuil d'ionisation est vraisemblablement liée aux coefficients d'absorption molaire, qui, pour les HAP, sont en moyenne plus élevés d'un facteur 10 à 225,7 nm ($\epsilon = 10^4$ à $5 \cdot 10^4$) qu'à 285 nm ($\epsilon = 10^3$ à 10^4).

5) INTERACTION LASER MATIERE

Les mécanismes qui interviennent lors de l'ionisation laser et découlant logiquement de l'interaction laser-matière sont relativement complexes. Plusieurs auteurs ont essayé de décrire les différentes étapes qui interviennent lors de ce processus (130-132). Les paramètres les plus significatifs sont l'irradiance, le temps d'interaction, la température du plasma, et la longueur d'onde.

A) Irradiance

Lorsque un faisceau laser est focalisé sur un matériau solide, les processus de transfert d'énergie dépendent fortement de l'irradiance. A faible irradiance, $I < 10^6 \text{ W/cm}^2$, ce sont des processus d'absorption classique qui dominent, tandis qu'à $I > 10^7 \text{ W/cm}^2$, un grand nombre de mécanismes optiques non linéaires se succèdent très rapidement : absorption linéaire des premiers photons entraînant la formation de paires électrons-trous avec apparition de charges de surface accompagnées de l'émission de photo-électrons. Cette étape est suivie de l'émission d'ions secondaires, de la formation et de l'expansion du microplasma conduisant à de multiples réactions ions-molécules.

On fait clairement la distinction entre les deux différents modes de formation des ions qui correspondent à deux régimes distincts d'irradiance ou de densité de puissance du volume irradié.

La désorption laser non thermique est un mécanisme d'ionisation douce en surface à des irradiances $I < 10^7 \text{ W/cm}^2$. Dans ces conditions, les spectres de masse de nombreux composés organiques montrent peu de fragmentation. Les pics de masse moléculaire les plus intenses sont souvent associés avec le gain ou la perte d'un hydrogène des molécules parents, $(M+H)^+$ et $(M-H)^+$. Une exception à cette règle concerne les composés aromatiques polycycliques, avec la formation de l'**ion moléculaire parent radicalaire M^+** très stable (133). Des ions élémentaires (Na^+ , K^+), ayant un faible potentiel d'ionisation peuvent être également formés et conduire à la formation d'ions pseudomoléculaires cationisés ($M^+ \text{Na}^+$), ($M^+ \text{K}^+$). En ions négatifs, le plus souvent, c'est l'ion $(M-H)^-$ qui est préférentiellement formé et cela d'autant plus que la molécule possède un ou plusieurs protons

labiles.

Un processus thermique avec évaporation et ionisation (pyrolyse laser) se produit pour $I > 10^8 \text{ W/cm}^2$. Les nombreuses collisions ions-molécules donnent lieu à la formation d'agrégats ionisés (clusters). Cette particularité a été mise à profit pour la détermination du degré d'oxydation du chrome (134). Pour les HAP (ex. : coronène), une énergie d'irradiation de $0,4 \mu\text{J}$ produit seulement l'ion moléculaire M^+ tandis que pour l'énergie de $14 \mu\text{J}$, les ions majoritaires sur le spectre de masse correspondent aux **ions clusters de carbone** : C^+ , C_3^+ , C_3H^+ , C_4^+ , C_5^+ , C_5H^+ , C_7^+ , C_7H^+ (135).

Aucune coupure nette n'apparaît entre ces deux mécanismes fondamentaux, comme le montrent tous les résultats obtenus, soulignant notamment que la préparation de l'échantillon ainsi que sa géométrie ont une grande influence sur le mécanisme d'interaction. Les caractéristiques du faisceau laser (plus particulièrement la longueur d'onde et la durée de la pulse) influent également sur le processus de l'interaction laser-matière.

B) La température du plasma

La quantité totale d'énergie transférée par unité de volume de la cible, détermine l'importance et l'étendue des changements physiques du matériau irradié tels que l'échauffement, la transition de phase, la rupture des liaisons, ou l'ionisation. Dans la plupart des cas, le temps d'interaction étant inférieur à la microseconde, les modèles et les différentes approches théoriques qui expliquent la formation des ions induits par laser sont basés sur des modèles d'équilibre thermodynamique local (LTE). Dans ce cas, on

définit la situation au point d'impact par une série de sous-systèmes ayant chacun des températures différentes (température d'atomisation, température d'ionisation, etc...). Le degré d'ionisation peut être calculé à partir de la relation de Saha Eggert : $\alpha_x = \eta_e \eta_i / \eta_0$, où η_e , η_i , η_0 sont respectivement les populations électroniques, ioniques et neutres du microplasma. La température du microplasma peut alors être évaluée à partir de la connaissance du degré d'ionisation, de l'irradiance et des caractéristiques physiques du matériau.

On note aussi que la montée en température étant tellement rapide, les réactions de décomposition ne sont pas favorisées cinétiquement contrairement à la pyrolyse conventionnelle où l'ionisation thermique se trouve en compétition avec la dégradation thermique du matériau.

CHAPITRE 3 : LA TECHNIQUE FTMS 2000

1) INTRODUCTION

Un autre type de spectromètre a été développé ces dernières années par Marshall et Comisarow (136). Il s'agit du spectromètre de masse à transformée de Fourier (FTMS) qui utilise le principe de la résonance cyclotronique des ions (ICR). Nous avons la chance au laboratoire de posséder un exemplaire unique, puisque l'instrument initial, le FTMS 2000, qui permettait de travailler en impact électronique a été modifié en microsonde à impact laser (137-139). Nous allons brièvement exposer cette technique.

2) PRINCIPE DE LA RESONANCE CYCLOTRONIQUE DES IONS

Les ions formés lors de l'irradiation laser, se trouvent à l'intérieur d'une cellule cubique, et sont soumis à un champ magnétique statique intense. Sous l'effet de celui-ci, les ions piégés adoptent une trajectoire circulaire avec une vitesse angulaire. La force qu'exerce le champ magnétique sur cet ion est compensée par la force centrifuge due à son mouvement (140), ce qui se traduit par la relation :

$$mv^2 / r = Bqv$$

où m est la masse de l'ion, v la vitesse, r le rayon de l'orbite circulaire, B l'intensité du champ magnétique, q la charge de l'ion.

Cette relation peut se réécrire :

$$\omega = 2\pi\nu = Bq/m$$

avec ω qui est la vitesse angulaire et ν la fréquence cyclotronique de l'ion.

$$m = K \frac{B}{\nu}$$

La masse d'un ion monochargé, est donc inversement proportionnelle à sa fréquence de résonance.

Pour un champ magnétique intense de 3 Teslas, la fréquence cyclotronique des ions monochargés se trouve comprise entre 2,66 MHz et 10 kHz respectivement pour $m/z= 18$ et $m/z= 4000$.

La mesure des fréquences de résonance cyclotronique permet l'obtention des masses correspondantes et peut constituer ainsi le spectre de masse.

3) INSTRUMENTATION

Le schéma de la microsonde FTMS est présenté sur la figure 13.

Les différents éléments qui constituent cet instrument sont énumérés ci-dessous :

- système d'introduction de l'échantillon,
- système d'ultra-vide (dans la cellule d'analyse),
- source d'ionisation (laser excimère),

- aimant solénoïde supraconducteur de 3,18 Teslas plongé dans l'hélium liquide,
- système de piégeage des ions,
- système électronique d'excitation, de détection et de transformation du signal par transformée de Fourier,
- système informatique.

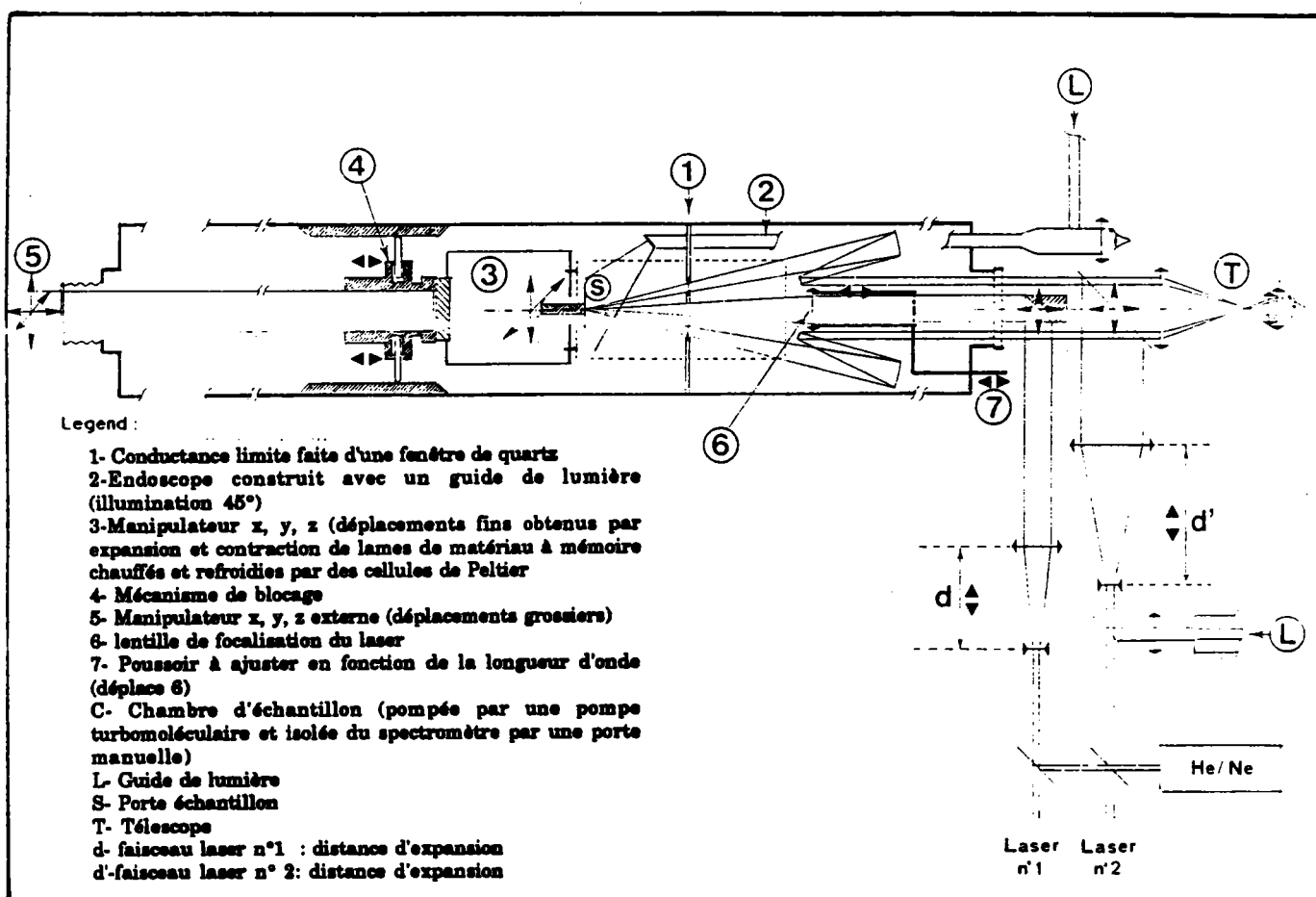


Figure 13 : Schéma général de la microsonde laser FTMS

Ce prototype a été mis au point au laboratoire LSMCL de l'Université de Metz et a donné lieu à un dépôt de brevet (137).

Après ionisation de l'échantillon, les ions formés dans la cellule où règne une pression très basse (10^{-9} torr), sont exposés au champ magnétique de l'élément supraconducteur. Un balayage de radiofréquences est ensuite appliqué. Celui-ci a pour effet d'entraîner tous les ions de même fréquence dans un mouvement cyclotronique cohérent.

A) La cellule

Pour pallier à l'augmentation de pression dans la cellule, conséquence à l'introduction des échantillons, de nouvelles cellules composées de deux parties distinctes ont fait leur apparition sur le marché. La cellule source et la cellule analyse sont séparées par une plaque percée d'un trou (conductance limite). La pression du côté de l'analyse (10^{-8} à 10^{-9} torr) est plus basse que celle du côté de la source (10^{-7} à 10^{-8} torr), chacune de ces parties possédant son propre système de pompage (figure 14).

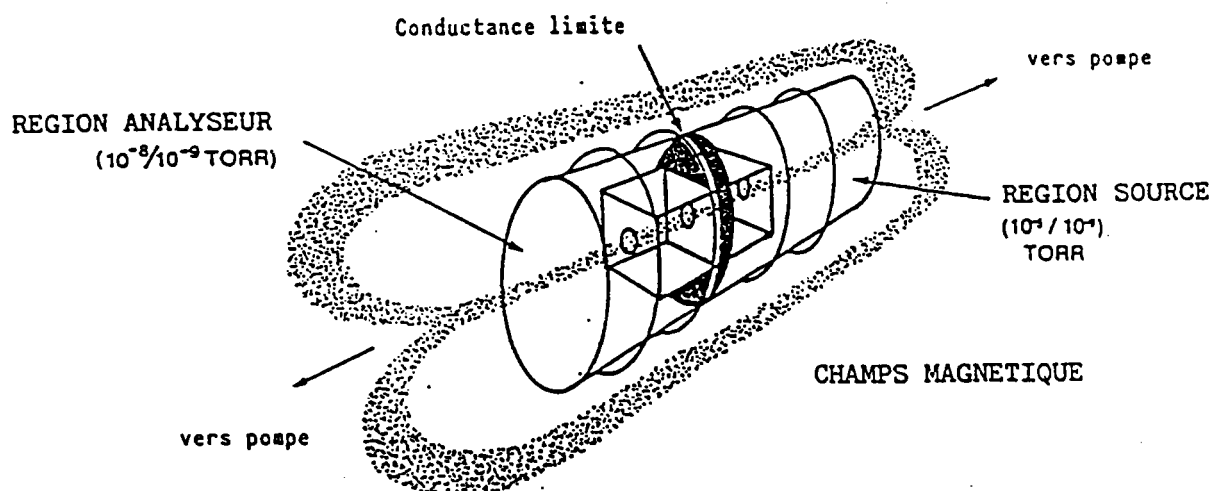


Figure 14 : Principe de l'appareil à double cellule

La cellule est constituée de trois paires de plaques différentes (figure 15) :

- plaques de piégeage des ions
- plaques de transmission
- plaques de réception des courants images

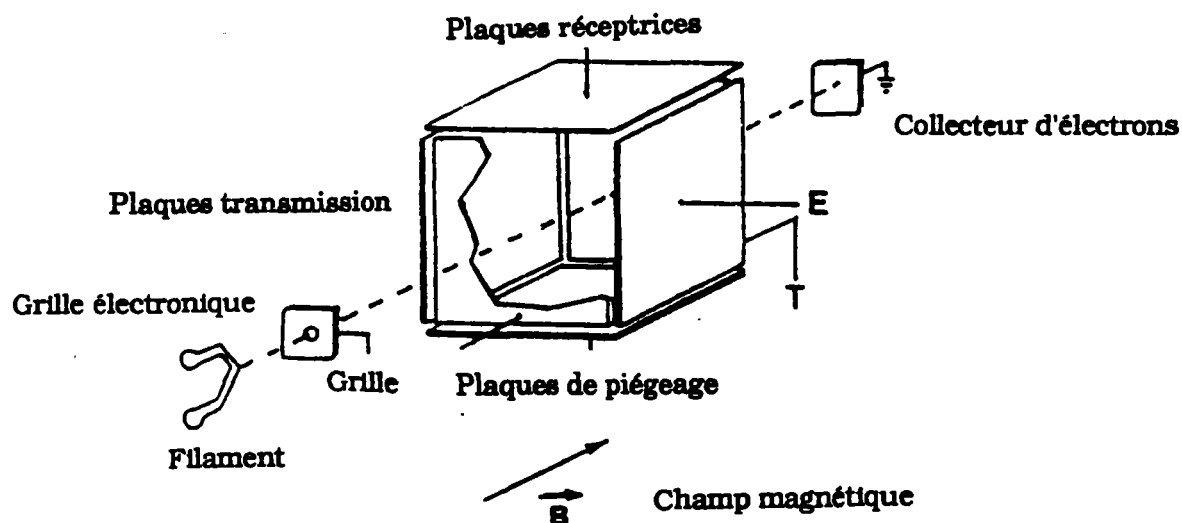


Figure 15 : Schéma descriptif de la cellule simple du FTMS

Les ions sont maintenus dans la cellule par l'application d'un faible potentiel électrique (quelques volts) sur les faces de la cellule perpendiculaire au champ magnétique. Le piégeage des ions pendant quelques fractions de seconde garantit ainsi l'établissement des équilibres thermiques ou chimiques entre les molécules et les ions.

Après un retard variable, un champ électrique oscillant (balayage de radiofréquences) est appliqué sur les deux plaques de transmission pour l'excitation des ions. Lorsque la fréquence d'excitation est égale à la fréquence cyclotronique des particules monochargées, on dit qu'il y a **Résonance**. Les ions absorbent de l'énergie et leur trajectoire devient une spirale.

A l'arrêt du champ électrique, l'ion décrit un mouvement circulaire de fréquence identique mais possédant un diamètre plus grand. Ces mouvements donnent naissance à des courants images qui sont captés par les deux plaques de réception de la cellule. Le signal du courant image (sinusoïde pour un ion unique, interférogramme décroissant pour plusieurs ions) donné en fonction temporelle est transformé en fonction de fréquence par la transformée de Fourier. Le spectre de fréquence est finalement traduit en spectre de masse au moyen d'une table de conversion. Cette opération constitue le mode **Direct** d'analyse.

Ce mode a une résolution moyenne, $m/\Delta m^{1/2} = 10\ 000$ pour $m/z = 250$. Il est possible d'atteindre de bien meilleures résolutions en mode **Hétérodyne**, des valeurs $m/\Delta m^{1/2} > 500\ 000$. Pour cela, il faut réduire la plage de masse et faire la combinaison d'un signal sinusoïdal de référence, ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée. Le filtrage des hautes fréquences donne un interférogramme de basses fréquences qui, après l'opération de transformation, fournit un spectre de plus grande résolution que dans le mode direct.

L'analyse des ions positifs ou négatifs est obtenue simplement en inversant le potentiel des plaques de piégeage.

B) Procédure expérimentale d'analyse

La séquence expérimentale utilisée pour une analyse (figure 16) est assez complexe et comprend les éléments suivants :

- dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels (Quench),

- puis les ions sont formés dans la cellule source lors de l'irradiation laser (Beam).

- durant la phase d'ionisation, la conductance limite est portée à un potentiel de quelques volts, identique au potentiel de piégeage, pour maintenir les ions dans la partie source, ou, au contraire, celle-ci est portée à la terre de façon à transférer les ions du côté de la cellule analyse.

- les ions générés dans la cellule sont détectés après un retard variable (DL3) pendant laquelle les réactions ions-molécules peuvent se produire.

- durant cette période, un balayage de fréquences peut servir à éliminer certains ions majoritaires et ainsi accroître l'intensité d'autres espèces en proportions moins importantes (EJT1 et EJT2).

- les ions sont finalement excités par un balayage de fréquence (TTX) et le signal du courant image est détecté, amplifié, digitalisé et sa transformée de Fourier donne le spectre de masse.

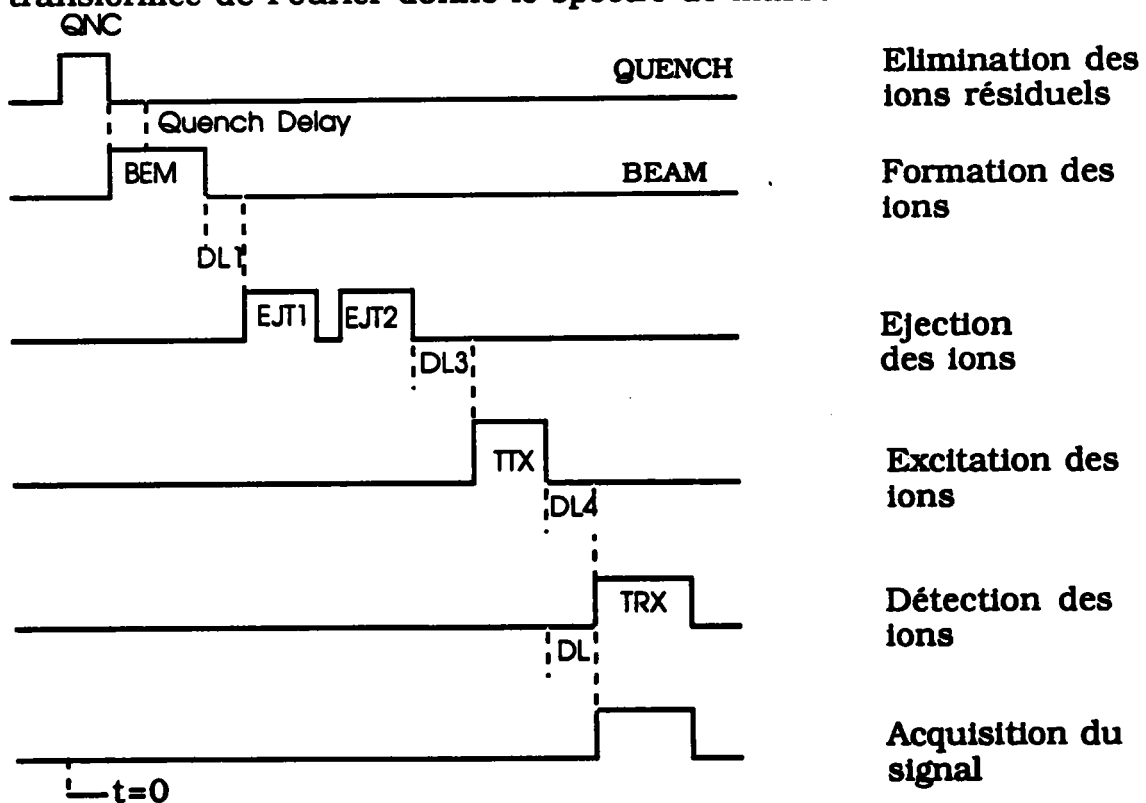


Figure 16 : Séquence des évènements pour une analyse FTMS

C) Paramètres instrumentaux importants

La visualisation de l'échantillon et la focalisation du faisceau laser sur celui-ci sont réalisées par une optique cassegrain inversée qui permet d'atteindre des grossissements compris entre 60 et 240 fois. Les particules de 1 μm peuvent ainsi être analysées. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par le déplacement du porte échantillon par l'intermédiaire d'un système de déplacement thermique sur des alliages à mémoire de forme (141).

Un laser excimère est utilisé comme source d'ionisation. Lorsque le faisceau est focalisé, le diamètre du spot est de 20 μm . La valeur de l'irradiance laser peut alors atteindre jusqu'à 10^{10} W/cm^2 . Les longueurs d'onde accessibles dépendent du mélange gazeux initial, $\lambda = 193 \text{ nm}$ (ArF), $\lambda = 249 \text{ nm}$ (KrF).

La durée de vie de l'ion est d'autant plus grande que la pression dans la cellule est basse (nombre de collisions plus faible). Cela a également pour effet d'augmenter la résolution :

$$m/\Delta m^{1/2} = \omega/2\chi$$

où χ est le nombre de collisions par unité de temps

Le processus d'acquisition du signal est défini par deux paramètres:

- la fréquence d'échantillonnage,
- le nombre de points.

4) PERFORMANCES ET LIMITATIONS DE LA MICROSONDE LASER FTMS

A) Performances

- la très haute résolution spectrale en mode hétérodyne, $m/\Delta m = 200\ 000$ permet la séparation d'ions isobariques.
- il est possible de réaliser des couplages avec les techniques d'analyses chromatographiques SFC/FTMS (142), GC/FTMS (113), ce qui apporte un gain de sensibilité.
- l'ionisation chimique en ions négatifs a été utilisée pour différencier les isomères de certains composés organiques (143).
- la FTMS est une technique puissante pour l'étude des mécanismes en phase gazeuse. L'isolement d'un ion et l'étude de ses ions fragments produits par des expériences de MS/MS (Dissociation Activée par Collisions) est utile pour l'identification des molécules (144).
- l'étude des réactions ions-molécules constitue à l'heure actuelle, un domaine en pleine expansion.

B) Limitations

- l'analyse demande la maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions.

- la conservation de l'aimant supraconducteur à 4 ° K nécessite des fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) relativement chers.

PARTIE III

PARTIE EXPERIMENTALE

**Chapitre 1 : Caractérisation des HAP adsorbés sur des
poussières complexes**

Chapitre 2 : Etude et caractérisation des nitro-HAP

**Chapitre 3 : Corrélation entre les données expérimentales
sur la réactivité de certains HAP et des calculs
semi-empiriques**

PARTIE III : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1 : CARACTERISATION DES HAP ADSORBES SUR DES POUSSIÈRES COMPLEXES

1) METHODOLOGIES EXPERIMENTALES

La mesure de concentrations et l'identification des composés présents sur les particules en suspension dans l'air constituent depuis longtemps un objectif important en matière de surveillance de la pollution atmosphérique, notamment en raison des risques que constitue pour la santé la présence de ces particules inhalables.

A) Techniques de prélèvements des échantillons de poussières

La connaissance de la distribution en tailles des composés organiques sur la matière particulaire est essentielle pour deux raisons :

- elle apporte des informations sur la formation des aérosols (mécanismes de condensation ou de dispersion),
- les risques pour la santé liés à l'inhalation de ces constituants aérosols toxiques dépendent fortement de la taille des particules.

Le choix des appareils d'échantillonnage pour l'étude des aérosols s'avère essentiel pour effectuer des mesures de qualité de l'air, de pollution de l'air et d'hygiène industrielle.

Pour les prélèvements de poussières, deux types de capteurs sont utilisés :

- l'impacteur en cascade Andersen, opérant à une vitesse d'aspiration de 1.7 l./mn (1 ACFM), permet de séparer les particules dans le flux d'air par impaction inertielle suivant leur diamètre aérodynamique moyen. Le fractionnement granulométrique en 9 tranches respectives : $> 9 \mu\text{m}$, $9-5.8 \mu\text{m}$, $5.8-4.7 \mu\text{m}$, $4.7-3.3 \mu\text{m}$, $3.3-2.1 \mu\text{m}$, $2.1-1.1 \mu\text{m}$, $1.1-0.7 \mu\text{m}$, $0.7-0.4 \mu\text{m}$, $< 0.4 \mu\text{m}$, apporte des informations sur la distribution des HAP suivant la taille des particules (figure 17). Celles-ci sont recueillies sur des filtres en aluminium, en fibres de verre ou en nitrate de cellulose et peuvent être analysées directement (in situ).

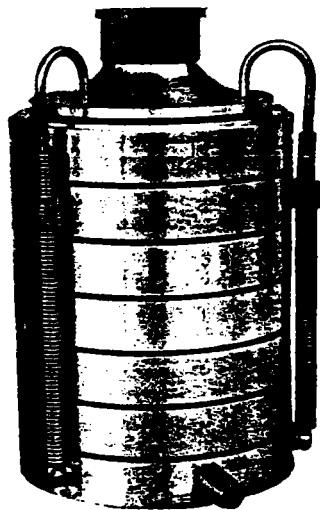


Figure 17 : Représentation de l'impacteur en cascade Andersen

De plus cette méthode donne une simulation de la déposition des poussières inhalées dans le système respiratoire (figure 18).

CASCADEUR ANDERSEN

PRESEPARATEUR

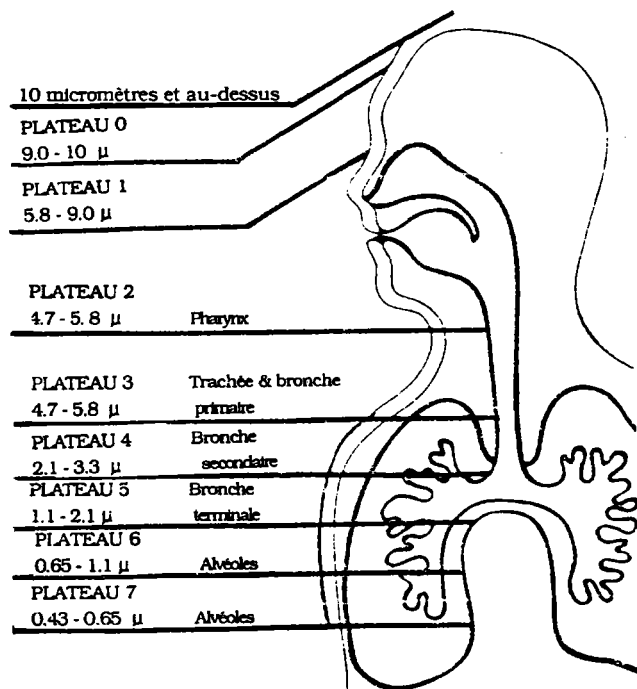


Figure 18 : Simulation de l'appareil respiratoire

- le capteur PPA 60 (Environnement S. A.), normalisé en France pour le mesurage de la pollution particulaire totale sur les lieux de travail (norme Afnor) et prélevant sur une membrane filtrante en nitrate de cellulose de 47 mm de diamètre et de porosité 0.8 µm). Le débit d'aspiration fixé à 1.5 m³/h et stabilisé en aval du filtre, permet d'atteindre, à l'aide d'une tête de prélèvement omnidirectionnelle, les caractéristiques suivantes:

- . diamètre de coupure à 30 µm environ,
- . courbe d'efficacité fractionnelle peu sensible aux variations de vitesse du vent.

Durant l'échantillonnage, l'appareillage (filtre, porte filtre, pompe) est protégé des intempéries et de l'influence directe de la lumière.

Un certain nombre de précautions supplémentaires doivent être prises si l'on veut minimiser les risques d'erreur dans l'analyse des HAP :

- la durée de prélèvement sur site doit être réduite pour ne pas favoriser les réactions de dégradation et les phénomènes de sublimation et d'évaporation des composés déjà collectés,

- Les filtres sont stokés au réfrigérateur à l'abri de la lumière pour éviter les modifications photochimiques (réactions d'oxydation, décomposition),

- le temps entre le moment de prélèvement et l'examen en laboratoire pour chaque échantillon doit être le plus court possible.

Après pesée des filtres pour déterminer la concentration pondérale par classe granulométrique, les poussières sont récupérées et analysées ensuite selon deux techniques : d'une part par microsonde à impact laser LAMMA, d'autre part en chromatographie en phase gazeuse après extraction.

B) Analyse ponctuelle simultanée minérale et organique par microsonde à impact laser

1) Préparation des échantillons

Pour la spectrométrie de masse LAMMA, les poussières sont récupérées directement à l'aide d'un scalpel en acier, par grattage de la surface à l'endroit désiré sur le filtre. Elles sont ensuite déposées par simple pression sur des grilles de microscopie électronique de différentes tailles (100, 200, 400 mesh), recouvertes d'un film de formvar

(polyvinylformaldéhyde) de $0.1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (figure 19). Les particules plus larges peuvent être montées sur des grilles "sandwichs" et analysées sur les bords avec le faisceau laser en incidence rasante (figure 20). Les grilles ainsi préparées sont fixées sur le porte échantillon de la microsonde LAMMA.

Dans la majorité des cas, le film de formvar n'est pas ou très peu ionisé lorsque le faisceau laser irradie la particule. De ce fait, les interférences sont négligeables.

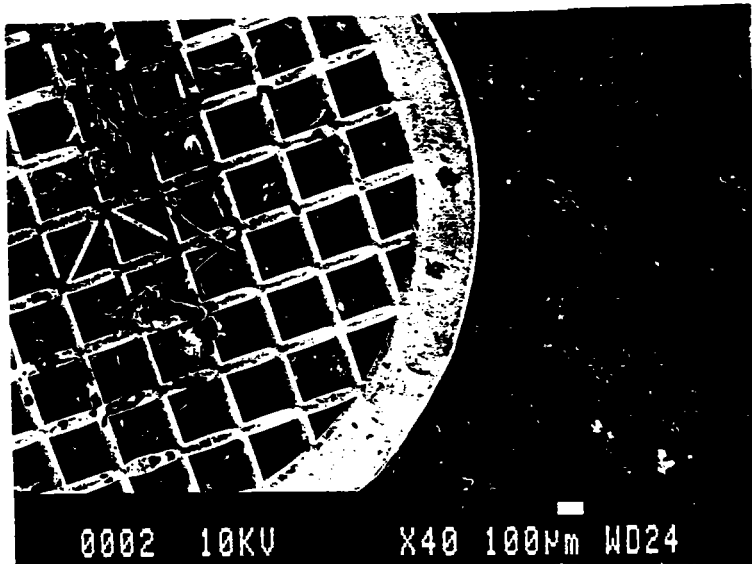


Figure 19 : Grille de microscopie électronique support d'échantillons

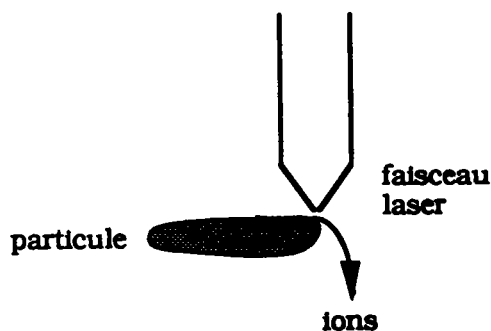


Figure 20 : Analyse LAMMA en incidence rasante

2) Méthodologie

Un protocole d'analyse spécifique a été mis en place dans notre laboratoire (126) pour obtenir conjointement la désorption à très faible énergie des HAP adsorbés et la caractérisation minérale ou organique du support particulaire.

L'analyse ponctuelle d'une particule est réalisée en deux étapes :

- à faible longueur d'onde d'ionisation (225.7 nm soit environ 5.5 eV) pour une énergie comprise entre 0,1 et 0,5 μJ , on focalise le faisceau laser de quelques μm^2 sur la particule, sans que celle-ci ne soit visiblement endommagée par l'impact. On peut ainsi détecter les HAP avec une bonne sensibilité par désorption laser.

- à une énergie plus élevée ($E > 1 \mu\text{J}$) qui conduit à la destruction complète du substrat par pulvérisation, fournissant des informations sur la composition chimique minérale ou organique de la matière particulaire.

Pour l'analyse des produits adsorbés sur les particules, l'énergie laser doit être abaissée afin de favoriser la désorption et de minimiser la fragmentation moléculaire afin d'identifier les espèces organiques présentes. Les ions produits lors de l'irradiation laser sont ensuite analysés dans le spectromètre de masse à temps de vol, en ions positifs ou en ions négatifs.

Plusieurs auteurs ont utilisé la désorption laser pour la détection d'impuretés diverses adsorbées sur la surface de fibres, notamment des phtalates et du B(a)P déposés sur des fibres d'amiante (145, 146) ou sur des particules carbonées dopées avec un mélange d'HAP (147). Cette technique a également été mise à profit pour l'étude de certains mécanismes de dégradation en laboratoire (réactions atmosphériques hétérogènes avec NO_2 et O_3) pour des substrats modèles comme NaCl enrichis avec de l'anthracène (47).

La technique LAMMA offre ainsi la possibilité d'analyser progressivement plusieurs couches successives sur un support par des impacts laser successifs.

L'originalité de notre protocole est due essentiellement à l'abaissement de la longueur d'onde d'irradiation du faisceau laser. Cette particularité entraîne une diminution notable des seuils d'énergie nécessaire à la désorption des HAP, et ce quelle que soit la matrice d'adsorption, ainsi qu'une ionisation sélective et spécifique des composés en surface. A des irradiances très faibles, les particules de petites tailles ($< 5 \mu\text{m}$) n'étaient pas nécessairement éjectées de leur support et pouvaient donner lieu à des spectres. Ce résultat s'avère particulièrement important et montre la potentialité de la microsonde LAMMA pour les poussières potentiellement toxiques.

Cette méthodologie a été adoptée dans notre étude pour l'analyse d'échantillons solides et de microparticules caractéristiques prélevés sur différents sites industriels de l'environnement sidérurgique.

C) Analyse globale des phases organiques par Chromatographie en Phase Gazeuse

Les résultats obtenus par la microsonde LAMMA ont été contrôlés systématiquement par des analyses chromatographiques des HAP contenus dans les échantillons étudiés.

Pour cette technique, le protocole analytique mis en oeuvre est le suivant :

- extraction ultra - sonique des HAP par le mélange de solvants cyclohexane (90 %) - dichlorométhane (10 %).

Cette méthode d'extraction a été préférée à celle du soxhlet pour diverses raisons : gain de temps, moindre quantité de solvant utilisé pour chaque filtre, possibilité de traiter simultanément un plus grand nombre d'échantillons.

- chaque extraction est suivie d'une centrifugation à 4000 Trs/mn pendant 15 mn de façon à séparer les fractions minérales insolubles et organiques solubles,

- reprise de la phase liquide puis évaporation lente du solvant pour les échantillons faiblement concentrés, sous un flux de gaz inerte (azote ultra pur) à température ambiante.

La température de l'évaporation qui suit l'extraction a une influence notable sur la concentration des HAP légers ; une élévation de température favorise leur volatilisation.

- reprise par 1 ml de solvant,

- passage en chromatographie en phase gazeuse :

. chromatographe Hewlett-Packard 5880 A détecteur à ionisation de flamme (FID) et chromatographe Hewlett-Packard 5890 A détecteur à capture d'ions (ITD),

. injection splitless automatique (HP 7671 A et 7673 A) sur HP 5880 A,

. injection "on-column" sur HP 5890 A permettant d'injecter les produits directement dans la colonne sans passer par la chambre de vaporisation,

. colonne capillaire WCOT (Wall Coated Open Tubular) : 25 m x 0.25 mm, phase stationnaire apolaire: CP Sil 5 CB de 0.12 mm, réticulée et greffée chimiquement sur silice fondue,

. débit d'hélium (gaz vecteur) dans la colonne capillaire: 1 ml/mn,

. température injecteur : 250 °C,

. température détecteur: 300 °C,

. température four : 50 °C pendant 2 mn,

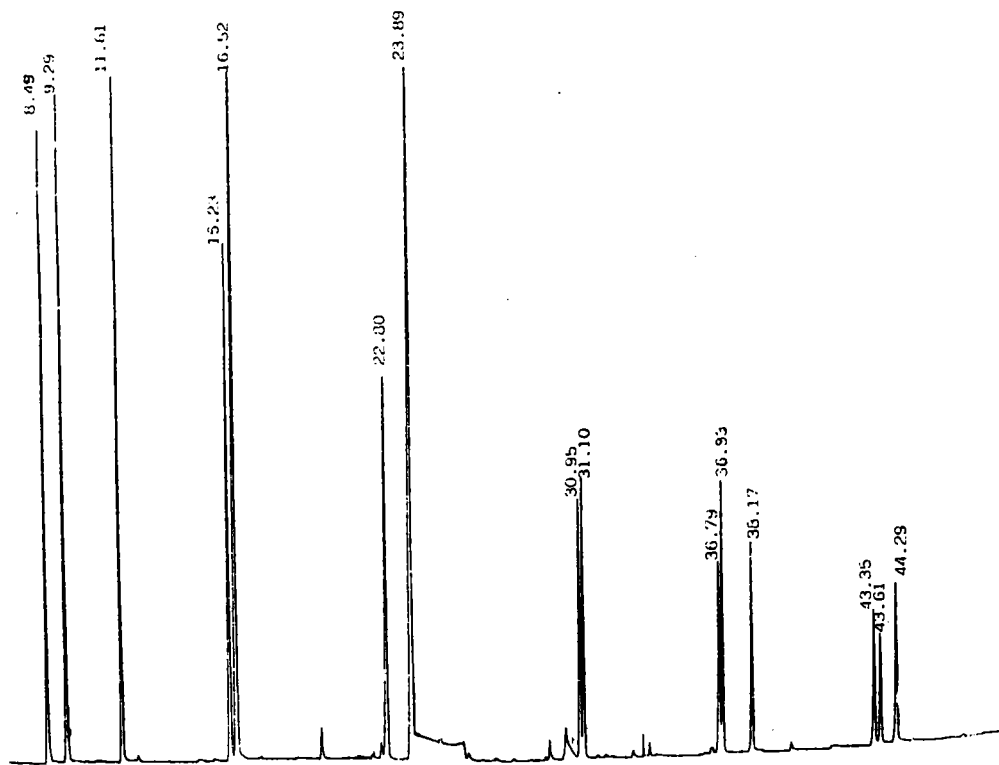
1^{ère} programmation à 20 °C/min jusqu'à 110 °C (palier de 2 mn)

2^{ème} programmation à 4 °C/min jusqu'à 315 °C (palier de 5 mn)

. quantification par étalonnage externe : une quarantaine de HAP peuvent être actuellement dosés par cette méthode au laboratoire. Toutefois, nous nous sommes limités à 16 HAP étalons , conformément à la liste de composés prioritaires édités par l'EPA (Environmental Protection Agency) aux Etats-Unis, pour établir notre table de calibration.

Dans celle-ci, les composés les plus dangeureux sont par ordre décroissant : benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(b)-fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)anthracène, chrysène, indeno(1,2,3-c,d)pyrène, pyrène, benzo(ghi)pérylène, fluorène, phénanthène, anthracène, fluoranthène, naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène.

L'optimisation des conditions analytiques permet d'atteindre un profil d'HAP présentant une bonne résolution et une bonne reproductibilité. Quand cette procédure est suivie, une séparation satisfaisante des produits est obtenue au bout d'un temps d'environ une heure. La figure 21 représente le chromatogramme d'une solution d'HAP étalons analysée selon les conditions décrites ci-dessus.



TEMPS DE RETENTION	HAP
8.49	ACENAPHTYLENE
9.29	ACENAPHTENE
11.61	FLUORENE
16.23	PHENANTHRENE
16.52	ANTHRACENE
22.80	FLUORANTHENE
23.89	PYRENE
30.95	BENZO(A)ANTHRACENE
31.10	CHRYSENE
36.79	BENZO(B)FLUORANTHENE
36.93	BENZO(K)FLUORANTHENE
38.17	BENZO(A)PYRENE
43.35	INDENO(1,2,3-CD)PYRENE
43.61	DIBENZO(A,H)ANTHRACENE
44.29	BENZO(GH)PERYLENE

Figure 21 : Chromatogramme d'une solution étalon de HAP

Le détecteur de masse (ITD) a été largement utilisé dans notre étude, pour permettre la caractérisation des HAP qui ne figuraient pas sur la liste précédemment établie ou parce que l'on n'avait pas de composés de référence à notre disposition, et aussi pour l'identification de produits totalement inconnus et détectés par spectrométrie de masse.

Aucune oxydation des HAP présents dans l'échantillon n'a été observée lorsque le protocole d'extraction était réalisé à l'abri du rayonnement U.V. et sous atmosphère de gaz inerte.

D) Analyse ponctuelle minérale par Microscopie Electronique à Balayage

L'analyse élémentaire qualitative des poussières par spectrométrie laser a été confirmée par microscopie électronique à balayage. Les particules ont été déposées comme précédemment, sur un film très fin de formvar supporté par une grille de microscopie électronique. Chaque grille a ensuite été anodisée par évaporation d'un film très fin de carbone.

Un microscope électronique à balayage (M.E.B.) Jeol 840 permet l'observation et la photographie de la morphologie de surface (détecteur: électrons secondaires) à tous les grossissements compris entre 10 et 300 000 fois. La résolution est de 40 Angstroems à 100 000 fois.

Un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) est couplé au M.E.B. Jeol 840. L'EDS permet l'analyse élémentaire qualitative et l'observation simultanée au M.E.B. en électrons secondaires.

Le courant du faisceau d'électrons du M.E.B. est faible, de l'ordre de 200 à 300 pA, de façon à ne pas détruire le support polymérique.

La dimension de la plage analysée est contrôlable en continu pour un diamètre compris entre 1 micron et plusieurs millimètres.

Les éléments détectables par cette technique sont tous ceux de numéro atomique supérieur ou égal à 11 (Na).

2) CHOIX DES SITES INDUSTRIELS

A) Ateliers de cokéfaction et son environnement

Les composés organiques sont émis ici lors de la transformation du charbon en coke.

B) Halle des hauts fourneaux

L'émission organique des masses de bouchage, des produits de damage et des pisés se superpose à celle des oxydes métalliques et du graphite lors de la coulée du haut fourneau.

C) Halle des aciéries de conversion

L'émission organique a plusieurs origines : chargement de ferrailles au convertisseur, réfection du garnissage réfractaire des poches,... Elle se superpose également aux émissions secondaires d'oxydes métalliques du convertisseur.

3) RESULTATS ET DISCUSSION

A) Analyse de poussières de cokerie

1) Répartition des HAP en fonction de la taille des particules

Les prélèvements ont été effectués au sommet d'un ensemble de batteries de four à coke, pendant les phases d'enfournement du charbon.

Sur la figure 22, nous avons représenté la masse totale de poussières cumulée en % prélevées sur les huit tranches granulométriques de l'impacteur en cascade en fonction du diamètre des particules.

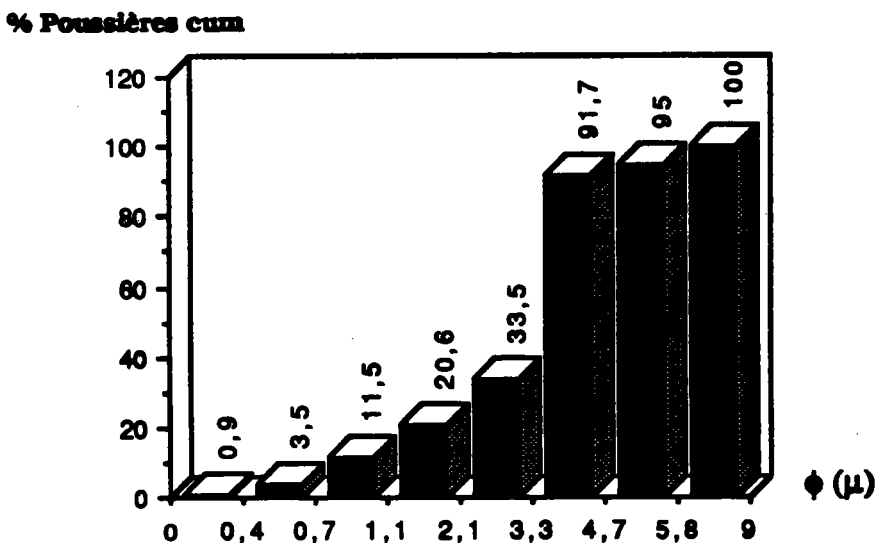


Figure 22 : Répartition granulométrique des poussières

Le protocole analytique avec extraction aux solvants a ensuite été appliqué pour chacune de ces tranches granulométriques contenant les poussières afin de déterminer les concentrations des HAP présents.

Sur la figure 23, nous avons représenté la concentration totale cumulée de HAP prélevés, en fonction du diamètre des particules.

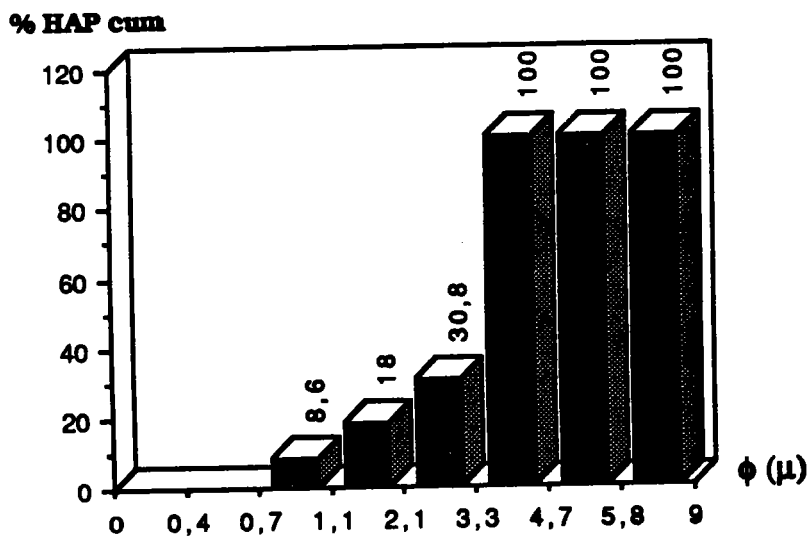


Figure 23 : Répartition granulométrique des HAP

Pour cette série de mesure, on remarque que la totalité des HAP est adsorbée sur des poussières de diamètres inférieurs à 5 μm. D'un point de vue toxicologique, ceci est très intéressant lorsque l'on sait que des particules de cette taille sont respirables et pénètrent dans l'appareil respiratoire.

Sur la figure 24, nous avons représenté la concentration en HAP exprimée en ppm ($\mu\text{g HAP} / \text{g Poussières}$), mesurée par chromatographie, pour 3 tranches granulométriques de l'impacteur en cascade.

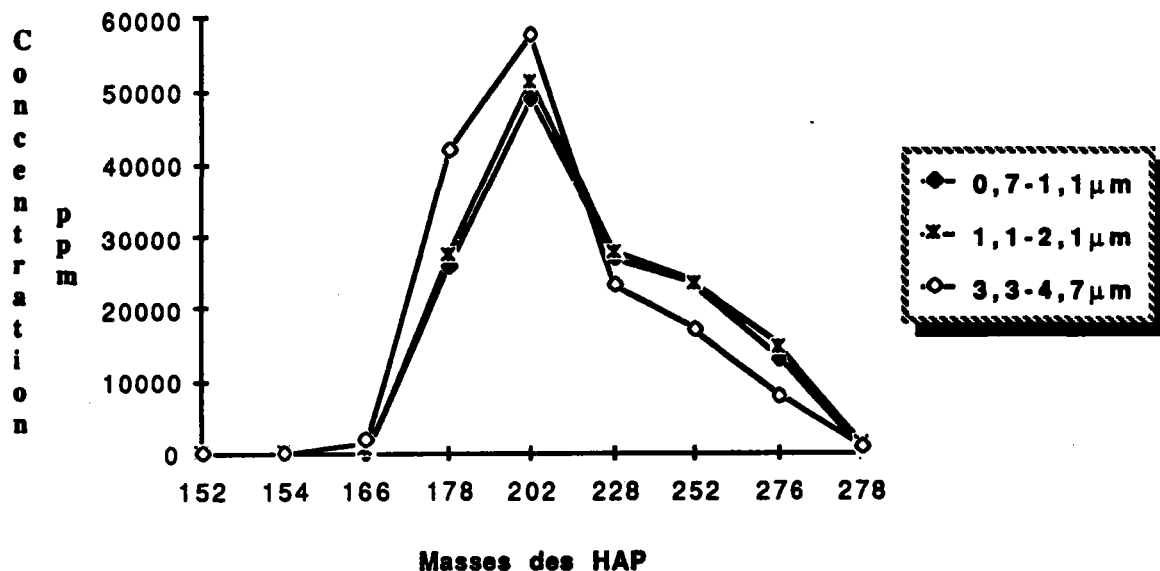


Figure 24 : Concentration des HAP en ppm pour différentes fractions granulométriques

Bien que le profil de concentration varie légèrement en fonction de la taille des particules, la distribution des différents HAP présents reste pratiquement inchangée.

2) Analyse LAMMA en ions positifs

La spectrométrie de masse à microsonde laser a permis la détection de pics moléculaires en ions positifs sur une large plage de masse (166 à 450 uma) pour des particules aérosols individuelles de granulométrie comprise entre 1 et 10 μm et de morphologie variable (figure 26).

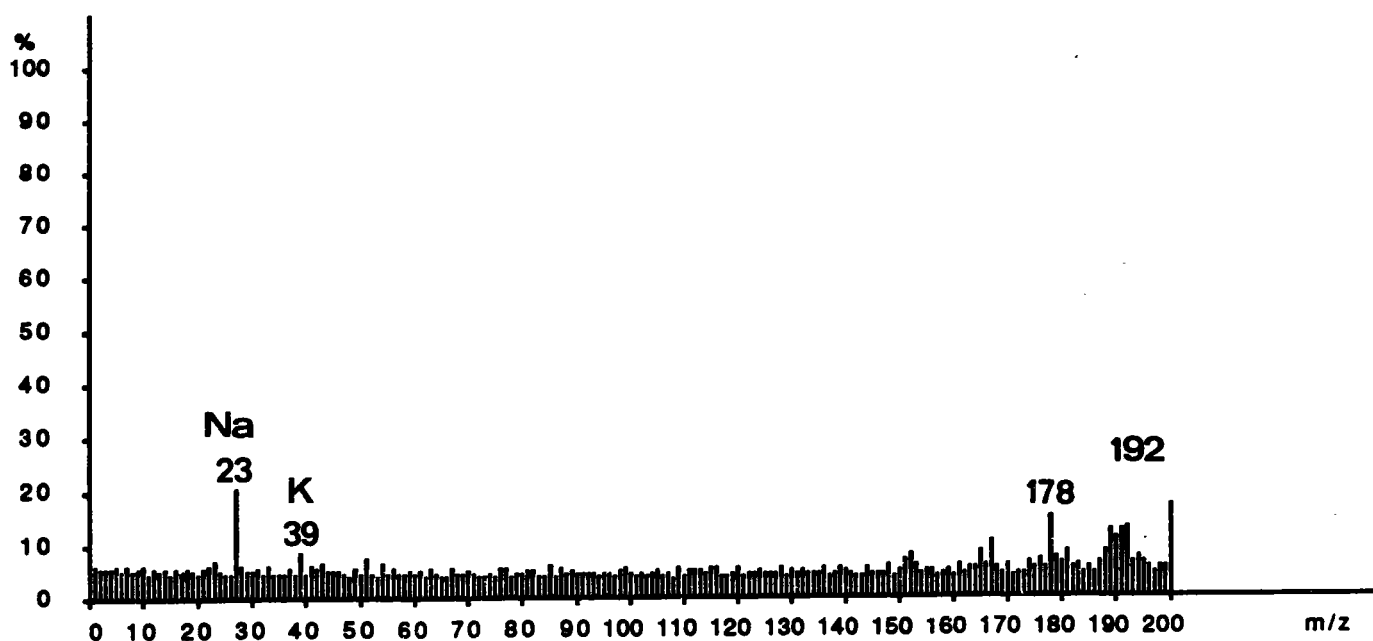


Figure 25 : Spectre de 0 à 200 uma avec Na et K

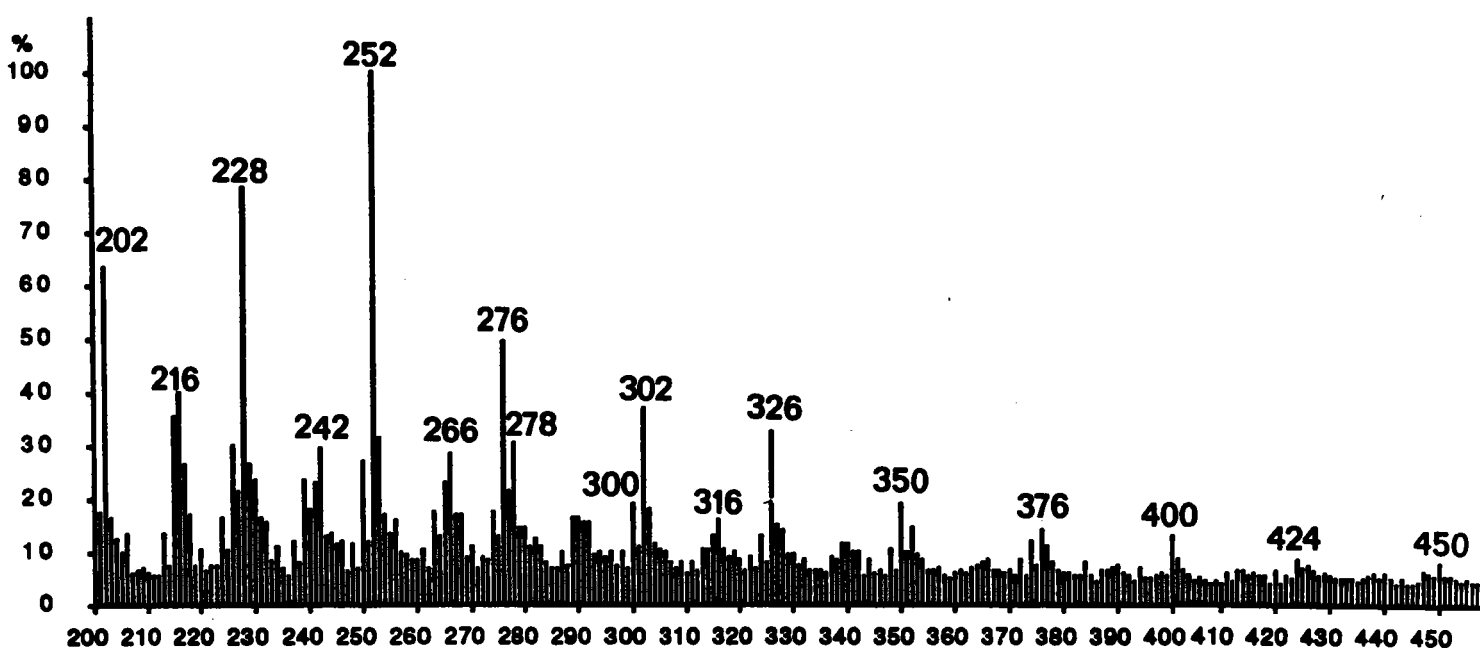


Figure 26 : Spectre LAMMA en ions positifs d'une particule carbonée dans des conditions de désorption laser (moyenne sur 100 spectres)

Energie = 0.1 μ J ; Longueur d'onde = 225.7 nm

Les paramètres laser expérimentaux sont les suivants : l'énergie laser au niveau de la surface de l'échantillon est de l'ordre de $0.1 \mu\text{J}$ et la durée de l'impulsion est de 12 ns . En prenant un diamètre de faisceau égal à $5 \mu\text{m}$, la densité de puissance laser est d'environ 4.10^7 W/cm^2 . Ces valeurs privilégient nettement les mécanismes d'ionisation par désorption (148)

Dans ces conditions, **les pics de masse observés correspondent aux ions moléculaires positifs M^+ de chaque HAP**. Ceci est en relation avec les faibles potentiels d'ionisation des HAP et avec la grande stabilité thermique des ions correspondants.

Le seuil d'énergie nécessaire à la détection des HAP est minimisé (0.1 à $0.3 \mu\text{J}$) du fait de l'utilisation d'une longueur d'onde relativement courte ($\lambda = 225.7 \text{ nm}$). Dans les conditions standard, c'est à dire avec $\lambda = 266 \text{ nm}$, l'énergie varie entre 1 et $4 \mu\text{J}$, soit une irradiance comprise entre 10^8 et 10^9 W/cm^2 .

La puissance laser considérablement abaissée permet d'éviter la formation des ions clusters du carbone et favorise la désorption des ions moléculaires de la surface de la particule. Il devient alors possible d'effectuer un grand nombre d'impacts laser sur la même particule sans pulvériser ou éjecter cette dernière du support, et ce, quelle que soit sa taille. Une accumulation sur 100 spectres permet d'augmenter le rapport signal/bruit et de niveller les variations des intensités d'un impact à l'autre. Celles ci dépendent essentiellement de la taille des particules et des fluctuations d'énergie du laser.

L'analyse par microsonde LAMMA établit ainsi l'histogramme des HAP présents dans l'échantillon .

A très basse irradiance, il est remarquable de constater que seuls les métaux alcalins, de faible potentiel d'ionisation, sont ionisés (figure 25). Cette observation permet ainsi de s'affranchir des interférences chimiques éventuelles en hautes masses.

Les principaux HAP détectés à courte longueur d'onde par l'analyse LAMMA sont représentés sur le tableau 2. La série des ions détectés est en accord avec celle mise en évidence par Bruynseels pour des cendres volantes (149), et Adams pour des particules de suie (150).

MASSES	COMPOSES AROMATIQUES POSSIBLES
166	Fluorene *
178	Phénanthrene * , Anthracène *
192	Méthylphénanthrène ** , Méthylantracène **
202	Fluoranthène * , Pyrène *
216	Benzofluorène ** , Méthylpyrène **
228	Chrysène * , Benzo (a) anthracène *
242	Méthylbenzo (a) anthracène ** , Méthylchrysène **
252	Benzo (k) fluoranthène * , Benzo (b+j) fluoranthène * Benzo (a) pyrène * , Benzo (e) pyrène , Pérylène
266	Méthylbenzopyrène ** , Méthylbenzofluoranthène **
276	Benzo (g,h,i) pérylène * , Indéno (1,2,3-c,d) pyrène * Indéno (1,2,3-c,d) fluoranthène , Anthanthrène
278	Dibenzo (a,c) anthracène *
300	Coronène
302	Dibenzo pyrène **
316	Méthyl dibenzopyrène
326	Dibenzo (a,ghi) perylène
340	Aromatique inconnu
350	Benzo (a) coronène
352	Dibenzo (bk) perylène
376	Aromatique inconnu
400	Dibenzo coronène
424	Benzonaphthocoronène
450	Aromatique inconnu

Tableau 2 : Identification des HAP adsorbés sur des poussières par microsonde LAMMA

* : confirmés par GC (détecteur FID)

** : confirmés par GC/MS (détecteur ITD)

La spectrométrie de masse est une technique qui ne nous permet pas de différencier les différents isomères de chaque HAP présents dans les poussières. Pour chaque pic moléculaire, un seul composé représentatif a été mentionné, sachant qu'il peut en exister de nombreux autres. 33 isomères de masse moléculaire 302 sont ainsi possibles parmi lesquels nous pouvons citer par exemple : le dibenzo(a,l)pyrène, le dibenzo(b,e)fluoranthène, le dibenzo(a,e)pyrène et le naphtho(2,3-k)fluoranthène.

3) Analyse GC/MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse nous a permis de vérifier la présence de tous les ions de masses comprises entre 166 et 302 uma mis en évidence par désorption laser.

La mesure des temps de rétention pour chaque HAP, associée avec une recherche dans une bibliothèque de spectres de 46000 produits, effectuée d'après trois critères de sélection, (Pureté, Fit*, Rfit**) donne une liste de composés aromatiques possibles. Deux exemples de résultats de recherche en librairie sont donnés sur la figure 27. Les dix composés se rapprochant le plus du composé inconnu sont reportés dans un tableau, avec au dessus le spectre de masse de celui qui est le mieux "noté".

* : ce critère donne une information sur la position des pics du produit inconnu / pics du produit de référence.

** : ce critère précise les variations d'intensité des pics du produit inconnu / pics du produit de référence.

Library Search C:\LAMMA1 Acquired: Mar-29-1989 10:42:21 + 26:
 Comment: PLATEAU CASCAD. SERIE 3 PLATEAU 4 ERGO DK JANU.89
 100% Sample Base Peak 216 Intensity 426 Scan number 1582

100% 11H-BENZO(A)FLUORENE

Formula: C17H12. Molecular weight 216 Purity 99% Fit 929 Rfit 831 Rank 1 Index 19
 LIBR(NB) (Purity, mass range 45 - 436, weight range 16 - 1023) CAS# 238-84-6

Library Search C:\LAMMA1 Acquired: Mar-29-1989 10:42:21 + 19:
 Comment: PLATEAU CASCAD. SERIE 3 PLATEAU 4 ERGO DK JANU.89
 100% Sample Base Peak 192 Intensity 562 Scan number 1177

100% PHENANTHRENE, 4-METHYL-

Formula: C15H12. Molecular weight 192 Purity 99% Fit 926 Rfit 823 Rank 1 Index 1
 LIBR(NB) (Purity, mass range 45 - 453, weight range 16 - 1023) CAS# 832-64-4

Search Results	Datafile: LAMMA1	Spectrum: 1582	Library: LIBR(NB)
(1) 11H-BENZO(A)FLUORENE # 19072 Purity: 797	Fit: 929	Rfit: 831	CAS# 238-84-6
(2) 11H-BENZO(B)FLUORENE # 19073 Purity: 771	Fit: 909	Rfit: 827	CAS# 243-17-4
(3) PYRENE, 2-METHYL- # 19076 Purity: 767	Fit: 896	Rfit: 810	CAS# 3442-78-2
(4) PYRENE, 4-METHYL- # 19075 Purity: 760	Fit: 889	Rfit: 805	CAS# 3353-12-6
(5) PYRENE, 1-METHYL- # 19074 Purity: 755	Fit: 889	Rfit: 826	CAS# 2381-21-7
(6) 7H-BENZO(C)FLUORENE # 19071 Purity: 567	Fit: 733	Rfit: 592	CAS# 205-12-9
(7) BENZENE, 1,2,3,5-TETRACHLORO- # 18833 Purity: 529	Fit: 701	Rfit: 648	CAS# 634-90-2
(8) BENZENE, 1,2,3,4-TETRACHLORO- # 18832 Purity: 481	Fit: 640	Rfit: 636	CAS# 634-66-2
(9) THIENOPYRIDINE, 3-BROMO- # 18673 Purity: 424	Fit: 552	Rfit: 491	CAS# 28783-18-8
(10) BENZENAMINE, 3-CHLORO-N-(2-PYRIDINYLMETHYLENE)- # 19005 Purity: 410	Fit: 577	Rfit: 614	CAS# 29202-16-2

Search Results	Datafile: LAMMA1	Spectrum: 1177	Library: LIBR(NB)
(1) PHENANTHRENE, 4-METHYL- # 15139 Purity: 864	Fit: 926	Rfit: 823	CAS# 832-64-4
(2) 9H-FLUORENE, 9-ETHYLIDENE- # 15146 Purity: 864	Fit: 931	Rfit: 908	CAS# 7151-64-6
(3) ANTHRACENE, 1-METHYL- # 15136 Purity: 862	Fit: 915	Rfit: 920	CAS# 610-40-0
(4) ANTHRACENE, 2-METHYL- # 15137 Purity: 859	Fit: 930	Rfit: 901	CAS# 613-12-7
(5) 1H-INDENE, 2-PHENYL- # 15145 Purity: 858	Fit: 920	Rfit: 894	CAS# 4505-48-0
(6) 1H-INDENE, 1-PHENYL- # 15143 Purity: 848	Fit: 912	Rfit: 892	CAS# 1961-96-2
(7) PHENANTHRENE, 9-METHYL- # 15142 Purity: 842	Fit: 899	Rfit: 889	CAS# 883-20-5
(8) PHENANTHRENE, 2-METHYL- # 15144 Purity: 842	Fit: 905	Rfit: 887	CAS# 883-20-5
(9) PHENANTHRENE, 3-METHYL- # 15141 Purity: 808	Fit: 900	Rfit: 892	CAS# 883-20-5
(10) PHENANTHRENE, 1-METHYL- # 15140 Purity: 807	Fit: 899	Rfit: 890	CAS# 832-64-4

Figure 27 : Liste des HAP obtenus par une recherche dans une bibliothèque de spectres

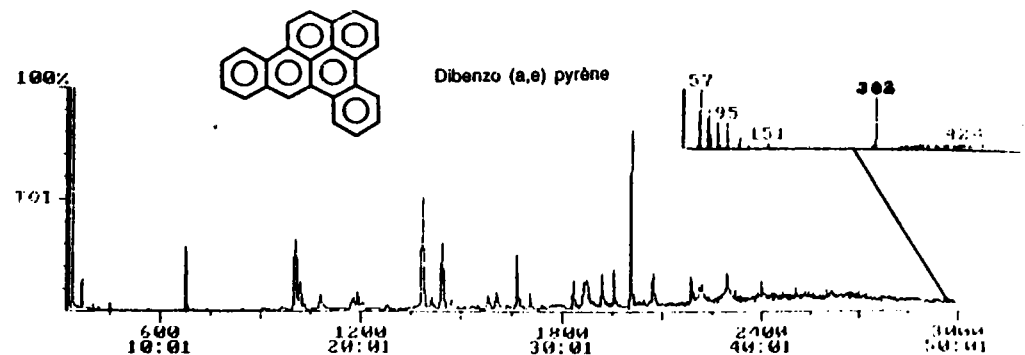
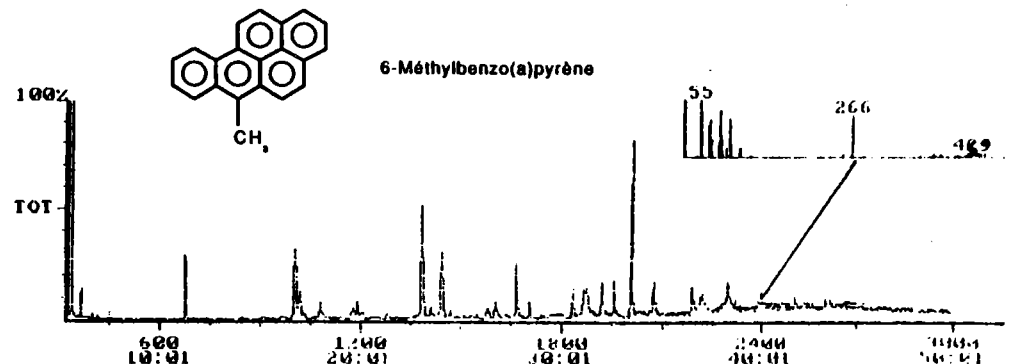
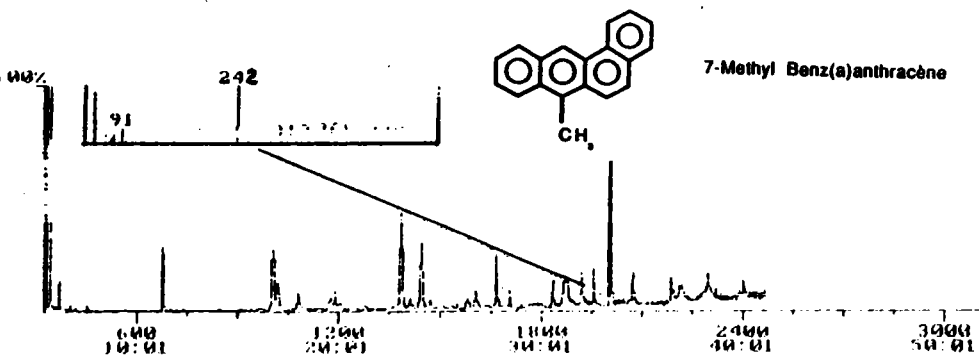
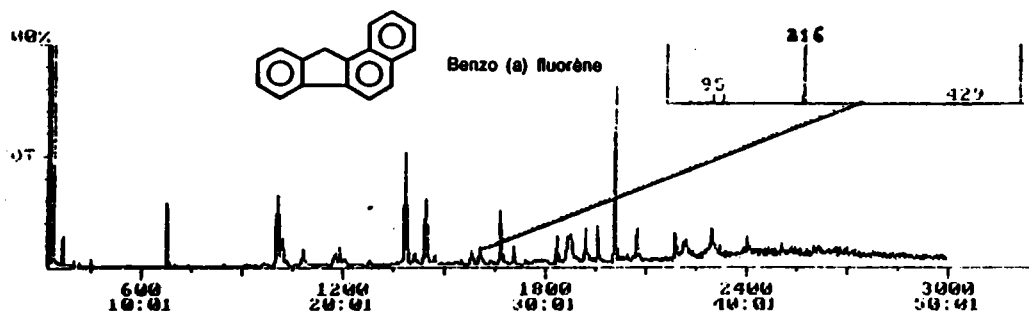
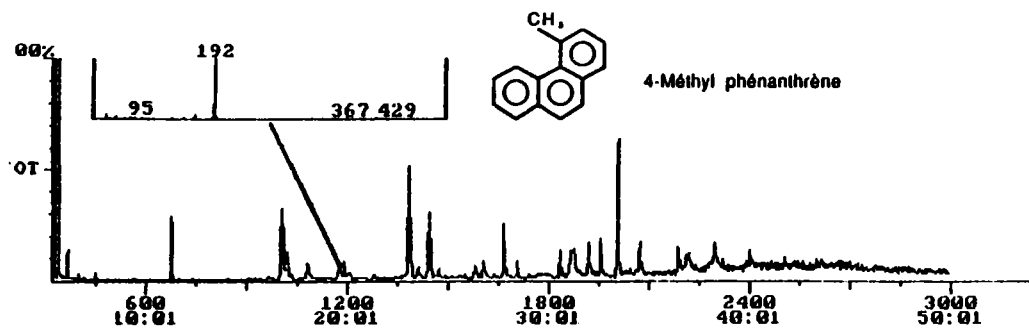


Figure 28 : Composés aromatiques possibles détectés par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Quelques structures possibles ont été représentées pour identifier les composés de masse $m/z = 192, 216, 242, 266, 292, 302$ détectés par spectrométrie de masse (figure 28). La caractérisation de ces HAP par leur temps de rétention n'est pas possible dans ce cas, étant donnée l'absence de composés de référence dans la solution étalon.

L'analyse par microsonde LAMMA n'étant pas quantitative, les résultats sont exprimés ici en sensibilité relative, afin de comparer semi-quantitativement ceux-ci avec les résultats obtenus par chromatographie. La distribution des HAP détectés par ces deux techniques est similaire pour les composés de faibles masses moléculaires (figure 29).

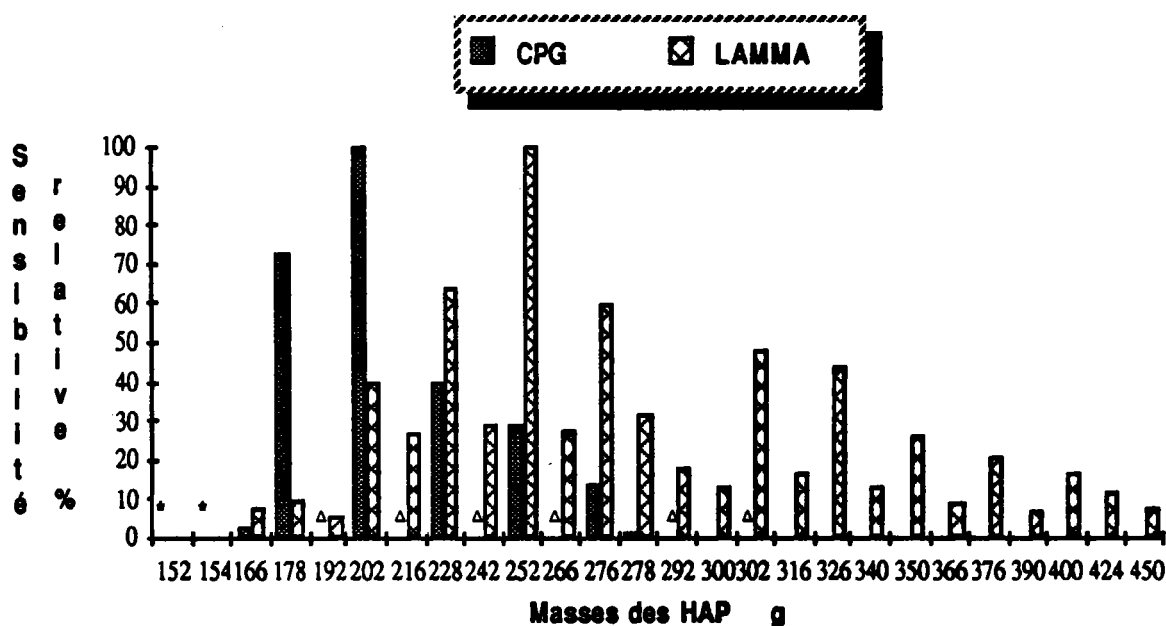


Figure 29 : Comparaison Désorption laser/CPG

* : $m = 152, 154$: détectés par CPG (en très faible proportion)

Δ : $m = 192, 216, 242, 266, 292, 302$: détectés par CPG mais non quantifiés (car ces HAP ne figurent pas dans la liste des 16 HAP étalons)

La spectrométrie LAMMA s'avère beaucoup plus performante que le protocole d'analyse classique pour la désorption et la détection de composés aromatiques polycycliques de hautes masses moléculaires. En effet, cette technique d'analyse directe permet de mettre en évidence l'existence d'autres produits possédant plus de six noyaux aromatiques ($m > 300$).

A notre connaissance, seulement quelques études ont été publiées à ce jour (151-153), sur l'analyse chimique de cette classe de composés, et ce, malgré les propriétés carcinogènes indiquées de certains d'entre eux (154).

La technique d'analyse après extraction est limitée au dosage des HAP allant du naphthalène ($m/z = 128$), au dibenzopyrène ($m/z = 302$).

Les raisons essentielles de ces différences de comportement sont les suivantes :

- les faibles tensions de vapeur des composés de masse supérieure à 300 Daltons empêche leur vaporisation dans le chromatographe,
- l'augmentation du nombre d'isomères possibles pour les HAP de masses élevées exigent une très haute résolution chromatographique ou une spécificité spectroscopique particulièrement élevée,
- l'absence de composés de référence disponibles constitue un sérieux handicap pour l'étude de ces produits,
- les faibles rendement d'extraction sur certains supports, les rétentions sur les colonnes chromatographiques ainsi que leur faible solubilité dans les solvants usuels restent les facteurs limitants essentiels.

Par contre, l'analyse chromatographique apparaît être la plus adaptée

pour le dosage des composés légers comme l'acénaphène et l'acénaphthylène non détectés par microsonde laser. Leur faible tension de vapeur entraîne très certainement leur sublimation lors de leur mise sous vide dans la chambre d'échantillonnage du spectromètre de masse.

4) Analyse LAMMA en ions négatifs

La nature carbonée des poussières enrichies en HAP est suggérée par la présence d'ions clusters de carbone C_n^- et $C_nH_m^-$ ($n = 2-16$; $m = 0-2$) obtenus en ions négatifs à énergie plus élevée (2 μJ) (figure 30). Les intensités de ces ions décroissent à mesure que les masses deviennent plus élevées.

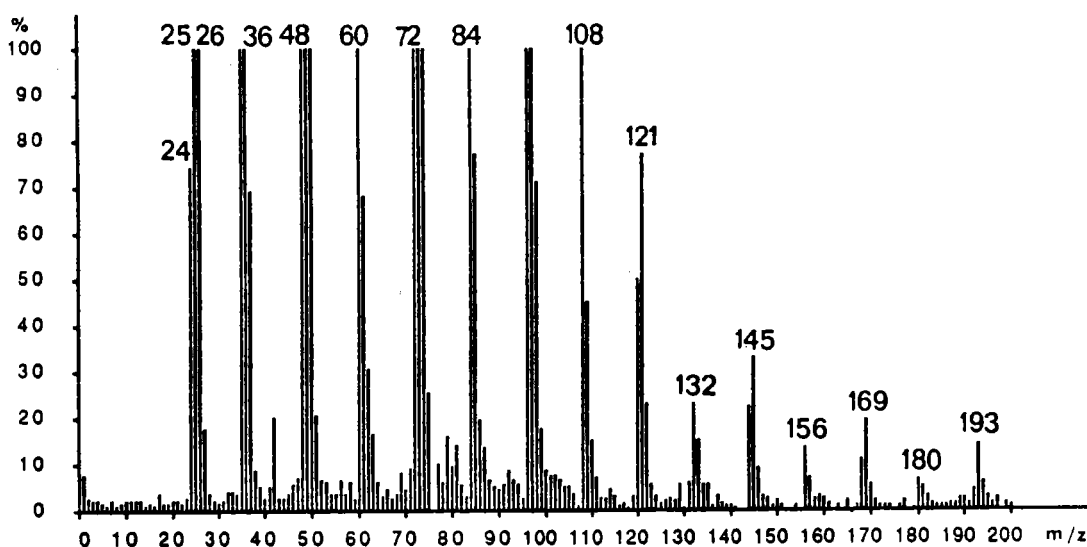


Figure 30 : Caractérisation du support particulaire à haute énergie en ions négatifs.

La formation des ions clusters est typique d'une analyse LAMMA avec un faisceau laser focalisé avec une forte densité de puissance ($E=10^{10}$ W/cm²) qui permet les recombinaisons des espèces neutres et chargées

dans le microplasma.

Aucun anion moléculaire n'était observé dans le spectre de masse. On notera que quel que soit le régime d'ionisation utilisé, il n'a pas été possible d'obtenir des ions négatifs comportant des pics caractéristiques propres aux HAP (absence de toute information structurale). Cette observation a été vérifiée pour tous les échantillons analysés ainsi que pour des poussières étalons de charbon actif dopées avec un mélange de plusieurs HAP.

Hercules a discuté sur les différents mécanismes possibles expliquant la formation ou l'absence de l'anion moléculaire M^- respectivement en LAMMA 1000 (analyse en réflexion) ou en LAMMA 500 (analyse en transmission) lors de l'irradiation laser (155). L'auteur évoque notamment les différences de géométrie entre les deux appareils, celle du LAMMA 1000 étant nettement plus favorable, et stabilise l'anion moléculaire par de multiples collisions avec d'autres espèces lors de l'expansion du microplasma. D'autres ions négatifs, $(M-H)^-$ et $(M+H)^-$ peuvent être également observés (figure 31).

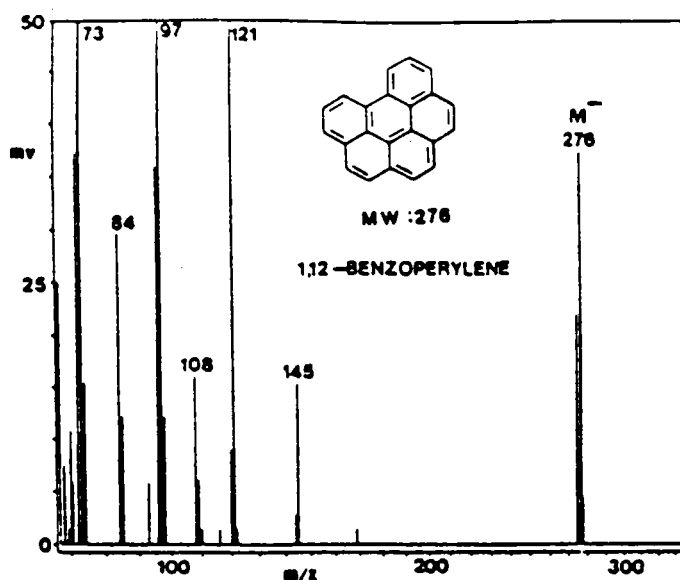


Figure 31: Analyse en ions négatifs par LAMMA 1000 du benzo(ghi)pérylène

Après atténuation de l'irradiance, en défocalisant le faisceau laser, les énergies étaient telles ($0,4 \mu\text{J} < E < 1 \mu\text{J}$), que seuls les premiers clusters de carbone (C_4H^- , C_5^- , C_6H^- , C_8H^- , C_{10}H^-) pouvaient être formés. Les fragments $m/z = 26$ (CN^-), $m/z = 42$ (OCN^-), $m/z = 46$ (NO_2^-), $m/z = 50$ (C_3N^-), $m/z = 62$ (NO_3^-), caractéristiques des groupements azotés et $m/z = 80$ (SO_3^-) et $m/z = 97$ (HSO_4^-), typiques des sulfates, étaient également présents sur le spectre de masse (figure 32).

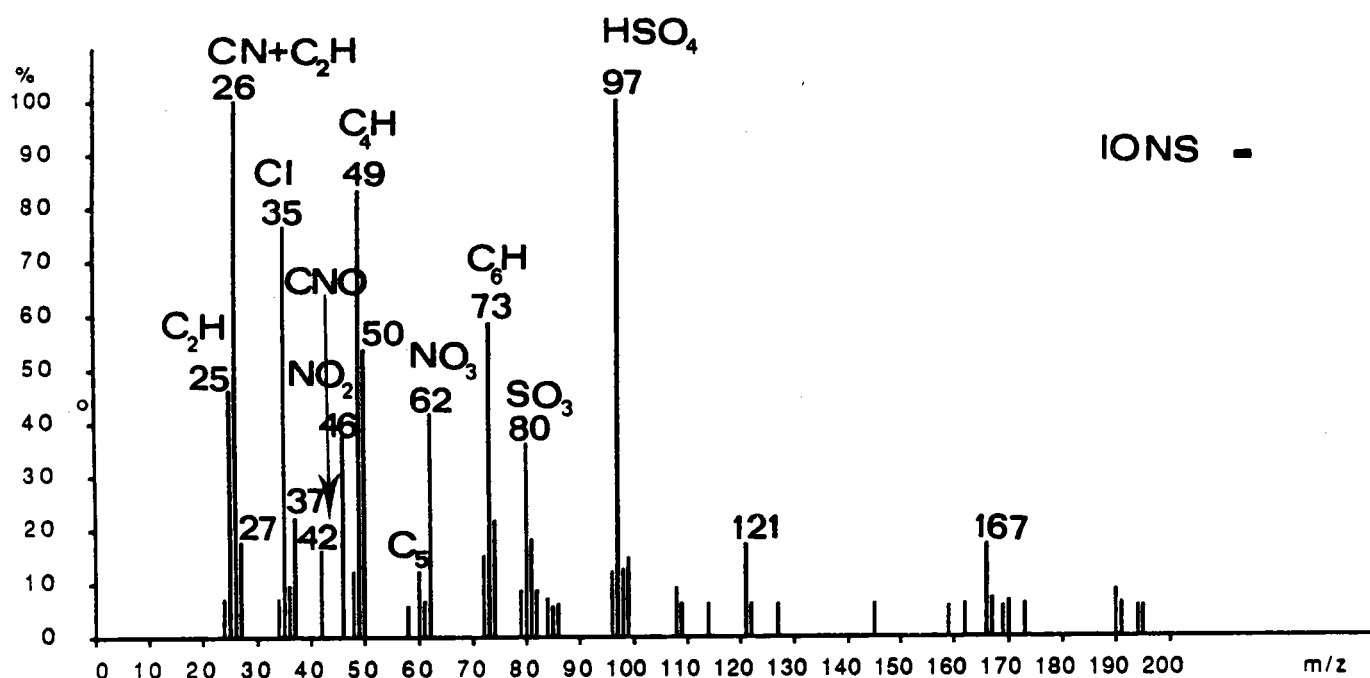


Figure 32 : Mise en évidence d'ions Nitrates et d'ions Sulfates en ions négatifs

Cette baisse d'énergie est tout à fait essentielle si l'on veut minimiser la fragmentation des cycles aromatiques des HAP, et diminuer le taux de collision ions-molécules dans le microplasma afin d'éviter la formation des ions clusters de carbone d'ordre supérieur (C_n^- avec $n > 10$). Ces derniers peuvent en effet se superposer avec des ions moléculaires ou

pseudo-moléculaires de composés organiques adsorbés sur la matrice carbonée, sans que l'on puisse faire la différence entre ces deux types d'information.

Lorsque les conditions énergétiques détaillées auparavant ($0,4 \mu\text{J} < E < 1 \mu\text{J}$), étaient rigoureusement respectées, il a alors été possible de mettre en évidence en ions négatifs, la présence d'autres espèces organiques avec des masses différentes de celles des HAP adsorbés (figure 33). Ces composés n'ont pu, à ce stade de l'étude, être identifiés ; la spectrométrie de masse s'avérant largement insuffisante pour caractériser des produits totalement inconnus.

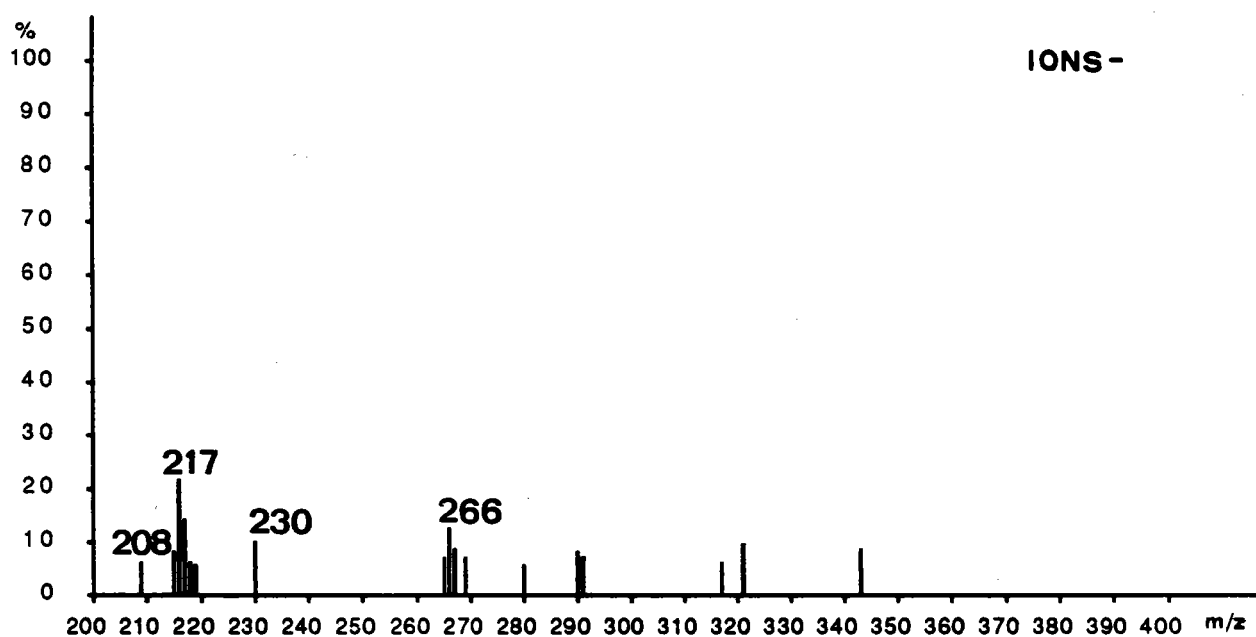


Figure 33 : Détection de composés organiques non identifiés en ions négatifs

De nombreux hydrocarbures polyaromatiques oxygénés ou nitrés dérivant des HAP ont été identifiés dans les extraits organiques des aérosols atmosphériques.

Nous avons mis en évidence, dans les précédentes analyses des groupements nitrés pouvant correspondre à des fragments caractéristiques de nitro-HAP.

Nos travaux futurs vont donc s'orienter vers la recherche de ces composés dans les poussières de l'environnement, notamment en raison de leur contribution certaine à la mutagénécité, ceci afin de mieux évaluer les risques réels de toxicité encourus par les travailleurs.

Nous avons vu dans la première partie que ces composés pouvaient être formés aussi bien dans l'atmosphère que lors de la phase de prélèvement par dégradation des HAP au contact de gaz réactifs (NO_2).

Une étude spécifique, dans le but de caractériser les dérivés nitrés des HAP, a été développée dans le chapitre suivant. Des essais en laboratoire simulant les réactions possibles de transformation des HAP particulières dans l'atmosphère ont été effectués. Cette recherche visait à élucider la structure de ces composés non identifiés, et d'une manière plus générale à proposer une méthodologie de caractérisation des nitro-HAP par spectrométrie de masse à ionisation laser en ions négatifs.

5) Caractérisation particulière par M. E. B

La nature morphologique de quelques particules individuelles issues de la tranche granulométrique 3,3 - 4,7 μm , analysées par microsonde à impact laser, a ensuite été examinée au Microscope Electronique à Balayage.

L'examen microscopique révèle un ensemble de particules foncées de formes irrégulières (figure 34).

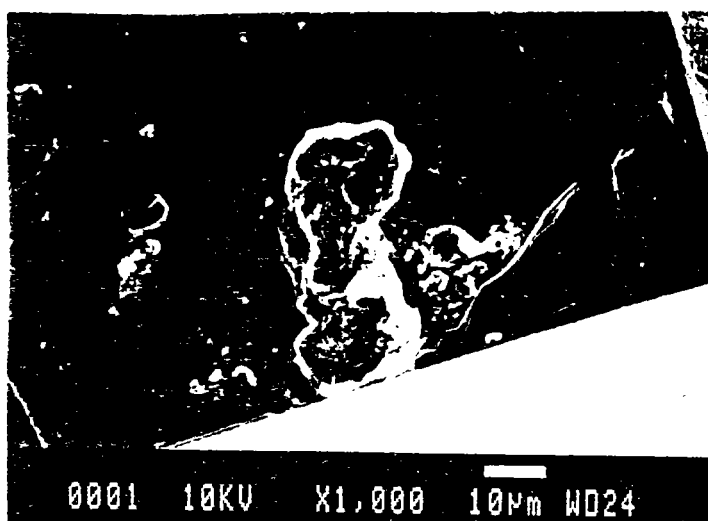


Figure 34 : Analyse morphologique au MEB

La granulométrie des particules (entre 40 et 100 μm), mesurées sur la micrographie (grossissement $\times 1000$) est nettement supérieure à la taille des particules au moment du prélèvement qui se situait entre 3,3 et 4,7 μm . En réalité, les poussières que nous récupérons sur le filtre de l'impacteur pour les analyses ne sont généralement pas constituées de particules élémentaires, mais essentiellement de chapelets ou d'agglomérats (assemblage de petites particules) qui masquent en partie la morphologie de la monoparticule. Plus la durée d'échantillonnage sur l'impacteur sera longue, plus la concentration en particules sera importante et plus les agglomérats prédomineront.

Dans un deuxième temps, les particules faisaient l'objet d'une caractérisation chimique qualitative par analyse X en dispersion d'énergie. L'allure des spectres présente un petit épaulement typique des éléments légers (situé entre le pic Na et le pic S), montrant bien qu'il s'agit bien de

matériaux carbonés (figure 35).



Figure 35 : Analyse minérale particulière au MEB

Cinq autres éléments contenus dans les poussières de coke ont été systématiquement mis en évidence : il s'agit du sodium, soufre, chlore, potassium et calcium. L'analyse par microscope à balayage, couplée à un analyseur X, confirme les résultats obtenus par LAMMA en ions positifs à haute énergie avec, en plus pour la microsonde laser, la détection du lithium, de l'aluminium et du manganèse (figure 36).

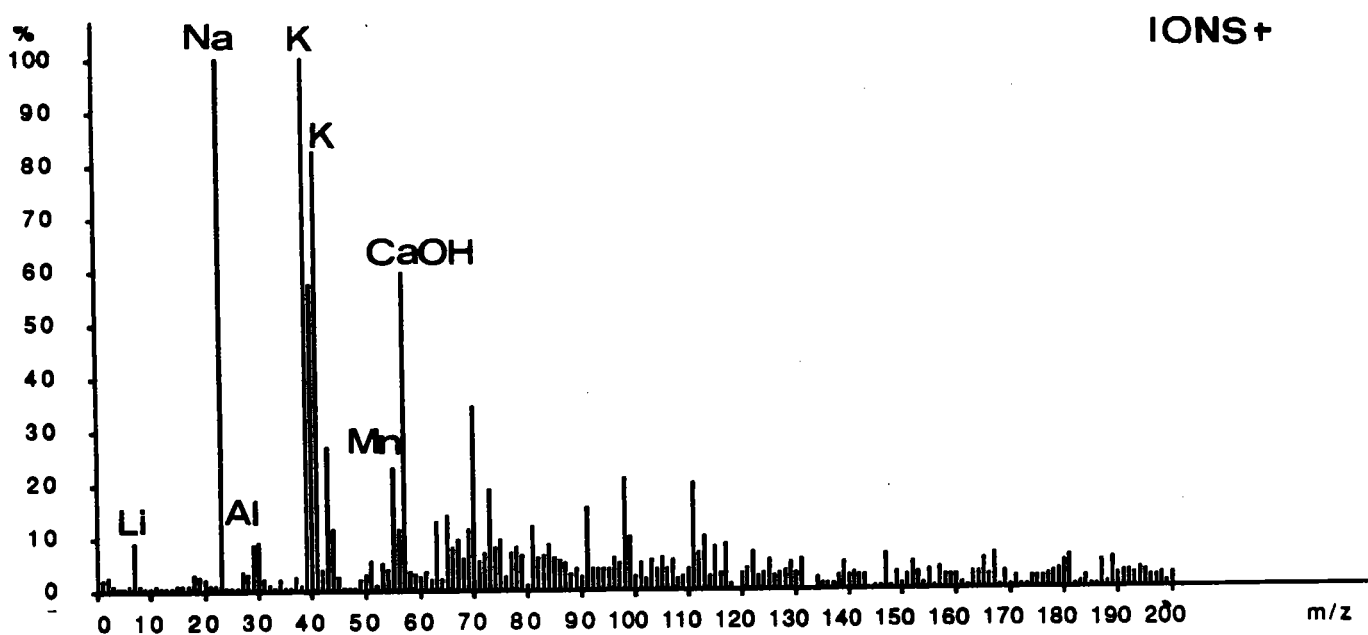


Figure 36 : Analyse particulière à haute énergie en ions positifs par LAMMA

6) Analyse ponctuelle organique et minérale

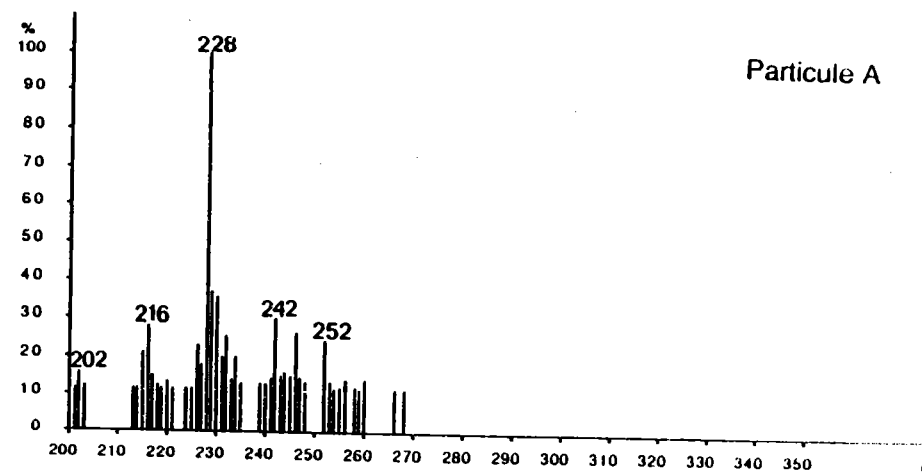
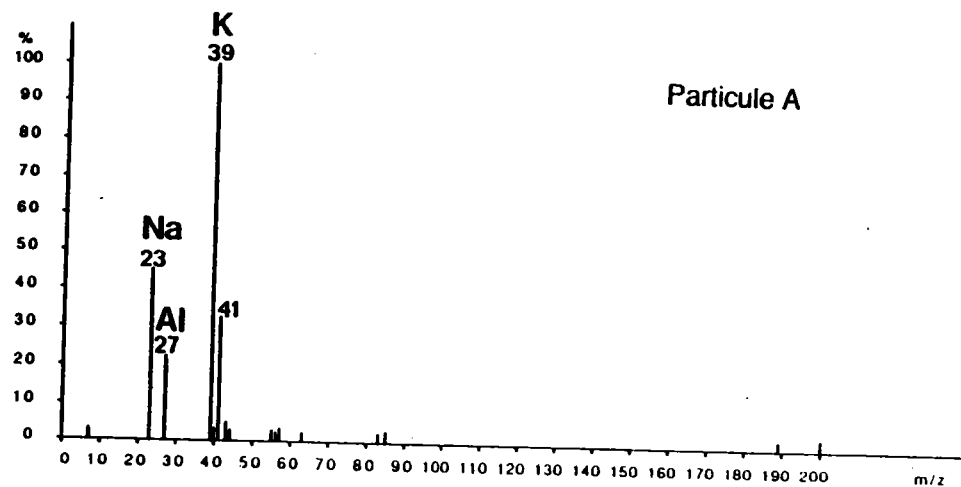
L'analyse en désorption laser (faible énergie) d'un échantillon prélevé sur un filtre PPA a révélé une distribution hétérogène des poussières. Celles-ci sont constituées de deux types de particules A et B qui adsorbent différemment les HAP. La comparaison de leur empreinte spectrale en ions positifs (figure 38) indique la présence de deux pics majoritaires distincts : $m/z = 228$ (particule A) ; $m/z = 252$ (particule B).

On déclenche ensuite une impulsion laser de plus haute énergie ($2 \mu\text{J}$, $I > 10^8 \text{ W/cm}^2$) conduisant à la destruction complète du substrat, de façon à détecter les éléments constitutifs et la nature de la matrice d'adsorption, par analyse des clusters spécifiques.

Les résultats obtenus en ions positifs révèlent le caractère essentiellement salin (K, Na) du support particulaire de A par rapport à celui de B qui est carboné comme l'indique la présence de nombreux ions clusters du carbone (C_4H_3^+ , C_5H_3^+ , C_6H_2^+ , ...) (figure 37).

Deux explications ont été avancées pour essayer de rendre compte des différences notables observées sur les deux histogrammes.

Les différences des propriétés d'adsorption de ces composés peuvent être attribuées à la disparité dans les tailles et dans les morphologies des particules. En effet, à l'inverse de l'impacteur en cascade Andersen où les poussières étaient séparées par tranche granulométrique au cours du prélèvement, le capteur PPA 60 prend en compte toutes les particules inférieures à $30 \mu\text{m}$.



120

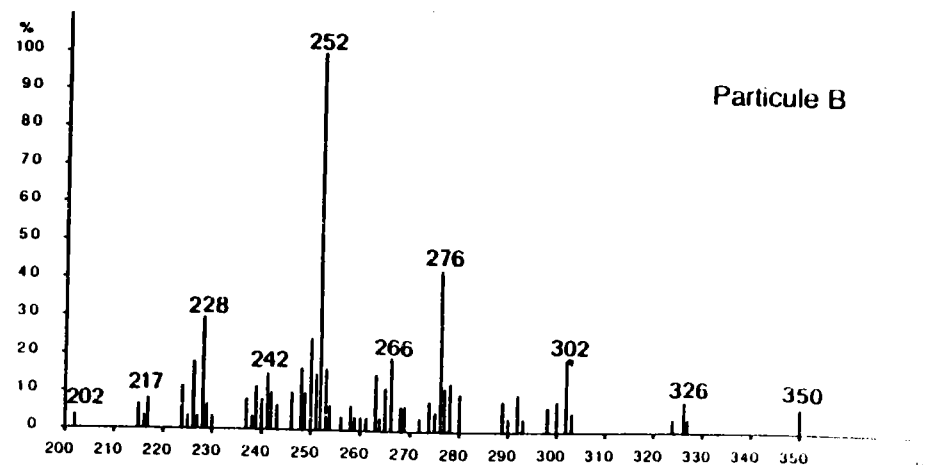
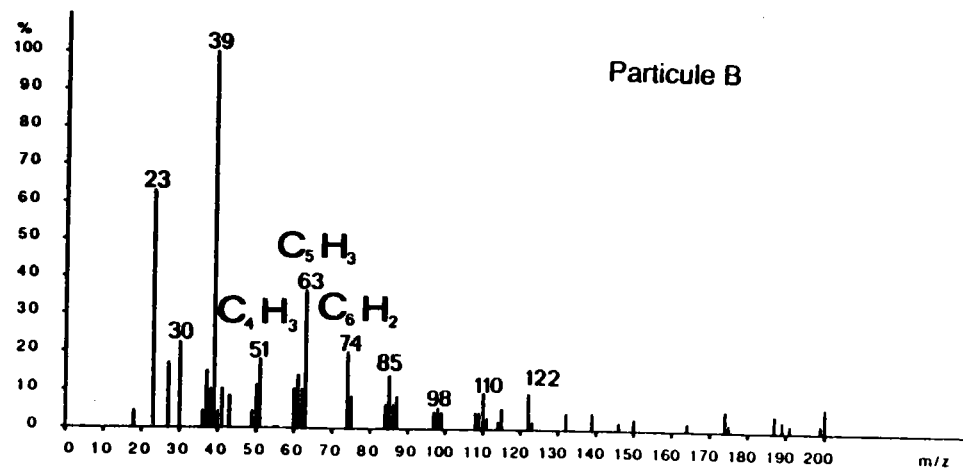


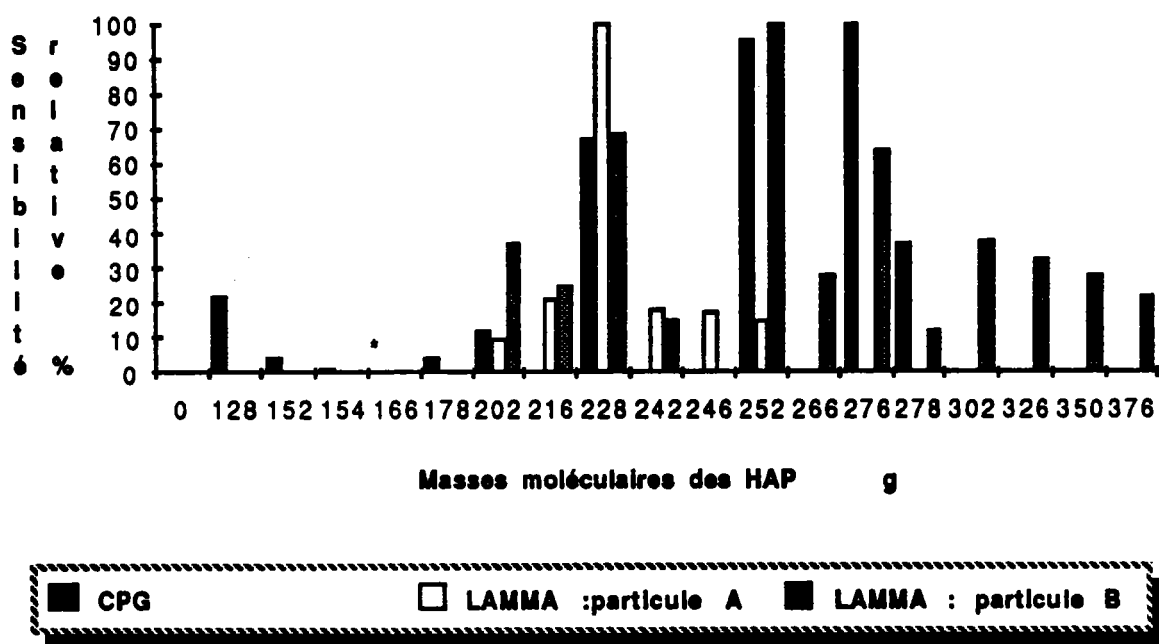
Figure 37 : Caractérisation particulière en ions positifs

Figure 38 : Différenciation de deux particules par leur empreinte spectrale en ions positifs (analyse ponctuelle organique)

La matrice carbonée semble adsorber plus fortement les HAP qui se trouvent plus abondants sur le spectre de masse. Griest, a d'ailleurs montré dans ses travaux (156, 157), que la grande surface spécifique des particules carbonées favorisait nettement leur adsorption.

La composition chimique de la matrice est de toute évidence le facteur déterminant pour les propriétés d'adsorption, de désorption et de dégradation des HAP particulières.

Nous avons comparé les résultats issus de l'analyse LAMMA pour les particules A et B avec ceux de l'analyse globale de l'extrait organique par chromatographie en phase gazeuse (figure 39)



* : détectés par GC/MS

Figure 39 : Comparaison analyse ponctuelle LAMMA / analyse globale CPG

L'analyse chromatographique révèle une distribution en HAP qui s'apparente davantage à celle de la particule B et donc ceci montre bien que les HAP se trouvent préférentiellement adsorbés sur des substrats carbonés.

Néanmoins, cette technique s'avère peu adaptée pour l'analyse des particules de l'environnement qui sont morphologiquement et chimiquement hétérogènes. En particulier en toxicologie, on recherchera plutôt des informations sur l'histogramme d'une population de particules plutôt qu'une analyse globale donnant la composition moyenne.

De toute évidence, la microsonde à impact laser apparaît être l'outil de choix pour la différenciation ponctuelle minérale et organique des microparticules.

B) Analyse de prélèvements dans l'environnement d'une cokerie

Une campagne de mesures des teneurs en HAP dans le proche environnement d'un ensemble de batteries de four à coke a été réalisée.

Ces travaux visent à examiner le comportement des HAP dans l'atmosphère et plus particulièrement à suivre les transformations physico-chimiques possibles de ces composés durant leur transfert atmosphérique (dégradation, adsorption/désorption). Nous avons aussi recherché à avoir d'autres types d'informations comme par exemple :

- la source d'émission responsable de cette pollution,
- la nature du support particulaire véhiculant les HAP lors de leur séjour dans l'atmosphère,
- le contenu en contaminants toxiques à l'état de trace.

L'étendue des pertes pour les HAP présents dans les poussières en suspension dans l'air, lors du transport de la source d'émission vers l'emplacement du site de prélèvement, dépend de plusieurs paramètres :

- de la tension de vapeur du composé,
- de la distance parcourue,
- de l'ensoleillement
- de la température de l'air, de l'humidité, de la vitesse du vent,
- de la taille et de la composition chimique des particules.

Des prélèvements séquentiels de poussières en suspension, d'une durée variable de 9 h ont été effectués en 2 points A et B situés à proximité des batteries comme le montre la figure 40.

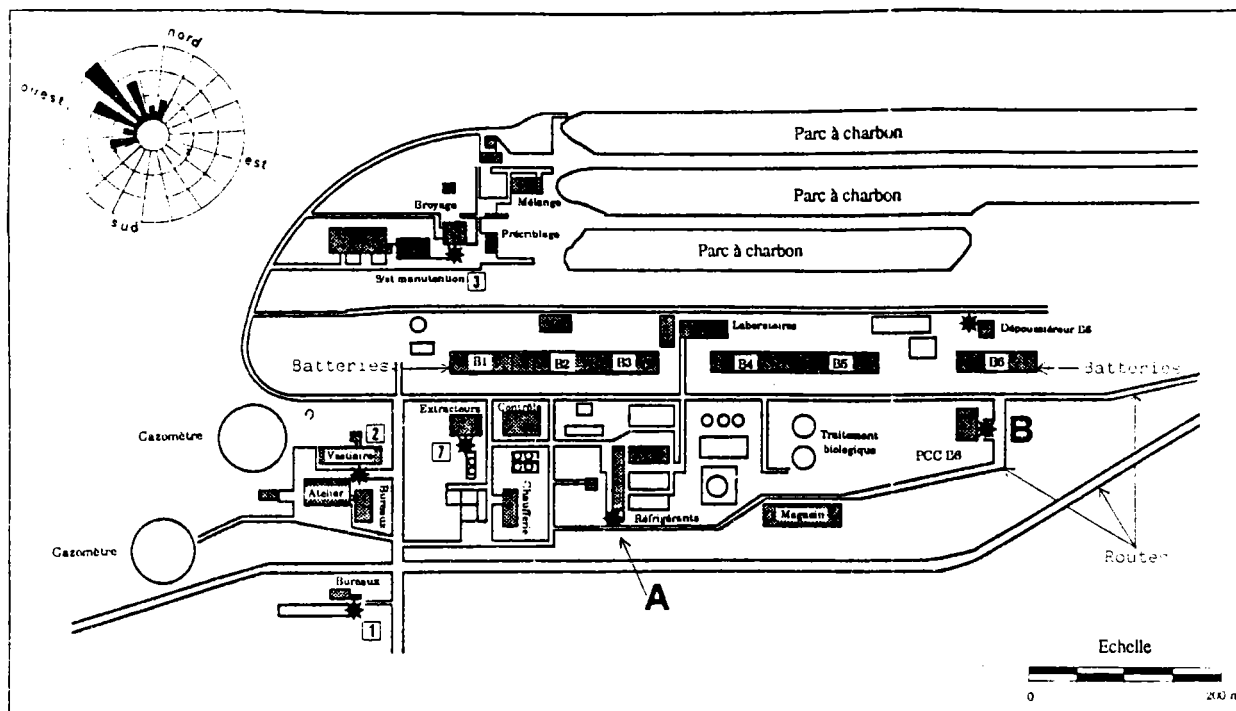


Figure 40 : Position des points de prélèvement dans l'environnement de la cokerie

Etant données les plus faibles teneurs en poussières rencontrées dans l'environnement, les prélèvements ont été réalisés à l'aide de capteurs PPA 60 qui permettent de récupérer suffisamment de matière pour les analyses ultérieures. La coupure granulométrique de cet appareil étant de $30\ \mu\text{m}$, la taille des particules mesurées se trouvait être beaucoup plus dispersée que lors de nos précédentes mesures par fractionnement granulométrique.

Un examen au microscope optique situait les particules entre 5 et $15\ \mu\text{m}$. Le déplacement de la distribution de la taille des poussières vers les plus grandes granulométries peut être expliqué par un mécanisme de croissance de l'aérosol lié à l'agglutination de particules plus fines pendant le transport atmosphérique. Cette remarque est particulièrement

importante lorsque l'on s'intéresse à l'aspect toxicologique des particules échantillonnées.

La figure 40 fournit aussi la rose des vents observés pendant la période de mesure, montrant que la direction du vent était de secteur nord à nord-ouest, et sa vitesse moyenne est égale à 8 m/s. Compte-tenu de ces conditions météorologiques, les teneurs en HAP déterminées par CPG (tableau 3) indiquent clairement que les deux zones de mesures se trouvent sous l'impact des émissions de l'ensemble des batteries de four à coke.

		Concentration des HAP en ppm points de prélèvements	
Masses	Composés	A	B
1 2 8	Naphtalène	13	10
1 5 4	Acénaphtylène	5	0
1 6 6	Fluorène	10	10
1 7 8	Phénanthrène	108	150
	Anthracène	39	30
2 0 2	Pyrène	368	515
	Fluoranthène	405	545
2 2 8	Benzo(a)anthracène	771	750
	Chrysène	989	1190
2 5 2	Benzo(a)pyrène	1384	1460
	Benzo(b+j)fluoranthène	1187	1600
	Benzo(k)fluoranthène	597	635
2 7 6	Benzo(g,h,i)pérylène	1932	1815
	Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	1995	800
2 7 8	Dibenzo(a,h)anthracène	132	135

Tableau 3 : Teneurs en HAP sur les points de prélèvements A et B

Pour les trois paires d'isomères : anthracène/phénanthrène, pyrène/fluoranthène, benzo(a)anthracène/chrysène, les valeurs de concentration plus faibles enregistrées à chaque fois pour les premiers nommés ne sont pas surprenantes, si l'on sait que ceux-ci sont connus comme étant les plus réactifs (158, 159). Lors du transport atmosphérique à partir de la source d'émission jusqu'au point de prélèvement, les HAP sont exposés aux transformations chimiques (O_3 , NO_2) et photochimiques (rayonnement UV). Les pertes seront plus importantes pour les composés les plus réactifs et les plus photosensibles.

On remarque aussi que les concentrations déterminées par CPG sont plus importantes pour les HAP lourds.

Les spectres LAMMA de ces échantillons montrent également une distribution des HAP vers les masses élevées (figure 41).

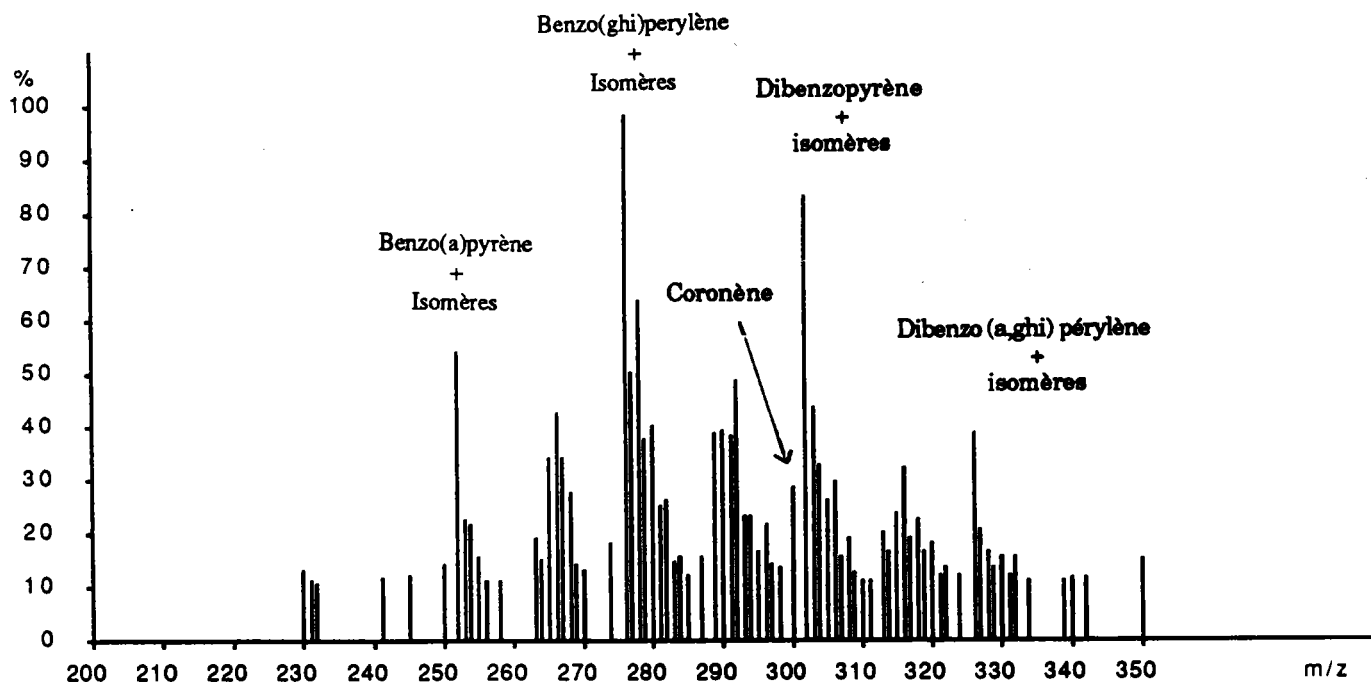


Figure 41 : Spectre de désorption en ions positifs de particules prélevées au point A

Les HAP majoritaires trouvés dans l'environnement sont ceux correspondant aux masses moléculaires suivantes :

$m = 252$: BeP, BaP, Pérylène,

$m = 276$: Indénopyrène, Anthanthrène, Benzo(ghi)pérylène,

$m = 302$: Dibenzopyrène.

On peut constater une nouvelle fois que la désorption laser est plus performante que le protocole d'analyse classique après extraction en ce qui concerne les composés de hautes masses moléculaires. Cette technique d'analyse directe par désorption / ionisation s'avère tout à fait prometteuse pour la détection des composés de masse supérieure à 300.

Etant donnée leur tension de vapeur relativement élevée, les HAP légers (jusqu'au chrysène), peuvent subir des pertes importantes par volatilisation lors du transfert atmosphérique. Cet effet de désorption des HAP de la matrice aérosol pourrait alors entraîner une totale redistribution de la phase gazeuse et de la phase particulaire. L'étendue de ces transformations chimiques n'a pas été déterminée.

A noter que pour tous les échantillons étudiés, les HAP n'ont pu être détectés que sur des substrats carbonés.

La présence du plomb, comme élément contaminant, a également été mise en évidence sur les deux sites de prélèvements (figure 42). La proximité de plusieurs routes avec un trafic automobile régulier explique très certainement cette détection. Le coronène ($m/z = 300$) caractéristique d'une pollution automobile apparaît également sur le spectre de désorption des HAP (figure 41).

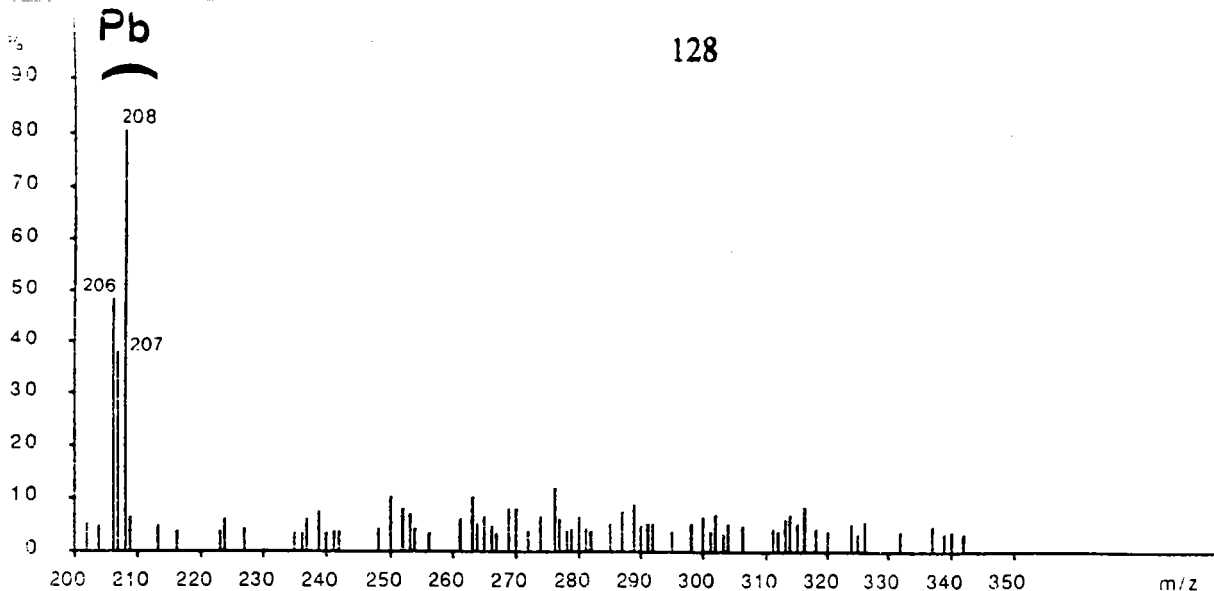


Figure 42 : Détection du Plomb en ions positifs par spectrométrie LAMMA

Les premiers essais de chromatographie n'ont toutefois pas permis d'identifier d'éventuels dérivés des HAP (nitro-HAP ou autres) dans le proche environnement de la cokerie. Une des hypothèses pouvant être avancée pour expliquer ce phénomène est que ces composés, qui résultent de réactions entre les HAP adsorbés avec diverses espèces gazeuses réactives (oxyde d'azote, oxyde de soufre, ozone,...) n'ont pas eu le temps de se former entre l'instant où les HAP ont été émis et celui où ils ont été prélevés.

Une autre hypothèse proposée pour rendre compte de cette absence remet en cause la méthodologie mise en oeuvre lors de la phase de traitement et de purification de l'échantillon. Celle-ci pouvant conduire à des pertes importantes des dérivés des HAP, qui, de ce fait ne seraient plus détectés.

Il apparaît pour l'instant, encore prématuré d'affirmer l'absence totale de cette classe de composés. L'analyse in situ (directe) des particules par microsonde laser sera mise à profit dans le chapitre 2, pour vérifier ces différentes hypothèses.

C) Etude de la formation des HAP par pyrolyse d'une masse de bouchage

L'origine de la pollution organique dans les halles de hauts fourneaux est due à l'utilisation de masses de bouchage. Le rôle de ce matériau est d'obturer le trou de coulée pendant l'élaboration de la fonte.

Nous avons donc appliqué notre méthodologie pour l'analyse de quelques échantillons de masse de bouchage, afin de mieux apprécier la nature de ces nuisances. Les essais étaient généralement effectués avant que les masses ne soient utilisées dans les différents processus sidérurgiques, et celles-ci pouvaient être retirées si les concentrations en HAP dépassaient les valeurs limites admissibles.

1) Analyse par CPG

Après pesée d'une quantité donnée de masse de bouchage (de l'ordre de 1 g), les différentes étapes du protocole analytique précédemment décrites (Cf. méthodologies expérimentales), étaient mises en oeuvre avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Le tableau 4 donne les teneurs des différents HAP rencontrés pour une masse donnée.

Les résultats mettent en évidence des concentrations relativement faibles en HAP, de l'ordre de 0,2 mg/g dans le produit brut. Certaines masses de bouchage présentaient des teneurs beaucoup plus élevées en HAP (jusqu'à 1 mg/g de b(a)p)

Activité carcinogène	HAP	Concentrations mg/g
Forte	Benzo(a)pyrène Dibenzo(a,h)anthracène	0,2 0,043
Moyenne	Benzo(b+j)fluoranthène	0,202
Faible	Benzo(k)fluoranthène Benzo(a)anthracène Chrysène Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,081 0,118 0,132 0,255
Nulle	Pyrène Benzo(ghi)pérylène Fluorène Phénanthrène Anthracène Fluoranthène Naphtalène Acénaphtylène Acénaphène	0,126 0,326 0,013 0,009 0,024 0,153 - 0,004 0,046

Tableau 4 : Concentrations en HAP (mg/g) dans une masse de bouchage utilisée ou non dans un haut fourneau

2) Analyse par LAMMA

Parallèlement, quelques milligrammes de masses de bouchage étaient récupérés à partir du matériau brut puis déposés sur la grille support du porte échantillon de la microsonde LAMMA.

Des impacts lasers uniques ou plusieurs impacts successifs permettaient alors d'obtenir des spectres individuels ou des spectres moyennés, en ions positifs, avec $\lambda = 225,7$ nm et une énergie $E = 1$ μ J.

La figure 43 fournit un exemple type de spectre obtenu lors de l'étude d'un échantillon de masse de bouchage.

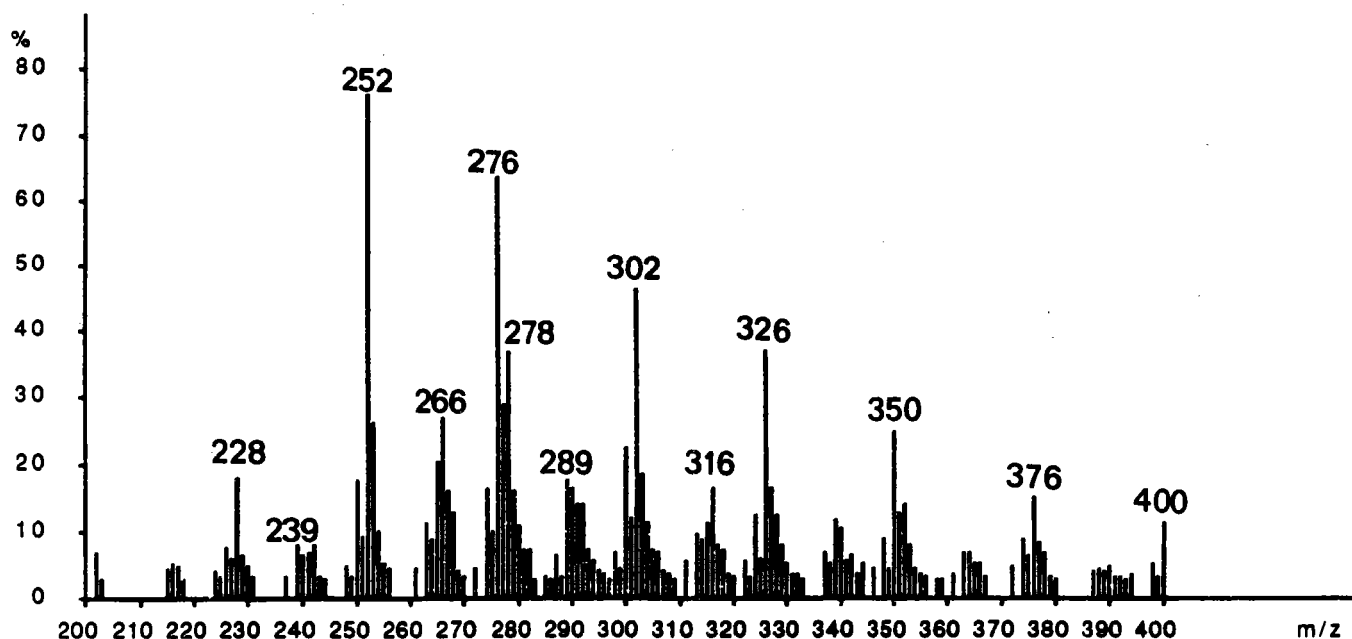


Figure 43 : Distribution en HAP dans la masse de bouchage

A l'inverse du faible profil de concentration des HAP déterminé par CPG avec un détecteur FID, l'analyse par microsonde laser laisse apparaître une très large distribution de ces mêmes composés avec des HAP encore plus lourds et en proportion majoritaire ($m/z = 252, 276, 302, 326$).

Nous avons essayé de comprendre la divergence de ces résultats et voilà ce que nous pouvons dire :

La masse de bouchage est constituée en partie de matériaux hautement carbonés (coke, graphite), de réfractaires, et de résines (phénolique, époxyde) et peut contenir initialement, à température ambiante, des HAP.

Pendant l'élaboration de la fonte dans un haut fourneau, cette masse va être soumise à de nombreux cycles de température allant de la température ambiante jusqu'à des températures très élevées (coulée de la fonte).

Les températures mises en jeu au cours d'un cycle permettent non seulement la distillation et le passage dans l'atmosphère des HAP préexistants dans la masse, mais aussi, dans certaines conditions bien précises, la formation de ces HAP par pyrolyse d'une partie du reste de la matière organique composant le liant.

Il apparaît alors clair que l'analyse "à froid" de ces masses, réalisée par chromatographie, ne représente pas ce qui se passe réellement lors de la mise en place à chaud, puisque celles-ci subissent des modifications physiques importantes. En effet, une masse ne contenant que très peu d'HAP à température ambiante peut très bien en émettre de fortes quantités par pyrolyse à chaud des produits liants.

De la même façon, l'analyse par microsonde LAMMA peut induire la formation d'autres HAP, en plus de ceux déjà présents, par pyrolyse laser des produits organiques de base, à très haute température. On pourrait alors surestimer la concentration en HAP réellement émise dans l'atmosphère.

Au vu de ces explications, il semble donc difficile d'atteindre le niveau de pollution réel de l'environnement, ce dernier pouvant très bien se situer entre les deux valeurs extrêmes définies par nos essais de laboratoire.

3) Analyse par pyrolyse- GC- MS

Dans ce contexte, nous avons trouvé particulièrement intéressant d'effectuer quelques essais en laboratoire par Pyrolyse-GC- MS. Le principe de cette technique est le couplage d'un four à pyrolyse avec un GC-MS classique.

Nous avons essayé, en faisant varier la température de pyrolyse ($T = 300, 500, 800$ et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), d'une part de simuler les différentes températures mises en jeu lors des cycles de coulée, d'autre part, de suivre la formation des HAP par pyrolyse. Ce dernier point visait à mieux comprendre les mécanismes d'ionisation par pyrolyse laser.

Une petite quantité (environ $0,5\text{ g}$) de masse de bouchage a été portée dans un réacteur, aux différentes température mentionnées précédemment, en présence ou en absence d'air.

L'analyse des produits dégagés a permis d'identifier les composés suivants : O-xylène, triméthylbenzène, tert butyl benzène, P-crésol, xylénol..., plus des quantités de quelques HAP ($m = 128, 142, 152, 178, 202, 216, 228, 252$). Un exemple de chromatogramme avec le spectre de masse correspondant est donné sur la figure 44.

Malheureusement, les conditions chromatographiques n'ont pu, pour des questions de temps, être suffisamment optimisées. Ces résultats préliminaires nous donnent quelques informations sur la nature des HAP en présence, mais il n'a pas été possible, pour l'instant, de suivre de façon précise, la formation des HAP par pyrolyse.

Du reste, cette technique souffre apparemment des mêmes limitations que la chromatographie, à savoir, de faibles rendements de détection pour les composés de hautes masses moléculaires.

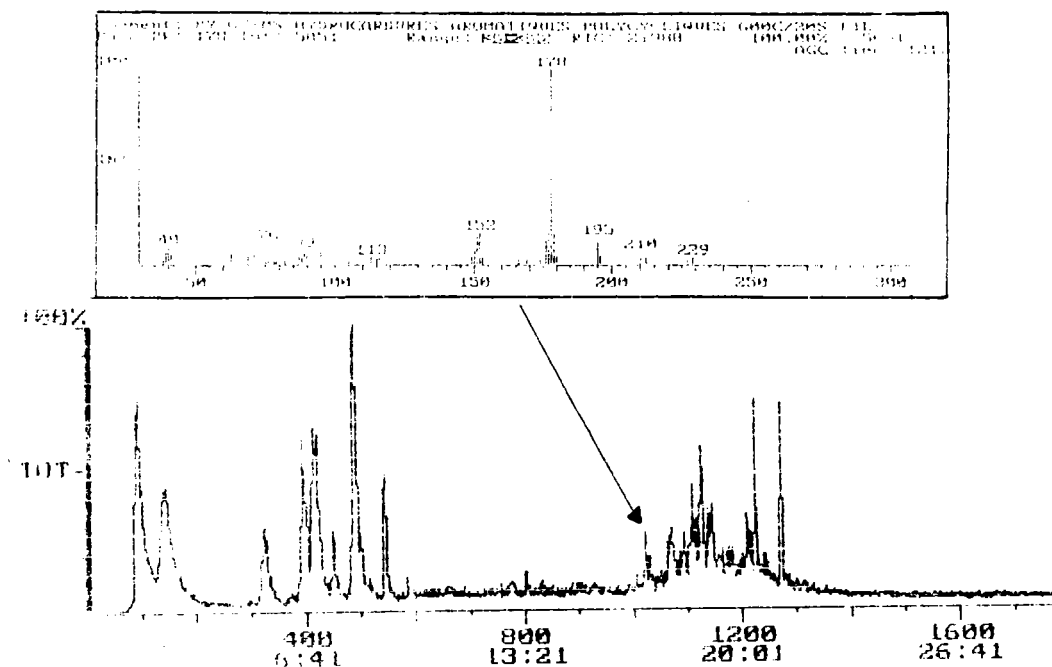


Figure 44 : Exemple de chromatogramme obtenu par Pyrolyse / GC-MS

Pour ce type d'étude, l'idéal serait un couplage pyrolyse- spectrométrie de masse qui permettrait d'analyser directement les produits issus du four à pyrolyse dans le spectromètre de masse et de s'affranchir ainsi, des problèmes liés à la chromatographie. Binder a détecté par spectrométrie de masse avec un système d'introduction directe de l'échantillon, des HAP de 8 à 11 noyaux aromatiques dans de la suie (160).

Pour notre part, pour répondre à ce problème particulier, nous avons jugé très intéressant d'étudier des particules prélevées à proximité des différents sites où étaient utilisées les masses de bouchage, et de comparer

l'évolution de la distribution des HAP sur les poussières par rapport à celle de la masse de bouchage.

Un des autres avantages espérés de cette recherche était de caractériser la synergie potentielle des HAP et de leurs dérivés avec les oxydes métalliques.

Une nouvelle campagne de mesures a donc été réalisée dans une halle de haut fourneau afin de vérifier l'impact de ces masses de bouchage sur la salubrité de l'atmosphère.

D) Analyse des HAP adsorbés sur des poussières d'oxydes métalliques

Nous avons étudié la qualité de l'air dans une halle de haut fourneau (processus d'élaboration de la fonte) afin de déterminer la nature exacte des nuisances (figure 45).

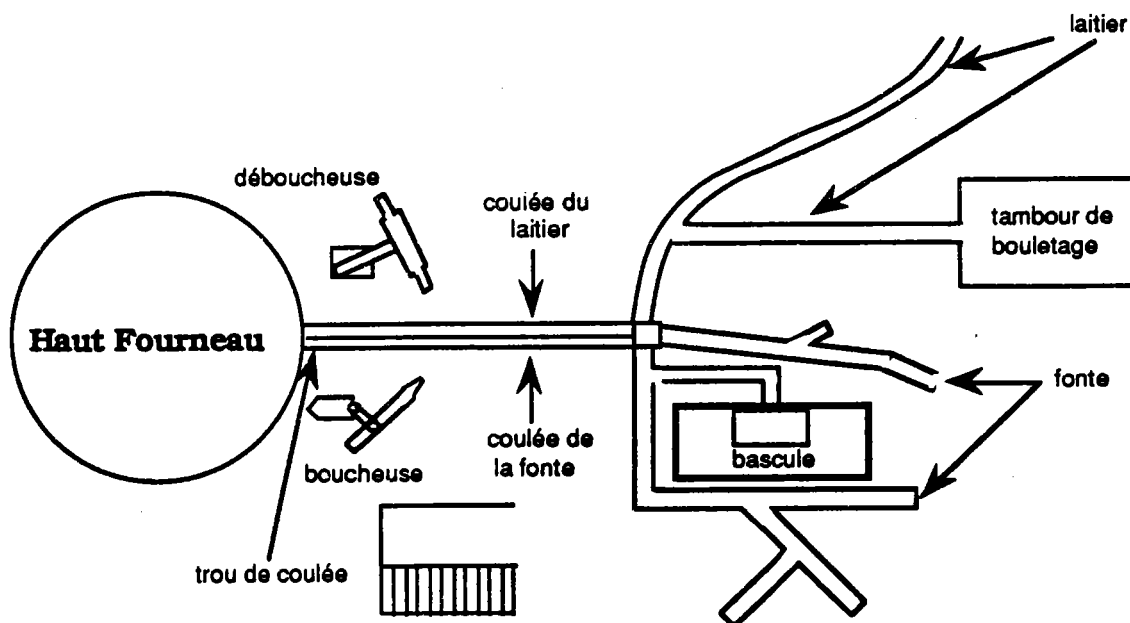


Figure 45 : Représentation schématique de la halle de haut fourneau

Des prélèvements de poussières ont été effectués à l'aide de l'impacteur en cascade Andersen. Les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $10\ \mu\text{m}$ étaient ainsi fractionnées en huit tranches granulométriques. Trois supports filtrants ont été testés : feuille d'aluminium, fibre de verre, nitrate de cellulose pour trois zones de travail faisant l'objet de surveillance :

- série A : sur le plancher tuyères, au dessus du trou de coulée,
- série B : au niveau du chargement de la boucheuse (non représentée sur la figure, mais se situant sur une plate forme au dessus de l'escalier),

- série C : à proximité du trou de coulée, côté boucheuse.

Les résultats suivants des analyses chromatographiques et par microsonde LAMMA des poussières ont montré simultanément qu'un seul site était particulièrement exposé : à proximité de la boucheuse (série C). Les HAP n'ont pu être détecté sur les deux autres sites de prélèvements.

Cette constatation confirme bien les précédentes suppositions faites sur l'origine de l'émission des composés organiques dans les halles de hauts fourneaux. Celle-ci peut s'expliquer de la manière suivante : après obturation du trou de coulée par injection de masse de bouchage au travers du canon de la boucheuse, ce dernier est retiré mais continue à distiller le reste de la masse qui s'y trouve jusqu'à complet refroidissement.

L'émission initiale des HAP induite par un processus pyrolytique en phase gazeuse de la masse de bouchage est suivie par une condensation sur des particules en suspension dans l'atmosphère qui augmente à mesure que la température diminue.

1) Analyse par GC/MS

Une multitude d'autres produits (aliphatiques) possédant des temps de rétention proches de ceux des HAP, sont apparus sur le chromatogramme rendant son exploitation relativement difficile. En particulier les chevauchements de plusieurs pics empêchent de quantifier correctement certains composés d'intérêts (figure 46)

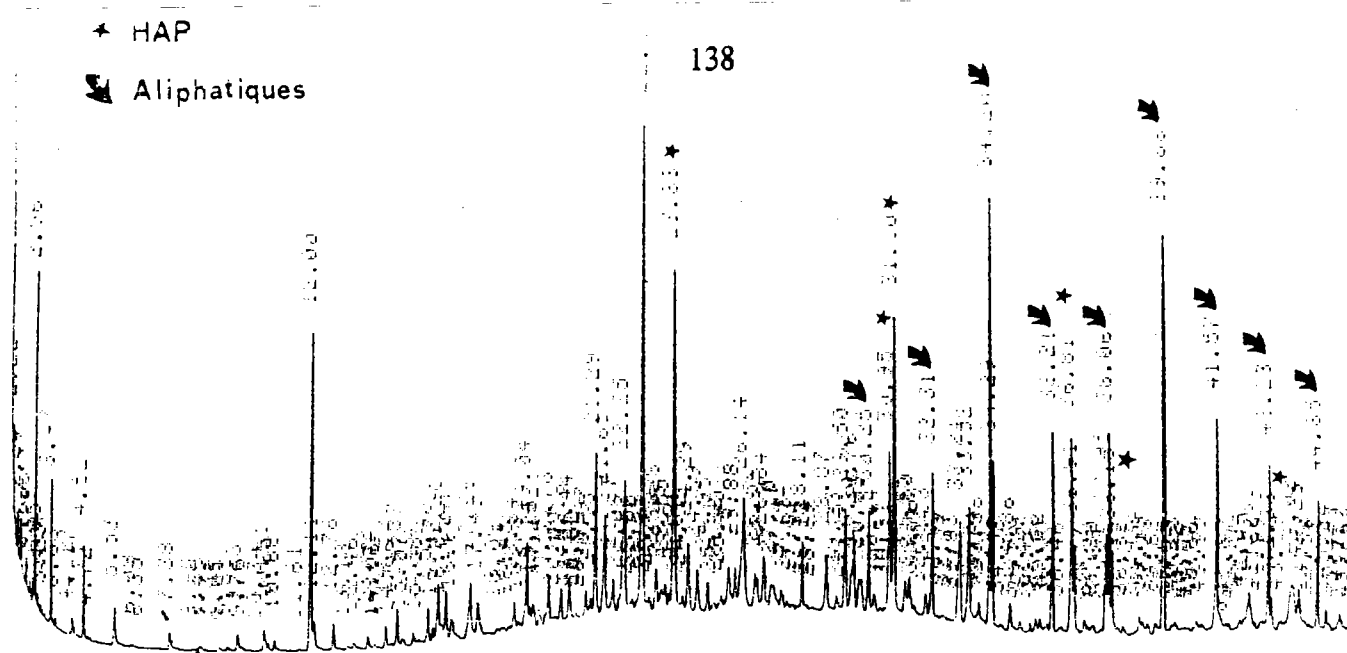


Figure 46 : Chromatogramme d'un extrait organique de poussières de haut fourneau

En GC, la non spécificité du détecteur à ionisation de flamme impose une étape préalable de séparation et de purification des différentes fractions de l'échantillon et ce, malgré le haut pouvoir de résolution des colonnes capillaires. La technique la plus couramment employée pour isoler les différentes classes de composés chimiques dans un mélange (HAP, aliphatiques, composés polaires) est la chromatographie liquide à faible résolution, sur gel de silice ou alumine activé (161).

Dans notre étude, les concentrations mesurées apparaissent si faibles qu'il semble peu envisageable d'appliquer ces mesures de rigueur avant chaque analyse, puisque celles-ci entraînent inévitablement des pertes.

Nous avons regroupé sur le tableau 5 les composés qui ont pu être identifiés et quantifiés pour la série C de l'impacteur en cascade. Les filtres 4, 5, 6, 7 correspondent respectivement aux granulométries 4.7-3.3 μm , 3.3-2.1 μm , 2.1-1.1 μm et 1.1-0.7 μm .

Les valeurs données ici correspondent à des concentrations absolues.

COMPOSES	INTENSITE Filtre 4	INTENSITE Filtre 5	INTENSITE Filtre 6	INTENSITE Filtre 7
Acénaphène	n. d. *	n. d.	n. d.	22
Acénaphthylène	n. d.	n. d.	n. d.	39,3
Fluorène	n. d.	n. d.	n. d.	27,2
Phénanthrène	14,7	9,7	20,4	114,3
Anthracène	16,7	8,1	13,8	29,7
Fluoranthène	58,8	23,8	157,2	66,4
Pyrène	62,7	31,3	110,2	163,5
Benzo(a)anthracène	11,2	19,4	50,7	n. d.
Chrysène	22,2	26,4	91	98,8
Benzo(b)fluoranthène	13,5	18,7	65,4	40,3
Benzo(k)fluoranthène	10,6	7,4	29,1	n. d.
B(a)p	5,8	n. d.	19,7	n. d.
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2,4	n. d.	9,3	n. d.
Dibenzo(a,h)pyrène	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Benzo(ghi)perylène	5,5	16,6	17,8	n. d.

Tableau 5 : Concentration en HAP dans les extraits organiques des poussières prélevées sur 4 plateaux de l'impacteur en cascade

n.d.* : non déterminé à cause des interférences

Les HAP se trouvent répartis en concentrations variables, sur des poussières de diamètres inférieurs à 5 μm , donc directement inhalables.

2) Analyse par LAMMA

Les faibles quantités de matière recueillies sur les filtres et surtout l'interpénétration des poussières dans la fibre de verre ne nous ont pas permis d'analyser tous les échantillons traités en chromatographie. Seules les tranches granulométriques 2,1-1,1 μm et 1,1-0,7 μm (correspondant aux concentrations en HAP les plus élevées sur le tableau précédent), ont

pu être analysées par microsonde laser. Il apparaît évident, au vu de cet essai, que les filtres en fibre de verre sont très peu adaptés pour ce type d'étude.

Pour obtenir une meilleure sensibilité lors d'analyses d'échantillons très faiblement concentrés, un préamplificateur peut être inséré entre le photomultiplicateur d'électrons et l'enregistreur transitoire. L'amplitude du signal est ainsi multiplié par un facteur 10.

Nous avons étudié la composition d'une particule type de haut fourneau de granulométrie 1.1- 0.7 μ m.

Un spectre de désorption laser caractéristique des HAP adsorbés sur des matrices d'oxydes métalliques (oxydes de fer) est représenté sur la figure 47. L'empreinte spectrale indique une distribution en HAP comparable à celle observée pour la masse de bouchage (figure 43).

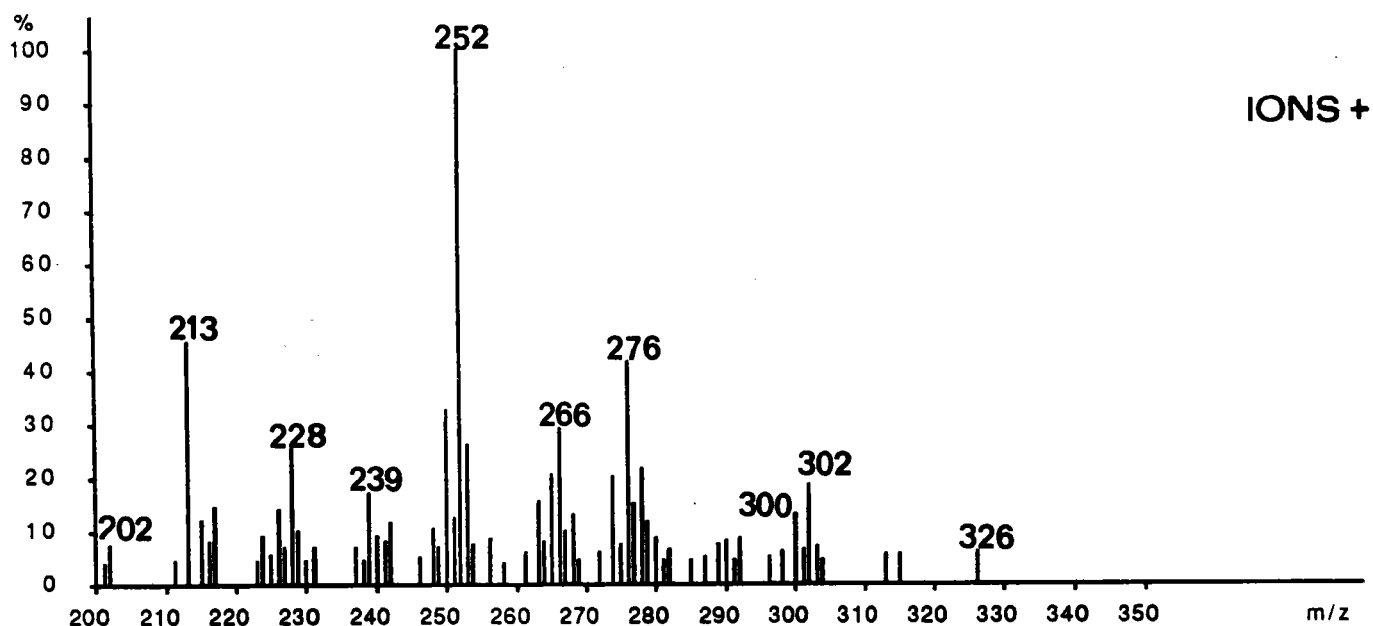


Figure 47 : Spectre LAMMA en ions positifs d'une particule d'oxyde de fer dans des conditions de désorption laser (moyenne sur 20 spectres)

On remarque aussi que les composés aliphatiques qui étaient abondants sur le chromatogramme et en interférence avec les HAP, sont absents sur le spectre de masse à ionisation laser. Cette particularité, inhérente à notre source d'ionisation a déjà été observée par d'autres auteurs (162).

Des informations élémentaires sur la composition minérale des particules sont ensuite obtenues par l'analyse des clusters (par exemple : FeO^- , FeO_2^- , FeO_3^-), en ions positifs (figure 48) et en ions négatifs (figure 49), à une énergie plus élevée ($E > 1 \mu\text{J}$)

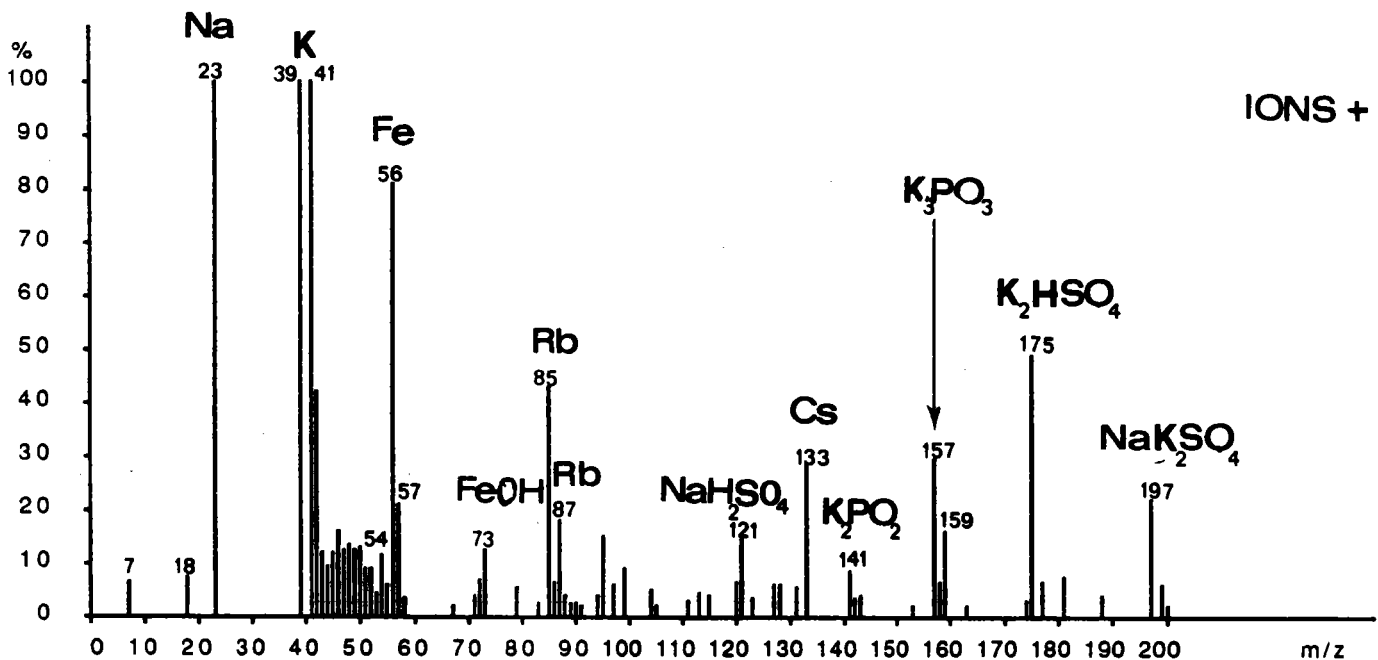


Figure 48 : Analyse LAMMA en ions positifs du support minéral

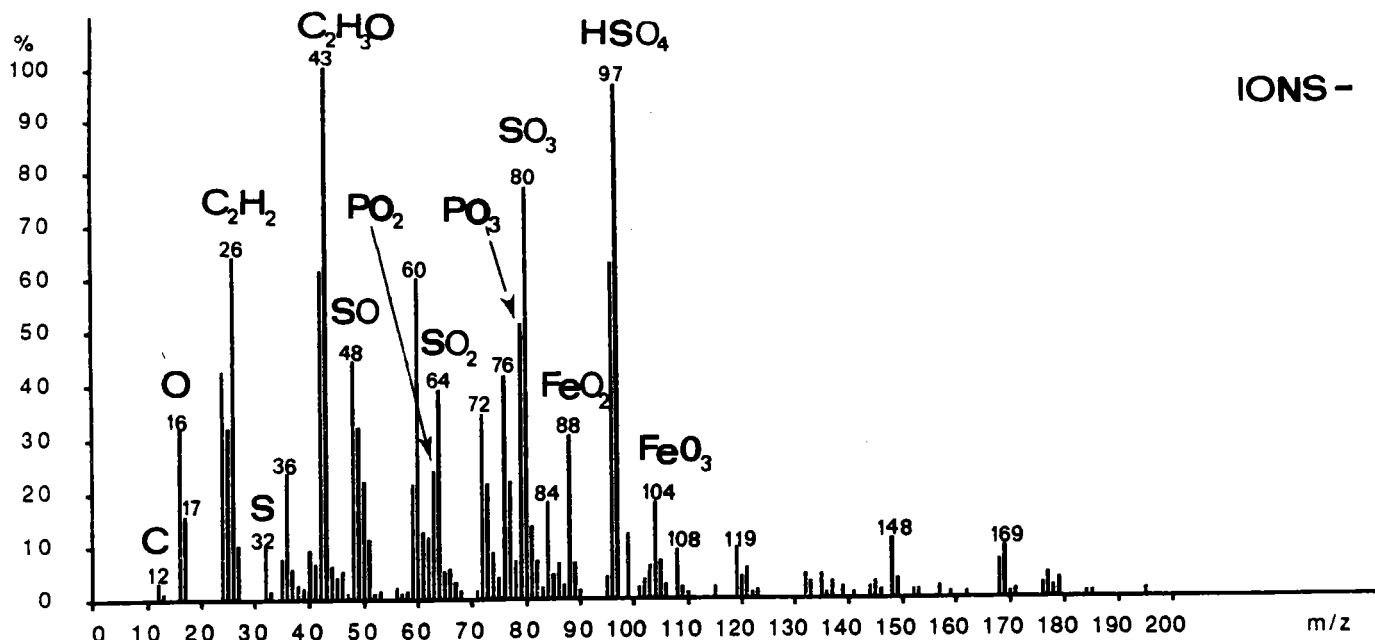


Figure 49 : Analyse LAMMA en ions négatifs du support minéral

La particule est composée en majorité d'oxydes de fer, $m/z = 54, 56, 57$ (Fe^+), $m/z = 73$ (FeOH^+) en ions positifs, et FeO^- ($m/z=72$), FeO_2^- ($m/z= 88$), FeO_3^- ($m/z =104$) en ions négatifs. Il n'est cependant pas possible, dans le cas des oxydes de fer, de faire la distinction entre les états ferreux et ferriques, parce que les mêmes empreintes spectrales sont observées. Les intensités des pics ne sont pas suffisamment reproductibles, et cela même sous des conditions instrumentales constantes.

D'autres éléments ont également été détectés :

- plusieurs alcalins : le lithium ($m/z = 6,7$), le rubidium ($m/z = 85,87$), le césium ($m/z = 133$) qui sont facilement ionisés (même à très basse énergie) au même titre que le sodium ($m/z = 23$) et le potassium ($m/z = 39,41$),

- le phosphore sous forme de fragments PO_2^- ($m/z = 63$) et PO_3^- ($m/z=79$) en ions négatifs, ou d'aggrégats ionisés K_2PO_2^+ ($m/z = 141,143$), K_2PO_3^+ ($m/z = 157,159$), en ions positifs qui indiquent probablement une couche en surface riche en phosphates.

On remarque également en ions négatifs que les pics à $m/z = 64, 80, 96$ et 97 sont intenses. Il correspondent à SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- et HSO_4^- respectivement. Cette distribution d'ions clusters est typique des sulfates, ceci est confirmé par la présence en ions positifs de $\text{NaH}_2\text{SO}_4^+$ ($m/z = 121$), K_2HSO_4^+ ($m/z = 175,177$), $\text{NaK}_2\text{SO}_4^+$ ($m/z = 197, 199$).

Les séries des clusters mises en évidence par l'analyse LAMMA en ions positifs ont été confirmées par comparaison avec l'image isotopique des ions étudiés, simulée par ordinateur (figure 50).

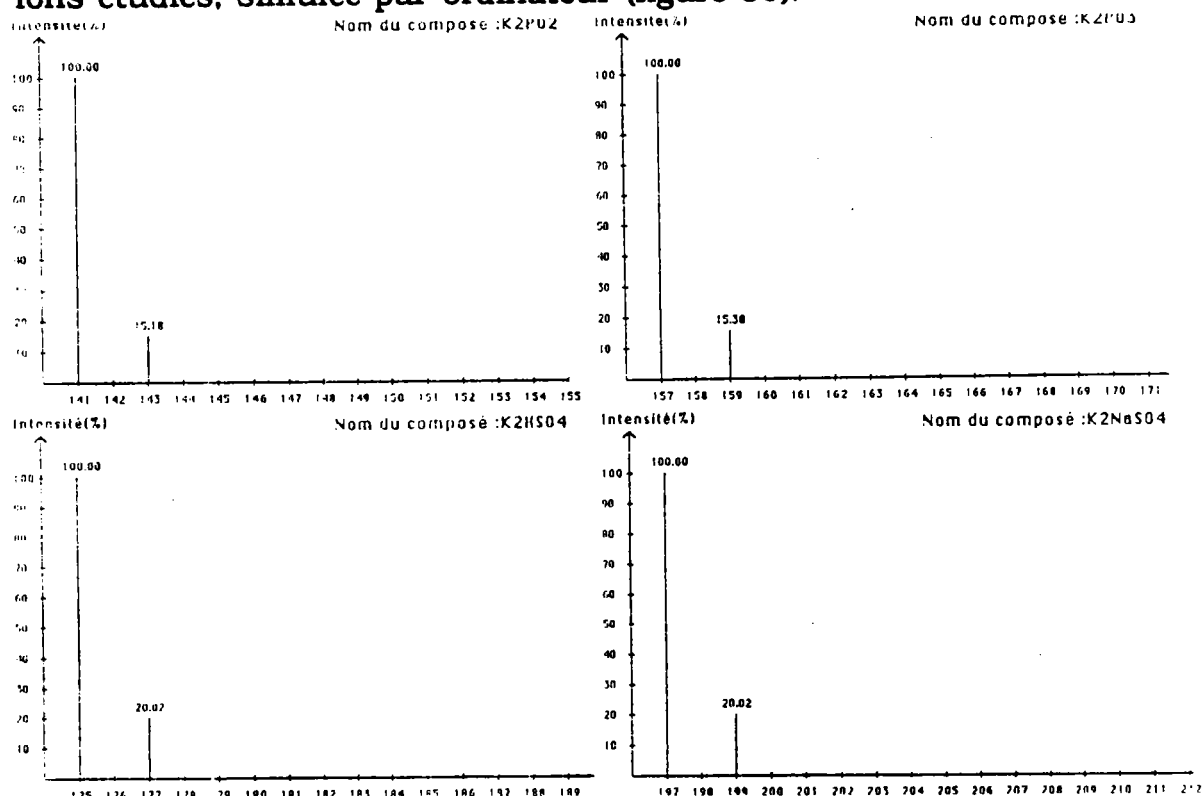


Figure 50 : Séries isotopiques déterminées par simulation sur ordinateur

Les spectres des figures 47, 48, 49 permettent d'apprécier la potentialité de la microsonde laser pour la caractérisation des particules individuelles :

- analyse qualitative et semi-quantitative pour l'identification et l'estimation à la fois de la matrice et des constituants à l'état de trace,
- moyen d'établir une empreinte spectrale des différents composés organiques adsorbés sur les particules.

Une analyse plus fine des particules a ensuite été réalisée.

Pour un lot de poussières de même granulométrie (2.1-1.1 μm), deux types de particules ayant des compositions chimiques très différentes ont pu être mis en évidence :

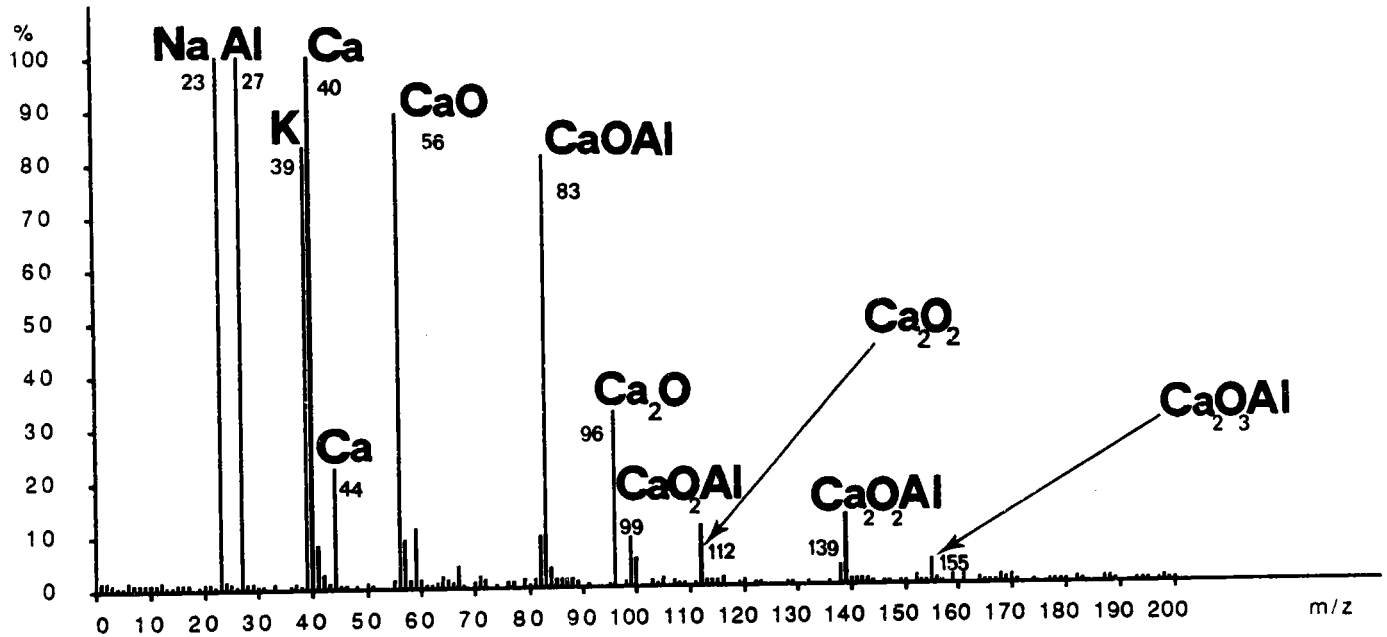
- poussières d'oxydes de calcium et d'aluminium.

Sur le spectre de la figure 51 a, les particules contiennent principalement les éléments Ca^+ ($m/z = 40, 44$) et Al^+ ($m/z = 27$). Le spectre en ions positifs est dominé par les séries $(\text{CaO})_n^+$ et $(\text{CaO})_n \text{Al}^+$. L'abondance des ions clusters montre clairement que la nature de substrat est très riche en calcium et en aluminium.

- poussières d'oxydes de fer.

Les résultats sur le spectre de la figure 51 b illustrent une composition de la matrice très riche en oxyde de fer. En effet, le fer doit nécessairement être en concentration très importante pour donner lieu à des recombinaisons du type Fe_nO_m^+ .

a



b

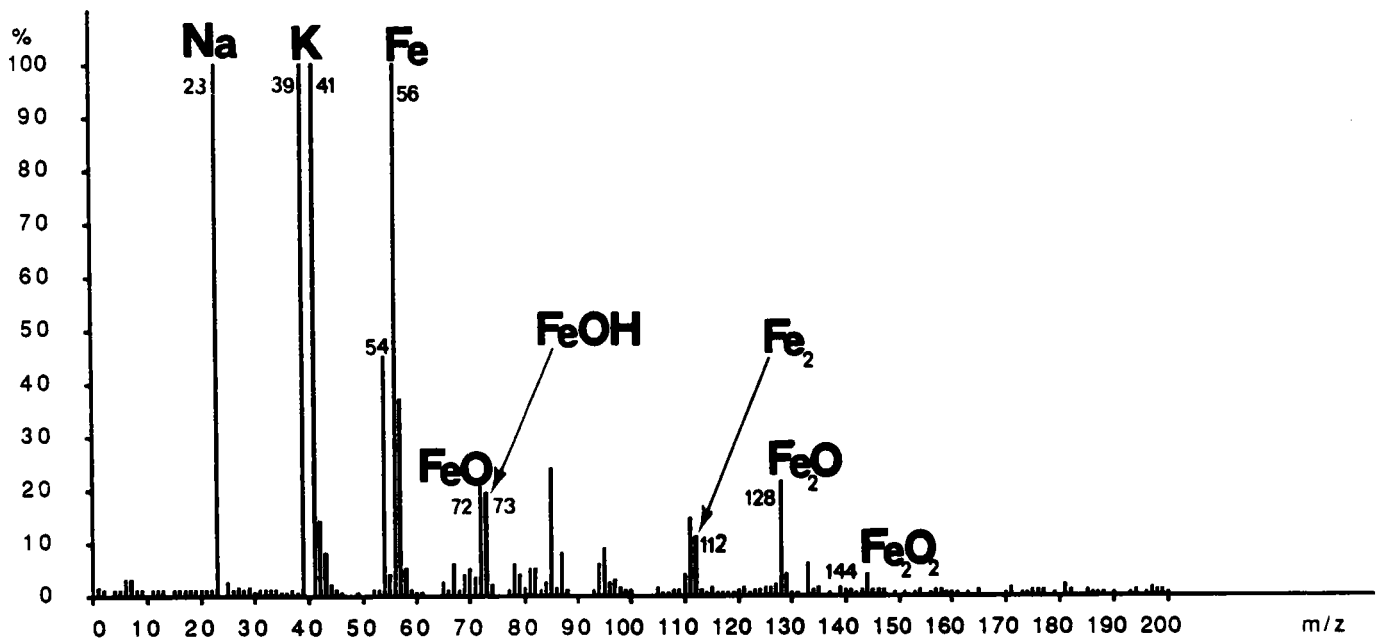


Figure 51 : a) spectre LAMMA en ions positifs d'une particule de diamètre 2,1-1,1 μm riche en calcium et en aluminium, réalisé à haute énergie.

b) spectre LAMMA en ions positifs d'une particule de diamètre 2,1-1,1 μm riche en fer, réalisé à haute énergie.

Les composés aromatiques polycycliques qui ont été détectés sur chaque type de support apparaissent sur les figures 52 a et 52 b.

Il est extrêmement intéressant de constater que la distribution en masse des HAP est beaucoup plus importante sur les poussières d'oxyde de fer (figure 52 b) par rapport à celle sur les poussières riches en calcium et en aluminium (figure 52 a).

Les HAP adsorbés sur les particules d'oxyde de fer sont principalement de masses $m/z = 252$ (benzo(a)pyrène + isomères), 276 (benzo(ghi)pérylène + isomères), 300 (coronène), 302 (dibenzopyrène + isomères), 326 (dibenzo(a,ghi)pérylène + isomères), 350 (benzo(a)coronène).

Sur les poussières riches en calcium et en aluminium, seule la masse 252 (benzo(a)pyrène + isomères) apparaît majoritairement abondante.

De telles études soulignent que les particules de l'environnement sont morphologiquement et chimiquement hétérogènes, et cela même après la séparation granulométrique.

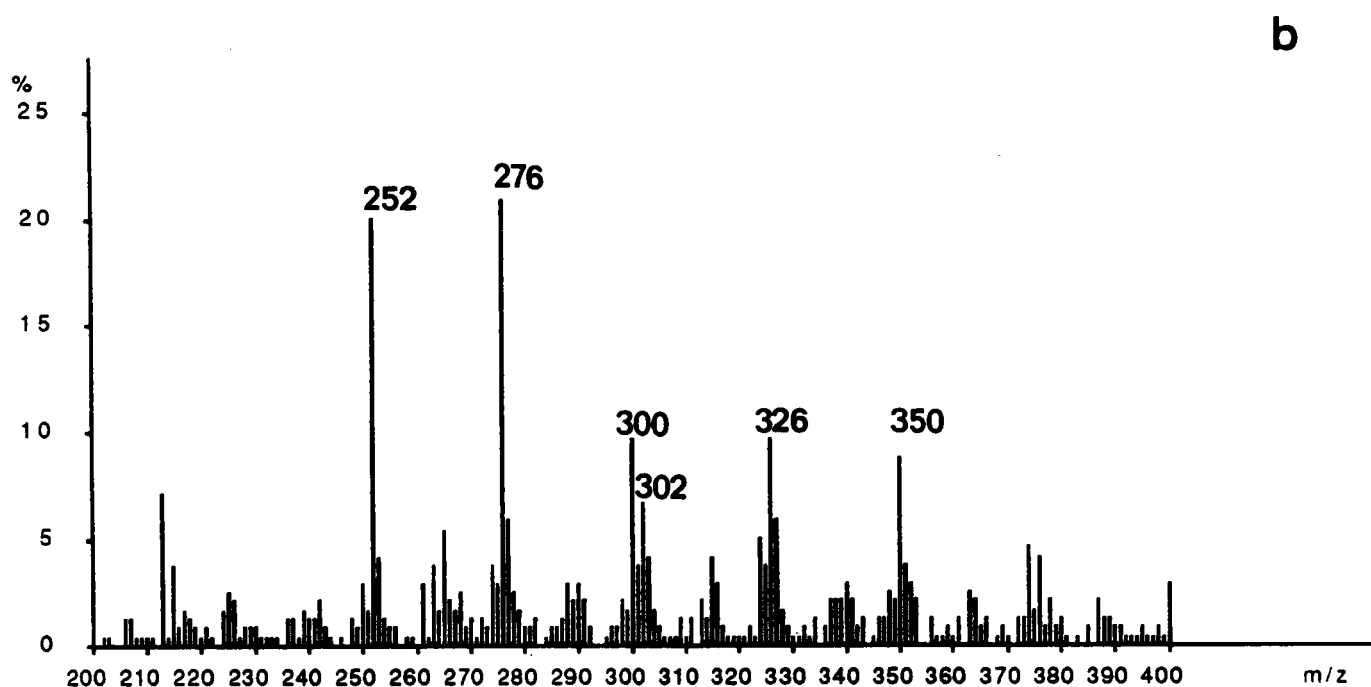
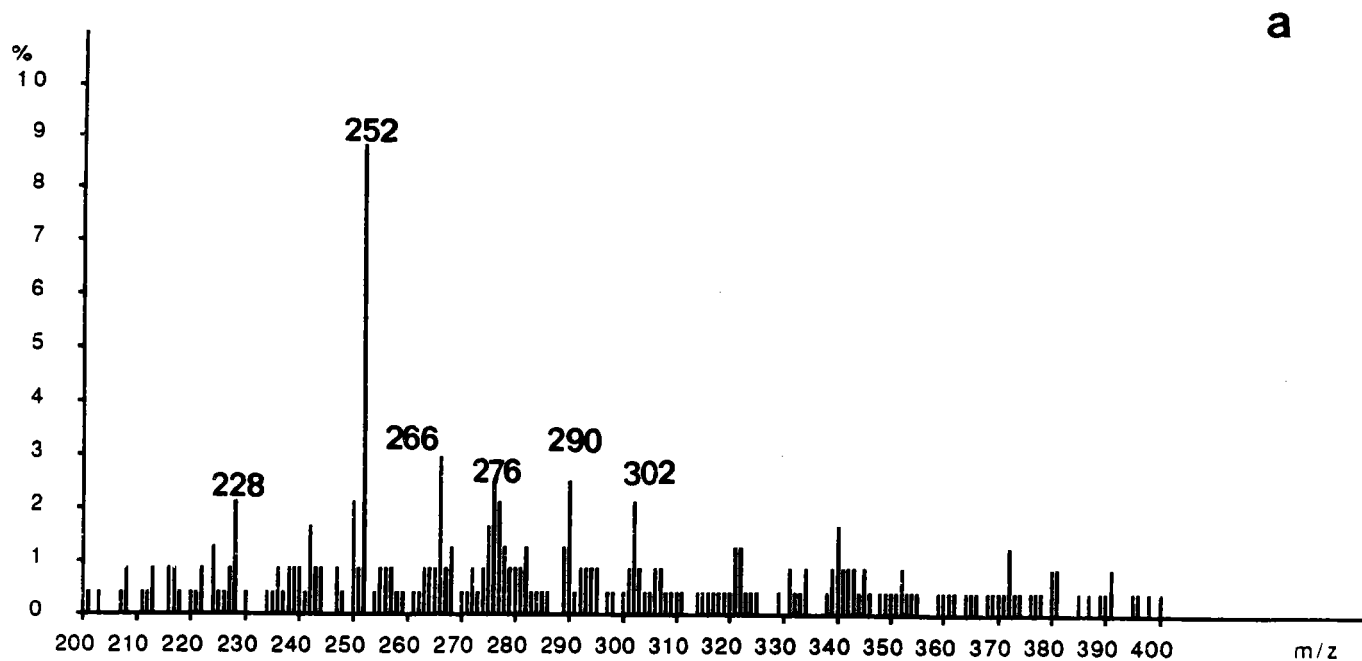


Figure 52 : a) Spectre LAMMA en ions positifs des HAP désorbés de la surface des particules riches en Ca et Al

b) Spectre LAMMA en ions positifs des HAP désorbés de la surface des particules riches en Fe

Ces résultats montrent surtout que les HAP sont préférentiellement adsorbés sur des poussières de fine granulométrie en concentration majoritaire en oxydes de fer.

Ceci peut avoir deux implications essentielles :

- au niveau biologique, il est parfaitement reconnu à partir des expériences sur les animaux, que le benzo(a)pyrène adsorbé sur l'oxyde de fer (III) constitue un système carcinogénique efficace (15),

- il a été mis en évidence que les HAP adsorbés sur un support minéral sont particulièrement réactifs et sensibles à l'oxygène de l'air et à l'ozone. Ce type de support peut avoir un rôle catalytique entraînant ainsi la dégradation des HAP et conduisant à la formation de composés dérivés (plusieurs produits d'oxydation du pyrène non mutagènes, comme les pyrenediols et pyrenediones, ont été observés sur du gel de silice) (163). Des produits secondaires, (dialdéhydes, acides dicarboxyliques) résultant de la dégradation photochimique des quinones, ont aussi été caractérisés mais leurs propriétés cancérigènes restent méconnues (164).

Remarques:

- nous avons cherché à détecter d'éventuels dérivés des HAP dans les poussières analysées, en particulier certains composés soufrés comme le dibenzothiophène. L'absence sur tous les spectres de masse en ions positifs, à haute énergie, de la série à $m/z = 45, 69, 93$ et 117 attribuée aux agrégats ionisés C_nHS^+ et typique de ces composés (165), nous permet d'affirmer que ces produits n'étaient pas présents dans les échantillons.

- pour plusieurs éléments majoritaires détectés, notamment le fer ($m/z = 54, 56, 57$) et le calcium ($m/z = 40, 44$), leurs distributions isotopiques caractéristiques permettent une interprétation non ambiguë du spectre de masse,

- l'absence de certains éléments, comme le silicium (caractéristique de la fonte) et le magnésium (caractéristique du laitier) normalement présents dans la composition des matériaux mis en oeuvre au cours des différents procédés, a été constatée. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : le fractionnement granulométrique permet de réduire la concentration en poussières sur les plateaux inférieurs (granulométries plus fines) les filtres situés sur les plateaux supérieurs (granulométries plus grosses) sont généralement les plus chargés en éléments. Il est possible que le silicium et le magnésium se trouvent présents sur les plus grosses particules, voir même sous forme de fibres. Des analyses morphologiques seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Dans notre étude, on a constaté par ailleurs, que les particules de granulométrie $2.1-1.1 \mu\text{m}$ contenaient les éléments Ca et Al qui sont inexistantes ou en très faible proportion sur les particules de plus fine granulométrie $1.1-0.7 \mu\text{m}$. Cette observation conforte l'explication précédente.

De plus, pour le silicium, le fort potentiel d'ionisation de cet élément (8.1 eV) comparé à celui du Fer (7.9 eV) , celui du calcium (6.1 eV) ou encore celui de l'aluminium (5.9 eV) peut être la raison principale de cette non détection. Dans les mécanismes d'ionisation laser, la formation des ions atomiques chargés positivement dépend en partie du potentiel d'ionisation de l'élément considéré et de l'énergie laser (166). Le silicium nécessite une densité de puissance supérieure de deux ordres de grandeur à celle du plomb pour produire Si^+ (167).

Pour l'interprétation des résultats concernant la détection des HAP sur différentes matrices minérales, il faut néanmoins garder à l'esprit que les mécanismes de désorption laser dépendent des interactions qui existent entre les molécules adsorbées et le support. Verdun et Muller ont montré (129, 168) que les substrats carbonés et l'hématite étaient les matrices de choix pour la désorption laser, puisque les seuils de détection des HAP étaient alors fortement minimisés. Des études, qui n'ont pas été effectuées dans le cadre de ce travail, seraient nécessaires afin de mieux comprendre ce phénomène.

Des travaux précisant la nature des interactions chimiques ainsi que l'évolution des composés aromatiques polycycliques (dégradation, oxydation) sur ce type de support doivent également être réalisés.

CHAPITRE 2 : ETUDE ET CARACTERISATION DES NITRO-HAP

1) INTRODUCTION

Dans l'environnement, les HAP sont pour la plupart soumis à des transformations complexes faisant intervenir des interactions physiques (adsorption/désorption), chimiques (polluants gazeux) ou photochimiques (oxygène singulet) conduisant à la formation de dérivés oxygénés ou nitrés.

Ces dernières années, l'attention s'est portée sur les dérivés nitrés des HAP, produits de réaction des HAP avec les oxydants de l'air (ou produits par des artefacts lors du prélèvement), en raison du haut pouvoir cancérigène de certains d'entre eux.

L'approche méthodologique s'avère difficile pour plusieurs raisons :

- les méthodes analytiques classiques nécessaires à l'identification et au dosage de ces composés sont souvent sophistiquées, elles nécessitent pratiquement toujours la mise en place d'un mode de préparation de l'échantillon, généralement une opération assez longue,

- les quantités de nitro-HAP présents dans l'air ambiant sont nettement inférieures à celles des HAP et les techniques généralement utilisées ne sont pas suffisamment sensibles pour espérer doser ces composés autrement qu'à l'émission ou en site très pollué.

- le manque de composés de référence (en particulier, les nitro-HAP de hautes masses moléculaires) est un réel handicap pour la plupart des

techniques analytiques usuelles. Les produits même s'ils sont détectés, ne pourront pas être identifiés.

Pourtant, d'un point de vue hygiène du travail, il y a au moins deux raisons pour lesquelles les nitro-HAP retiennent une grande attention :

- ces composés, lorsqu'il sont adsorbés sur des supports solides, peuvent même à de très faibles concentrations dans l'air, devenir localement fortement concentrés, quand des particules aérosols s'agglomèrent entre elles, lors de leur séjour dans l'atmosphère,
- tous les dérivés aromatiques nitrés peuvent être facilement dégradés en d'autres composés qui sont connus pour être carcinogènes ou supposés l'être.

Dans ces conditions, une part importante des travaux est consacrée à l'étude des réactions de transformation des HAP par NO_2 selon un protocole expérimental de nitration réalisé en laboratoire, l'objectif étant de simuler les réactions de nitration des HAP pouvant se produire dans l'atmosphère ou par des artéfacts lors du prélèvement.

Nous mettons à profit les potentialités de l'ionisation laser (microsondes LAMMA et FTMS) pour suivre in situ, les dégradations hétérogènes des HAP sur différents supports d'adsorption, en atmosphère contrôlée en NO_2 , et pour la caractérisation des nitro-HAP. L'identification des nouveaux produits formés est également contrôlée après extraction, par chromatographie en phase gazeuse.

La désorption des nitro-HAP directement sur particules, avec en particulier la détection de l'ion $(M+O-H)^-$ formé en phase gazeuse, constitue une nouvelle approche pour le dosage de ces composés présents en faible concentration, dans les empoussiérages complexes de l'environnement.

2) CARACTERISATION DES HAP ET DE LEURS DERIVES NITRES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A IONISATION LASER

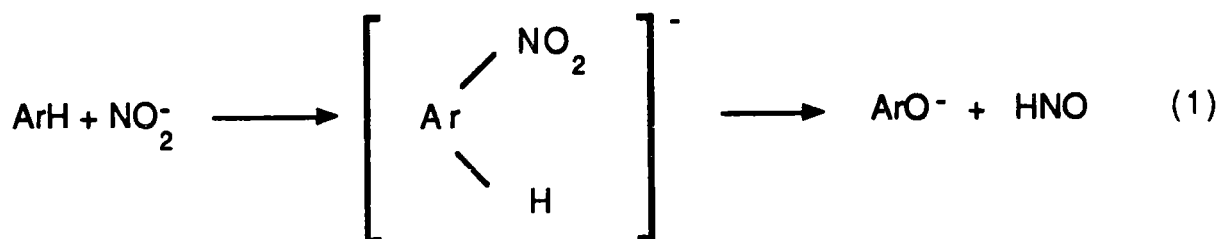
A) Etude des réactions ions- molécules en ions négatifs

Un nouvel aspect de la spectrométrie de masse à ionisation laser a été développé par Hercules et Coll. (169, 170). Ils ont montré que l'on pouvait caractériser les composés aromatiques polycycliques par détection d'un ion spécifique en ions négatifs.

Lorsque des HAP sont mélangés avec des composés nitrés (sel de nitrate de sodium) agissant comme source d'ions réactifs, un anion moléculaire $(M+O-H)^-$ (où M est la masse moléculaire de l'HAP considéré) est formé par une réaction ion-molécule dans le microplasma entre NO_2^- et un HAP, lors de l'irradiation laser. Celle-ci se produit dans une région adjacente à celle où a lieu l'interaction laser-matière, à très haute pression, favorisant les réactions dans la phase gazeuse.

Les auteurs ont qualifié ce type de réaction d'ionisation chimique à l'état solide.

Plusieurs possibilités mécanistiques ont été proposées pour expliquer cette réaction ion-molécule. Selon le type de mécanisme impliqué, on pourra avoir l'attaque des espèces $O^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$ ou/et $NO_2^{\cdot-}$ sur le noyau aromatique, conduisant à un intermédiaire puis à la formation de l'ion phénate.



L'ionisation du nitrate de sodium conduit également à la formation de $O^{\cdot-}$ et $O_2^{\cdot-}$ (figure 53), qui pourront à leur tour réagir avec la molécule neutre d'HAP, favorisant ainsi la formation de $(M+O-H)^{\cdot-}$ selon les réactions 2 et 3.

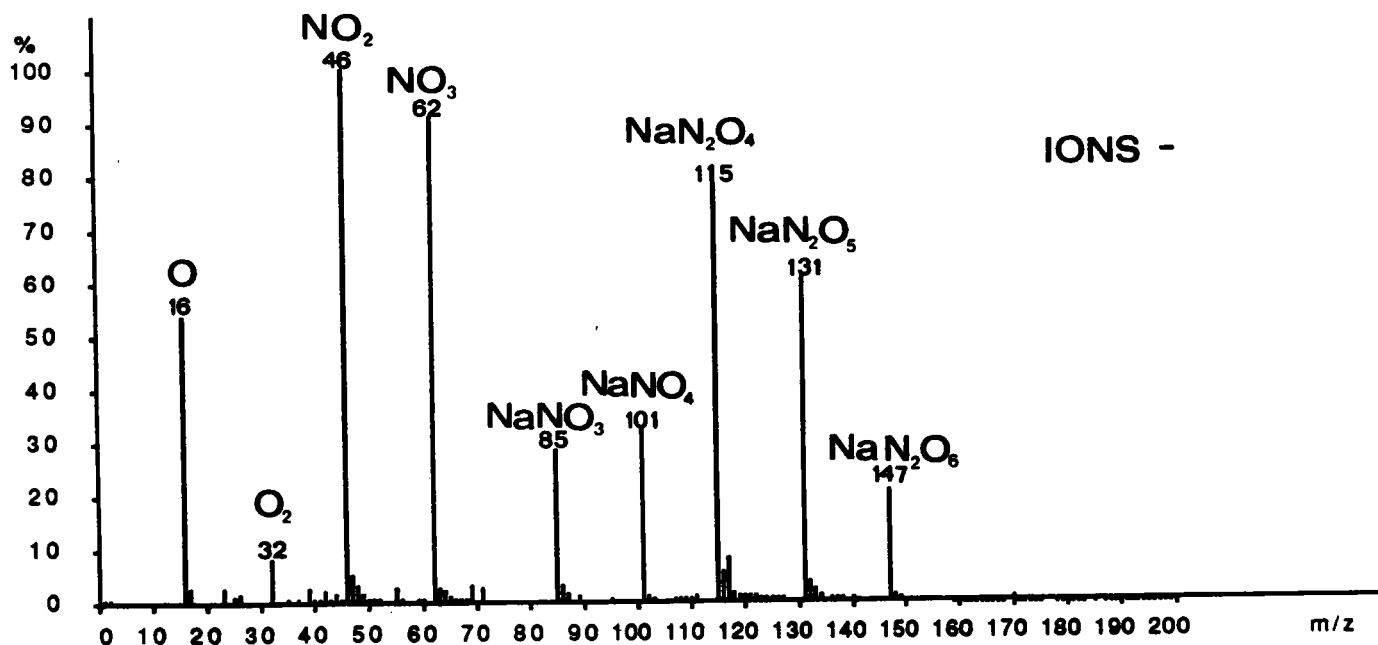
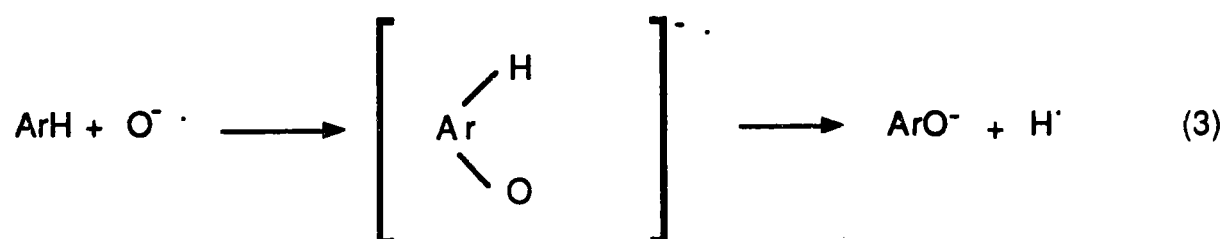
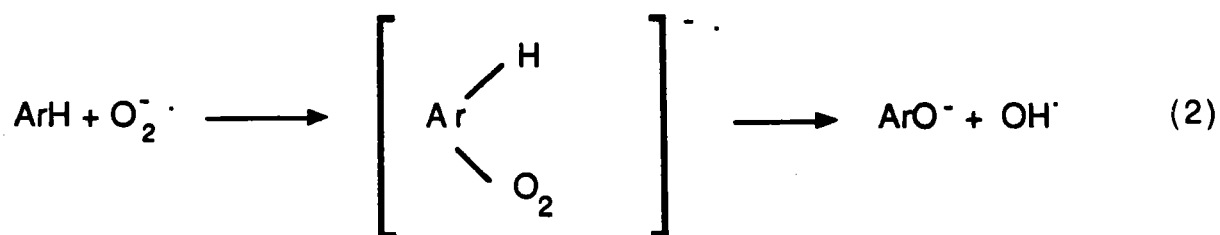


Figure 53 : Spectre en ions négatifs du nitrate de sodium



D'autres substances réactives ajoutées aux HAP donnent des résultats similaires : il s'agit du 1,3,5 trinitrobenzène et du peroxyde de sodium ($\text{Na}_2 \text{O}_2$). Pour ce dernier réactif, il est évident que la formation de l'ion $(\text{M}+\text{O}-\text{H})^-$ ne pourra se faire que par la réaction (2) ou (3).

Les auteurs ont noté que l'intensité de l'ion $(\text{M}+\text{O}-\text{H})^-$ était plus élevée lorsque NaNO_3 était utilisé comme réactif et, par contre, était plus faible avec Na_2O_2 . Pour le nitrate de sodium, la détection des ions O^- , O_2^- et NO_2^- sur le spectre de masse peut signifier que les trois mécanismes contribuent simultanément à produire cet anion.

Nous avons voulu vérifier la faisabilité de ce mécanisme pour la microsonde LAMMA avec les paramètres instrumentaux suivants :

$$\lambda = 225.7 \text{ nm et } E = 0,6 \mu\text{J}.$$

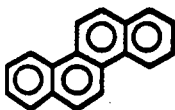
Nous avons préparé les échantillons selon le protocole expérimental décrit par Hercules. 0,1 g d'un mélange de six HAP (Pyrène, Chrysène, Benzo(a)pyrène, Benzo(g,h,i)perylène, Dibenzanthracène, coronène) en proportions équivalentes est dissout dans 10ml de toluène. 0.1% d'une solution de nitrate de sodium de concentration identique est ajouté au mélange méthanol/ H₂O (1:1 v/v). Cette nouvelle solution est alors évaporée sur les HAP préalablement déposés sur la grille de formvar.

Les structures et les formules des différentes molécules d'HAP étudiées sont représentées ci-dessous :



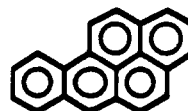
Pyrène (C₁₆H₁₀)

M 1



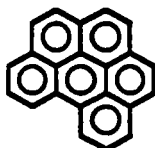
Chrysène (C₁₈H₁₂)

M 2



Benzo (a) pyrène (C₂₀H₁₂)

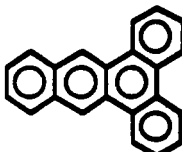
M 3



Benzo (ghi) perylène

(C₂₂H₁₂)

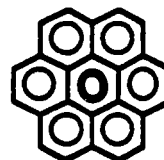
M 4



Dibenzanthracène

(C₂₂H₁₄)

M 5



Coronène

(C₂₄H₁₂)

M 6

Les spectres de masse laser obtenus confirment la réaction précédemment explicitée pour tous les HAP testés (figure 54).

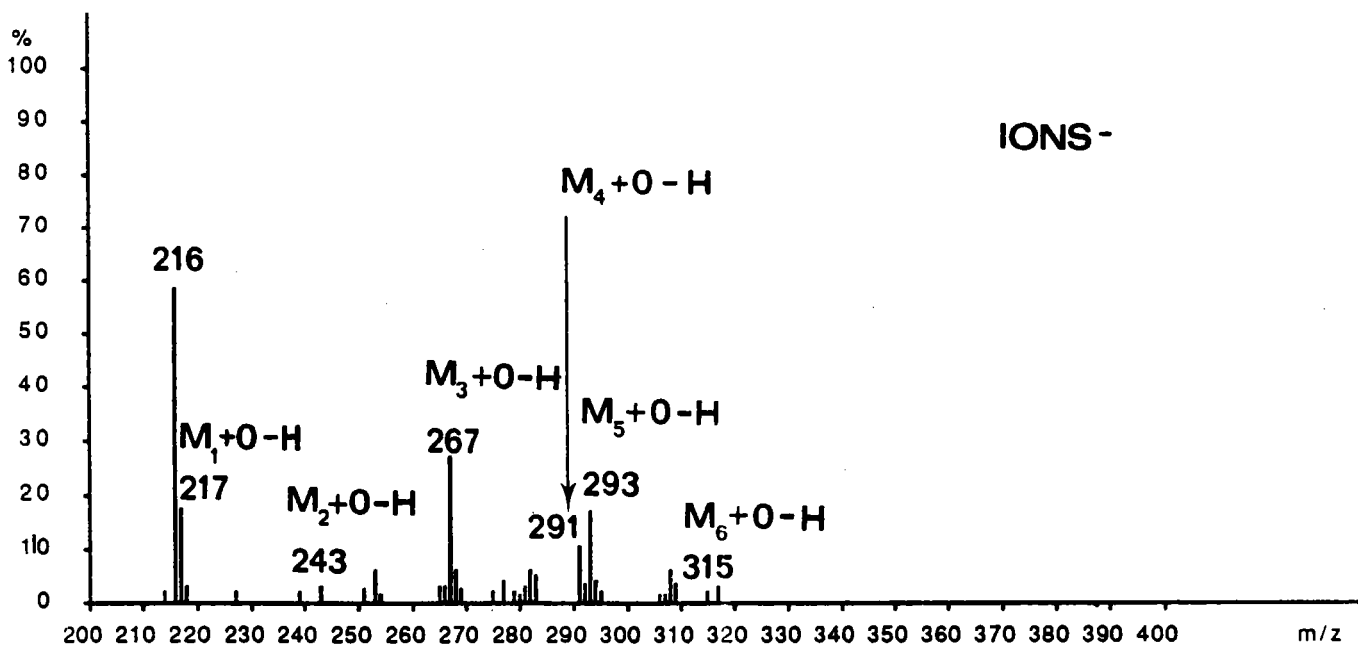
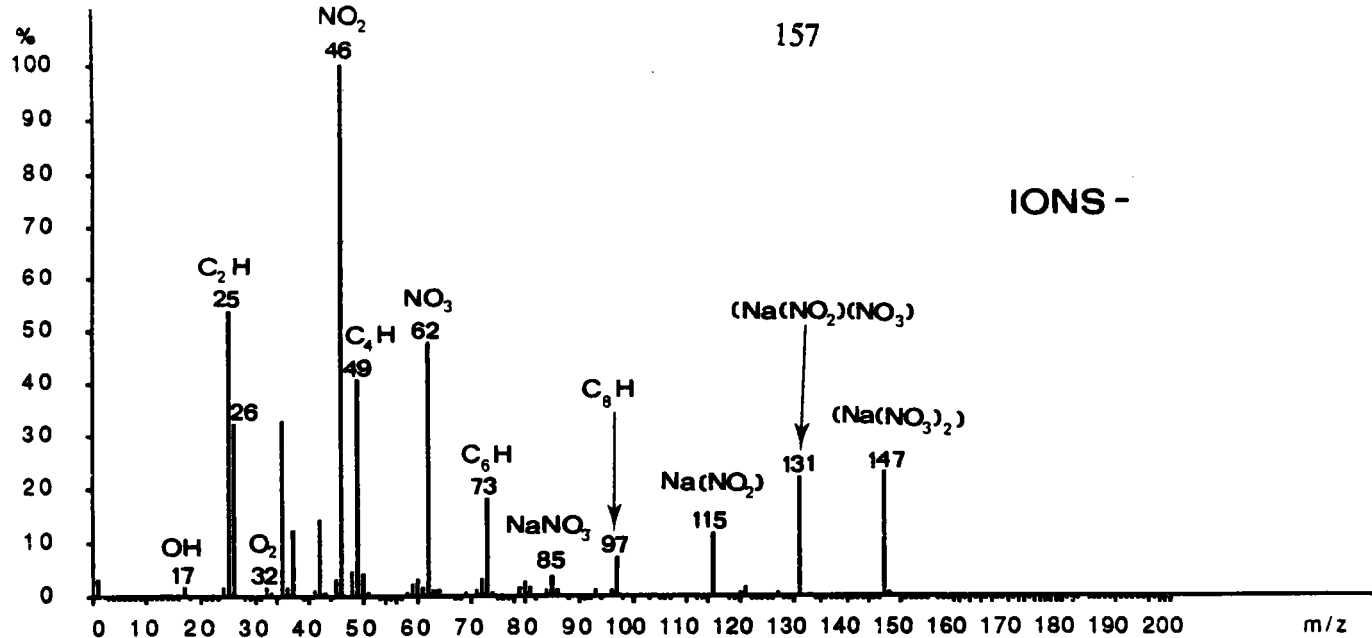


Figure 54 : spectre de masse en ions négatifs d'un mélange de 6 HAP avec NaNO₃

Les pics observés en ions négatifs à la masse ($M+15$) correspondent à la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène dans le noyau aromatique ($m/z = 217; 243; 267; 291; 293; 315$). Les autres ions qui ont été mis en évidence sont : OH^- , O_2^- , NO_2^- , NO_3^- , NaNO_3^- ($m/z = 85$), $\text{Na}(\text{NO})_2^-$ ($m/z = 115$), $(\text{Na}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3))^-$ ($m/z = 131$), $(\text{Na}(\text{NO}_3)_2)^-$ ($m/z = 147$).

B) Application aux dérivés nitrés des HAP

Les travaux ont ensuite été poursuivis sur des composés nitrés, dérivés des HAP afin d'étudier leur mécanisme d'ionisation.

L'analyse des nitro-HAP, par spectrométrie de masse en ions négatifs, conduit également à la formation et la détection d'un pic à $m/z = (M+15)^-$ caractéristique (où M est la masse du nitro-HAP considéré), résultant d'une substitution électrophile dans le noyau aromatique du même type que précédemment.

Un spectre caractéristique de nitro-HAP, obtenu à faible irradiance ($E < 1 \mu\text{J}$), en ions négatifs avec un faisceau laser largement défocalisé sur la surface de l'échantillon, est représenté pour le 6 nitro- b(a)p sur la figure 55.

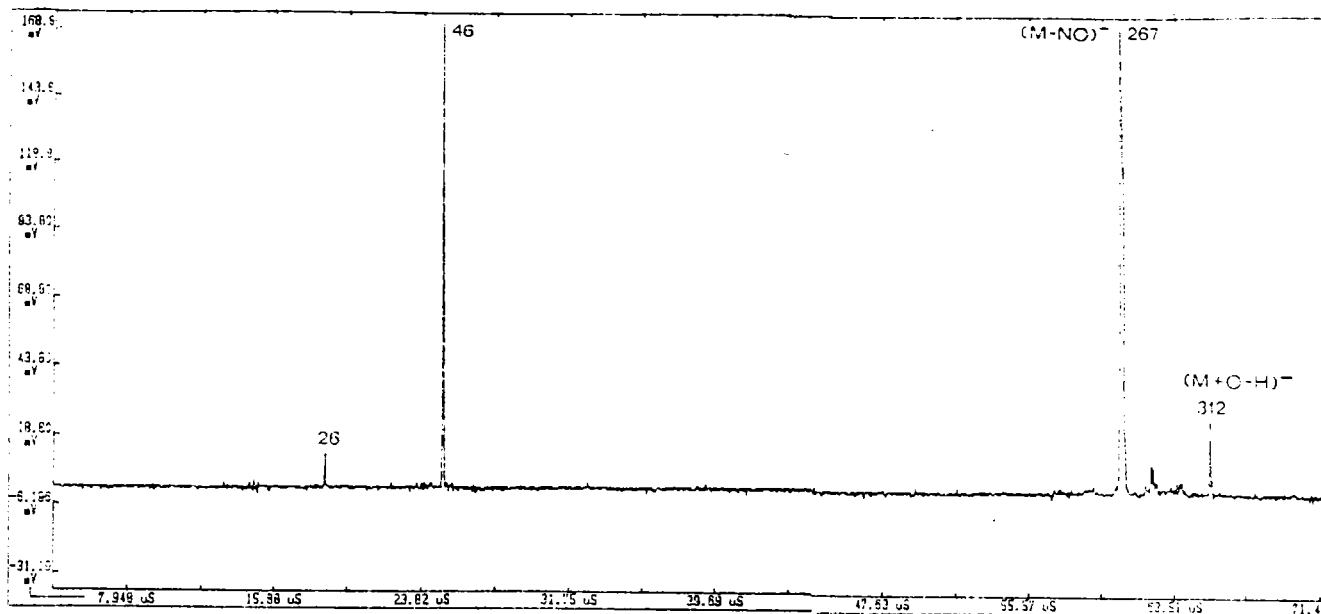


Figure 55 : Spectre en ions négatifs du 6 nitro-b(a)p

Un ion $m/z = 312$ correspondant à l'ion $(M+O-H)^-$ formé par une réaction ion-molécule est détecté sur le spectre de masse. Les autres ions communément observés sont les fragments CN^- ($m/z = 26$), NO_2^- ($m/z = 46$) et $(M-NO)^-$ très intense ($m/z = 267$). D'autres fragments nitrés peuvent quelquefois être aussi présents, pour des énergies d'ionisation plus élevées ($E > 2\mu J$) : CNO^- , C_3N^- , C_3NO^- , C_5N^- .

L'absence de O^- et O_2^- sur le spectre de masse et l'observation de NO_2^- suggèrent que la réaction 1 est certainement celle qui est la plus probable pour la formation de $(M+O-H)^-$, bien que les autres mécanismes réactionnels ne peuvent être totalement exclus simplement parce que ces ions ne figurent pas sur le spectre.

C) Conclusion

L'intérêt d'un tel mécanisme laisse entrevoir de nouvelles perspectives :

- pour un mélange d'HAP purs, qui ne présentent dans les conditions usuelles d'analyse (irradiance $\approx 10^8 \text{ W/cm}^2$) aucun pic moléculaire ou quasi-moléculaire caractéristique (rappelons que seuls les clusters C_n^- et C_nH_m^- étaient observés avec le LAMMA 500), l'ajout d'un sel minéral comme NaNO_3 apporte des informations structurales essentielles sur les composés en présence.

- pour des HAP adsorbés sur une matrice constituée en majorité de sels de nitrate, les réactions ions-molécules entre les espèces neutres et les ions réactifs (par ex. : NO_2^-), entraînant la formation de l'ion $(\text{M}+\text{O}-\text{H})^-$ fourniront des indications sur la nature du support d'adsorption.

- de même que la formation de M^+ fournissait une information essentielle pour la caractérisation des HAP en ions positifs, $(\text{M}+\text{O}-\text{H})^-$ formé lors de l'irradiation laser constitue un élément important pour l'identification des nitro-HAP. Néanmoins, l'ion $(\text{M}+15)^-$ ainsi que les fragments de faibles masses (CN^- , NO_2^- , CNO^- , C_3N^- , C_3NO^- , C_5N^-) pourront être observés pour tous les composés contenant des atomes d'azote et d'oxygène. La détection de ces ions sera insuffisante pour caractériser les nitro-HAP. Toutefois, l'ionisation des dérivés nitrés des HAP conduit également à la formation d'un ion fragment $(\text{M}-\text{NO})^-$ très

spécifique de ce type de structure et déjà mis en évidence par ionisation par impact électronique. De ce fait, ces caractéristiques spectrales permettront de différencier sans aucune équivoque, un nitro- HAP (ex. : 6 nitro b(a)p) d'un support d'adsorption riche en groupements nitrates.

3) ETUDE DES DEGRADATIONS HETEROGENES DES HAP ADSORBES SUR DIFFERENTS SUPPORTS SOLIDES

A) Nitration des HAP en laboratoire sous atmosphère contrôlée en NO₂

Les HAP utilisés pour cette étude sont des produits commerciaux très purs (Aldrich, BCR), conservés au réfrigérateur et à l'abri de la lumière.

Les adsorbants particuliers utilisés pour cette étude sont des produits Merck: charbon actif (20-35 mesh), gel de silice (70-230 mesh).

Le charbon actif a été choisi car nous avons montré précédemment que les aérosols de l'environnement sidérurgique étaient constitués en majorité de constituants carbonés. Le gel de silice est le deuxième substrat modèle représentatif, puisque SiO₂, connu pour sa réactivité et aussi pour sa toxicité (silicose) (171) est généralement présent en concentration élevée dans les aérosols atmosphériques.

1) Préparation des échantillons

Les HAP étaient dissous dans du cyclohexane. Chaque substrat était

ajouté à une solution dopée en HAP et le solvant était évaporé lentement sous flux de gaz inerte et à l'abri de la lumière. L'ensemble était régulièrement soumis aux ultra-sons. Les concentrations obtenues sur les particules sont de l'ordre de 1000 ppm (mg/g).

Cette méthode expérimentale pour doper des particules est couramment utilisée pour l'étude des réactions chimiques avec des conditions atmosphériques simulées, bien que certains travaux suggèrent que l'adsorption en phase gazeuse représente certainement mieux les conditions atmosphériques réelles d'adsorption, mais ce procédé est plus difficile à contrôler.

Pour tous les échantillons analysés, la surface spécifique occupée par les HAP était inférieure à la surface spécifique du support (adsorption monocouche) afin de mieux apprécier le rôle du support dans ces réactions de dégradation. Les valeurs de surface spécifique des substrats sont mesurées par la technique de désorption de l'argon :

Charbon actif : 750 m² /g

gel de silice : 410 m² /g

La surface totale qu'occuperait un HAP, de formule C_c H_h en couche monomoléculaire, a été évaluée selon la méthode préconisée par Soltys (172) qui suppose que tous les HAP sont déposés sur la surface de la particule :

$$S(\text{\AA}) = 8,5 (6 + 0,8(h-6)) + 0,25 (c-h)$$

Les valeurs ainsi calculées sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

HAP	Concentration en ppm	Surface occupée par les HAP en m ² /g
Anthracène	1178	3,15
Pyrène	1100	2,97
Chrysène	1230	3,38
Benzo(a)pyrène	1052	2,35
Benzo(ghi)perylène	1062	2,62
Dibenzo(ah)pyrène	1086	2,74

Pour une concentration moyenne en HAP proche de 1000 ppm, la surface totale est d'environ 20 m² /g .

2) Description du dispositif expérimental

Une cartouche de prélèvement était utilisée comme chambre de réaction pour simuler les conditions atmosphériques. Les particules dopées en HAP étaient déposées sur un filtre contenu dans une cartouche et étaient exposées à des concentrations variables en NO₂ (entre 1 et 10 ppm) et à des vapeurs d'acide nitrique. Celles ci étaient entraînées lors du passage du flux gazeux au dessus d'un tube en verre contenant HNO₃ concentré, placé juste avant le filtre (figure 56).

Un appareil Dasibi (modèle 1005-2) était utilisé pour contrôler la concentration en NO₂ dans l'air. Le mélange gazeux était établi par réglage des débits de chaque gaz. Les concentrations en dioxyde d'azote étaient mesurées par chimiluminescence en calibrant préalablement l'appareil avec

des concentrations connues en dioxyde d'azote (analyseur d'oxydes d'azote Biolafitte). NO_2 est pyrolysé et se décompose pour former NO , qui à son tour réagit avec l'ozone pour donner NO_2 à l'état de triplet excité. Celui-ci revient ensuite à l'état fondamental en émettant un rayonnement infrarouge qui est détecté.

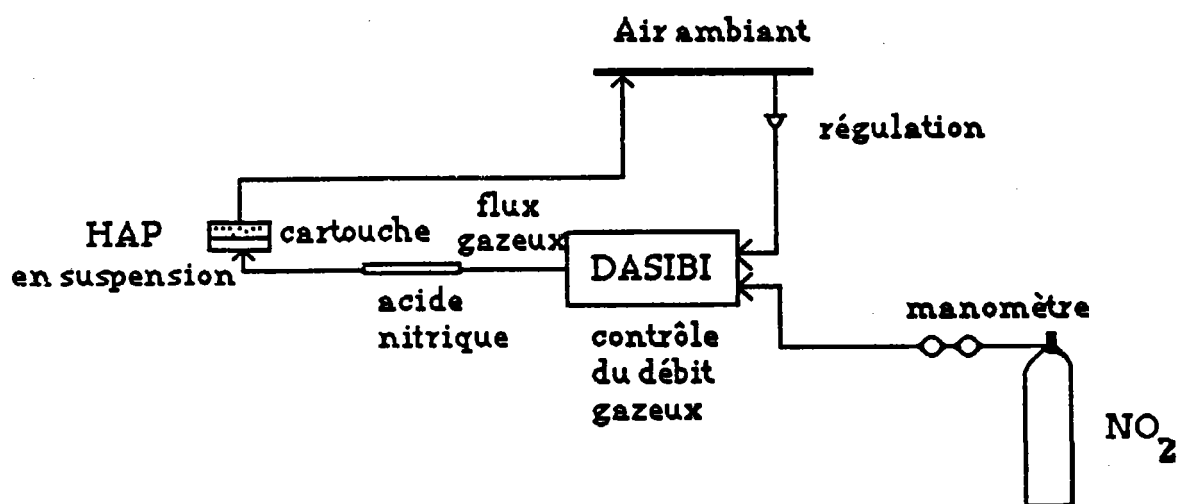


Figure 56 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la nitration

Dans ce système, les particules en suspension sous l'effet du débit gazeux (2 litres/mn) sont soumises au flux de gaz réactif. L'avantage d'un tel système est d'avoir une exposition uniforme des particules dans le gaz réactif afin de reproduire avec une bonne approximation les conditions réelles d'interaction HAP- gaz polluant.

Des expériences de désorption sous balayage d'air à travers la cartouche contenant les particules de silice dopées n'ont montré aucune perte significative par sublimation, même pour les HAP les plus volatils.

On note que dans un système sans acide nitrique, aucune réaction n'a pu être observée. Ce résultat montre clairement que les HAP ne pouvaient

être nitrés par NO_2 seul mais nécessitaient des traces d'acide nitrique agissant comme catalyseur. La proportion de HNO_3 intervenant dans cette réaction n'a pas été évaluée. On note aussi que lorsque HNO_3 était introduit seul, aucun produit de dégradation n'était formé, indiquant que l'acide nitrique n'est pas l'espèce réactive.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, c'est en fait l'ion nitronium (NO_2^+) qui est le véritable catalyseur intervenant dans cette réaction de substitution électrophile.

3) Analyse des échantillons

Le degré d'avancement des réactions chimiques était contrôlé en prélevant régulièrement des échantillons de particules ou des HAP en poudre, déposés sur le filtre dans la cartouche. Après exposition, d'une part, les particules dopées en HAP étaient extraites aux ultra-sons dans du chloroforme (gel de silice) ou dans du sulfure de carbone (charbon actif) et analysées par CPG couplée à un détecteur de masse ou à un détecteur FID et, d'autre part, caractérisées in situ par microsondes laser LAMMA et FTMS.

Pour l'analyse chromatographique, les composés individuels étaient identifiés par comparaison avec les temps de rétention et/ou les spectres de masse de composés standard. Le système d'acquisition de données IBM utilisable sur l'ITD permet la soustraction du bruit de fond, la normalisation du spectre, et une recherche dans une bibliothèque de spectres. Cette dernière a été largement utilisée dans ces analyses pour l'identification des

composés inconnus.

Néanmoins, pour quelques uns des produits de réaction obtenus (ex. : nitro benzo(ghi)perylène), aucun composé de référence n'était disponible, si bien que nos tentatives d'identification sont essentiellement basées sur l'interprétation des spectres de masse combinée avec des considérations de polarité pour l'estimation des temps de rétention de ces composés dans la colonne.

B) Analyse de composés purs par microsonde LAMMA

Pour mettre au point un protocole d'analyse des nitro-HAP in situ, adsorbés sur différentes particules, nous avons jugé nécessaire dans un premier temps de suivre par microsonde LAMMA la formation de ces composés à partir de la nitration d'HAP standard (produits purs en poudre). Ceci afin de bien contrôler les différentes réactions de transformation des HAP par spectrométrie de masse et, en particulier d'identifier les ions caractéristiques des nitro-HAP formés correspondants $(M+O-H)^-$ et $(M-NO)^-$.

Les essais préliminaires ont donc consisté à effectuer des réactions de nitration sur un mélange de 6 HAP, selon le protocole expérimental décrit précédemment.

Nous avons représenté dans le tableau 6 les noms et les masses des HAP présents avant nitration, ainsi que les masses et les fragments caractéristiques des nitro-HAP correspondants susceptibles de se former au cours de ces réactions.

HAP	MASSES DES HAP	MASSES DES NITRO-HAP CORRESPONDANTS	FRAGMENTS CARACTERISTIQUES DESNITRO-HAP	
			M-NO	M+O-H
ANTHRACENE	178	223	193	238
PYRENE	202	247	217	262
BENZO(A)ANTHRACENE	228	273	243	288
PERYLENE	252	297	267	312
ANTHANTHRENE	276	321	291	336
DIBENZO(A,L)PYRENE	302	347	317	362

Tableau 6 : Ions caractéristiques des nitro-HAP formés

Tous les HAP présents initialement étaient facilement caractérisés en ions positifs par la détection de leur ion parent M^+ à faible énergie d'ionisation: $m/z=178$ (anthracène), $m/z=202$ (pyrène), $m/z=228$ (benzo(a)anthracène), $m/z=252$ (pérylène), $m/z=276$ (anthanthrène), $m/z=302$ (dibenzo(a, l)pyrène)

Les résultats des analyses par spectrométrie LAMMA ont permis la détection des ions $(M+O-H)^-$ en ions négatifs (où M est la masse d'un HAP + 45), résultant d'une réaction ion-molécule entre les ions réactifs NO_2^- et les espèces neutres dans le microplasma, pour 4 des 6 HAP étudiés (anthracène, pyrène, benzo(a)anthracène, dibenzo(a,l)pyrène). Les autres ions communément observés pour ces composés sont CN^- ($m/z = 26$) , NO_2^- ($m/z = 46$), NO_3^- ($m/z = 62$) et le fragment $(M-NO)^-$ (figure 57).

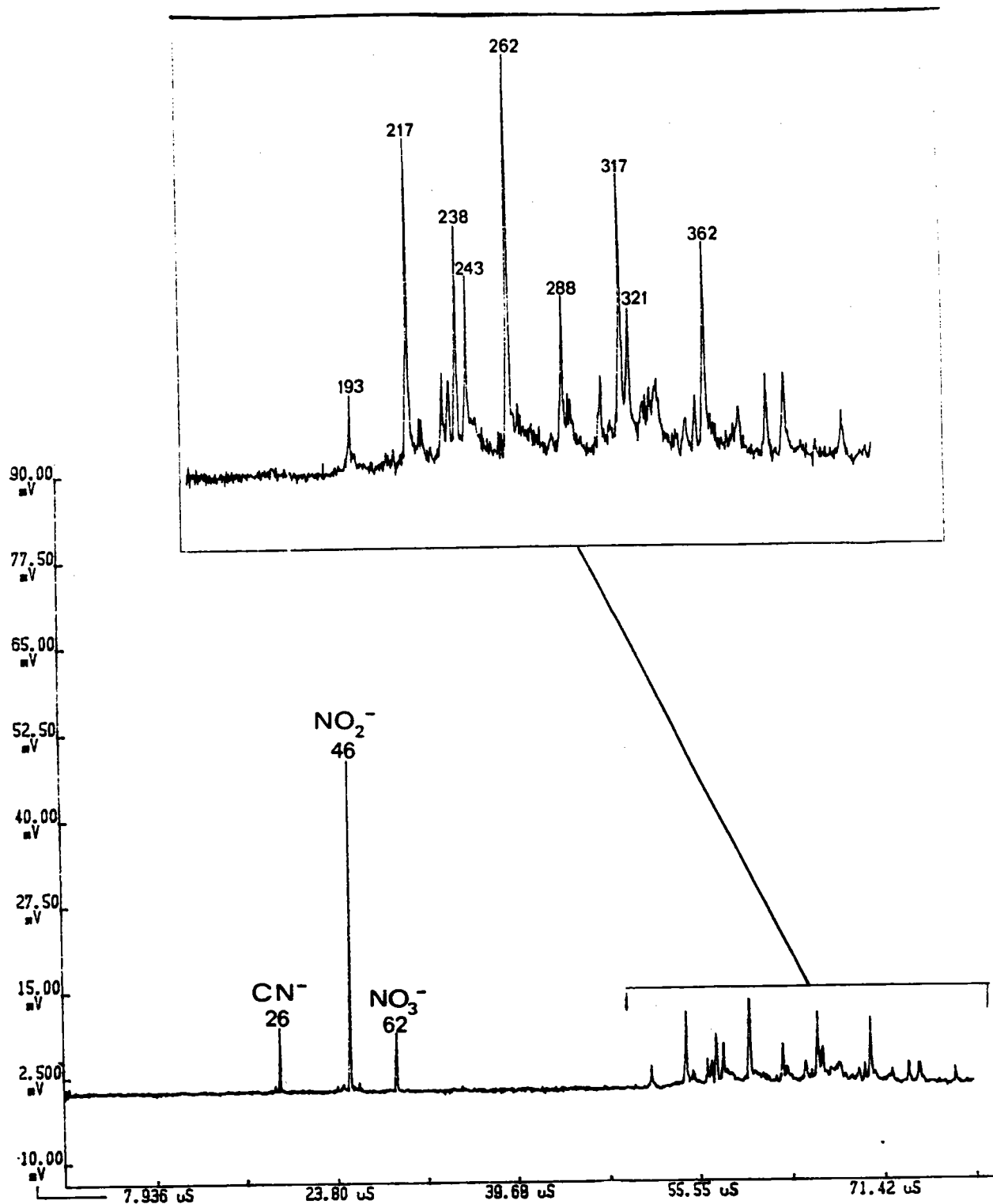


Figure 57 : Caractérisation des nitro-HAP formés par une analyse en ions négatifs

L'observation des ions caractéristiques des HAP nitrés : $(\text{M}+\text{O}-\text{H})^-$ et $(\text{M}-\text{NO})^-$ met ainsi en évidence les nouveaux produits formés au cours de

cette réaction: nitro-anthracène, nitro-pyrène, nitro-benzo(a)anthracène, nitro- dibenzo(a,l)pyrène.

Ces expériences ont été réalisées avec une longueur d'onde $\lambda = 266$ nm et avec un faisceau laser très défocalisé ($I < 10^8$ W/cm² = désorption laser), afin de minimiser la fragmentation moléculaire. Ces conditions particulières sont essentielles si l'on veut éviter la superposition des ions clusters de carbone avec les ions ou les fragments spécifiques des nitro-HAP. Ces agrégats ionisés C_n^- et C_nH^- résultent de la cassure des molécules organiques ionisées et n est déterminé par le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule d'HAP. Pour le benzo(a)anthracène ($C_{18}H_{12}$), la dernière série d'ions clusters observés serait C_{18}^- et $C_{18}H^-$ soit deux pics sur le spectre de masse à $m/z = 216$ et 217 qui interférerait avec l'ion $(M-NO)^-$ du nitro-pyrène ($m/z = 217$).

Nous avons ensuite étudié les dégradations hétérogènes de 6 HAP (anthracène, pyrène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)pérylène, dibenzo(a,h)pyrène) adsorbés sur le gel de silice et sur le charbon actif dans une atmosphère contrôlée en NO_2 .

Afin de vérifier si les nitro HAP formés caractérisés par LAMMA n'étaient pas uniquement le fait d'une recombinaison de NO_2^- et des HAP présents sous le simple effet de l'impact laser, nous avons étudié les HAP nitrés directement sur les particules d'abord de silice puis de charbon actif:

- par GC/MS,

- par désorption laser en mode réflexion à l'aide de la microsonde FTMS.

C) Contrôle des dégradations hétérogènes des HAP adsorbés sur différentes particules

1) Analyse par GC/MS

Les résultats ont montré que la conversion des HAP en dérivés nitrés est dépendante de la concentration en dioxyde d'azote (1-10 ppm) et de la durée d'exposition et ce, quelque soit le support d'adsorption. Néanmoins, il est extrêmement difficile de pouvoir apprécier réellement les mécanismes de dégradation des HAP sur le charbon actif ainsi que la nature des nouveaux produits formés, étant données les difficultés d'extraction des HAP et de leurs dérivés sur ce substrat.

a) Séparation et caractérisation des dérivés nitrés sur le gel de silice

Sur le support de gel de silice, nous avons pu clairement mettre en évidence la dégradation partielle ou totale de tous les HAP avec la détection des nitro-HAP correspondants : 9 nitro anthracène, 1 nitropyrène, 6 nitro b(a)p et 1 et 3 nitro b(a)p, 6 nitro chrysène, x nitro benzo (ghi) perylène (figure 58).

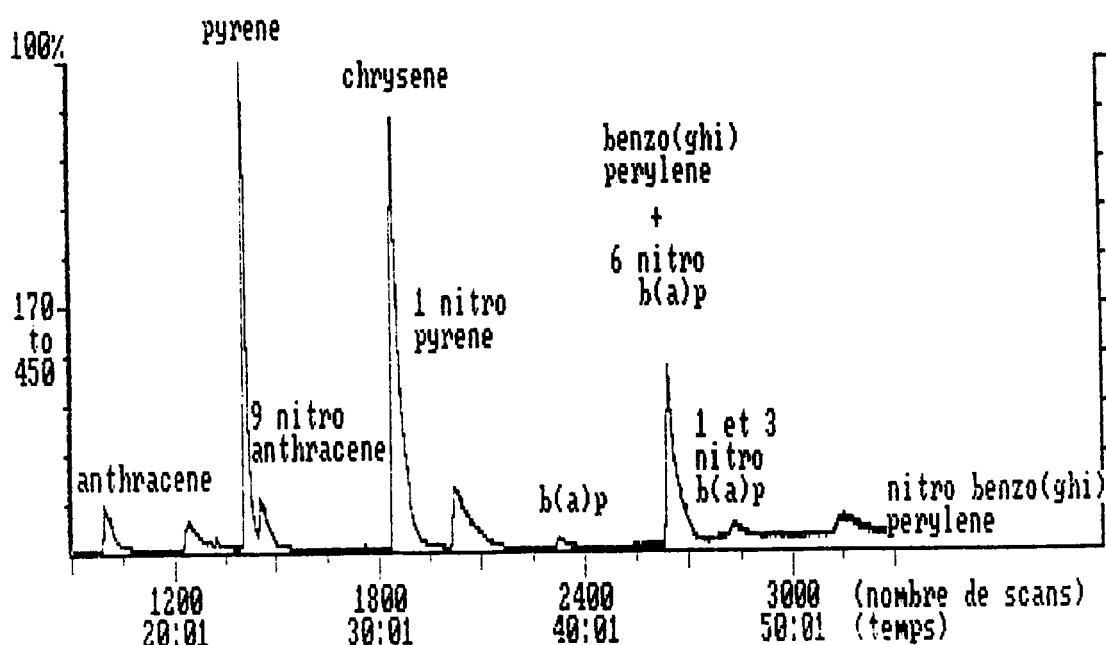


Figure 58 : Analyse chromatographique des particules dopées en HAP après exposition à NO_2 ($C_{\text{NO}_2} = 8 \text{ ppm}$ / $t = 15 \text{ min}$)

Alors que les spectres EI des HAP montrent très peu de fragmentation, ceux des nitro-HAP présentent de nombreux fragments caractéristiques de la structure. Les spectres sont dominés par un ion moléculaire intense et des fragments dûs à des pertes de NO et NO_2 (figure 59). Le pic à $M-30$ est considéré comme étant le résultat du réarrangement du radical nitro-aryle en radical aryle nitrite suivi par l'élimination du radical $\text{NO}\cdot$ (173).



D'autres fragments sont aussi fréquemment observés: $(M - \text{HNO}_2)^+$ et $(M - \text{H}_2\text{NO}_2)^+$.

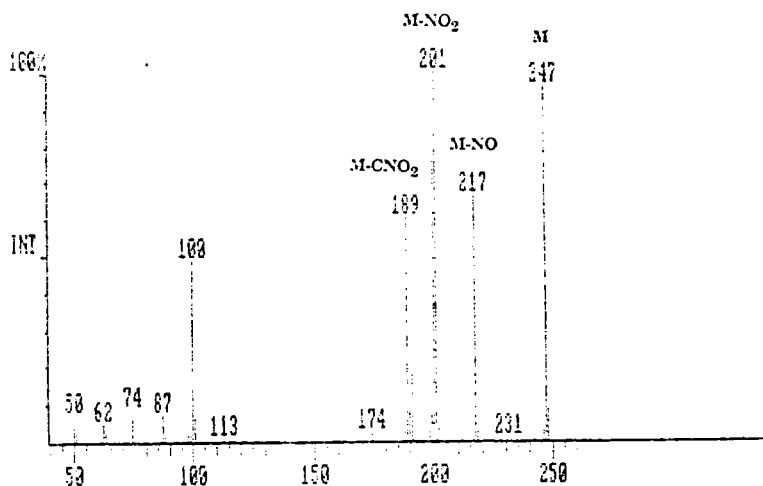


Figure 59 : Spectre de masse EI du 1 nitropyrène

Les produits formés lors de la nitration du b(a)p sont un mélange de trois dérivés isomères mononitrés. La réaction de dégradation est représentée sur la figure 60. Le 6 nitro b(a)p est le composé majoritaire. Les valeurs des densités électroniques des orbitales moléculaires Π , qui déterminent chaque position de substitution électrophile sur le noyau aromatique, ont été calculées en détail pour le benzo(a)pyrène et le dibenzo(a,h)pyrène (Chapitre 3). Ces calculs montrent notamment que la position 6 du carbone du b(a)p est celle qui est la plus favorable pour une attaque électrophile.

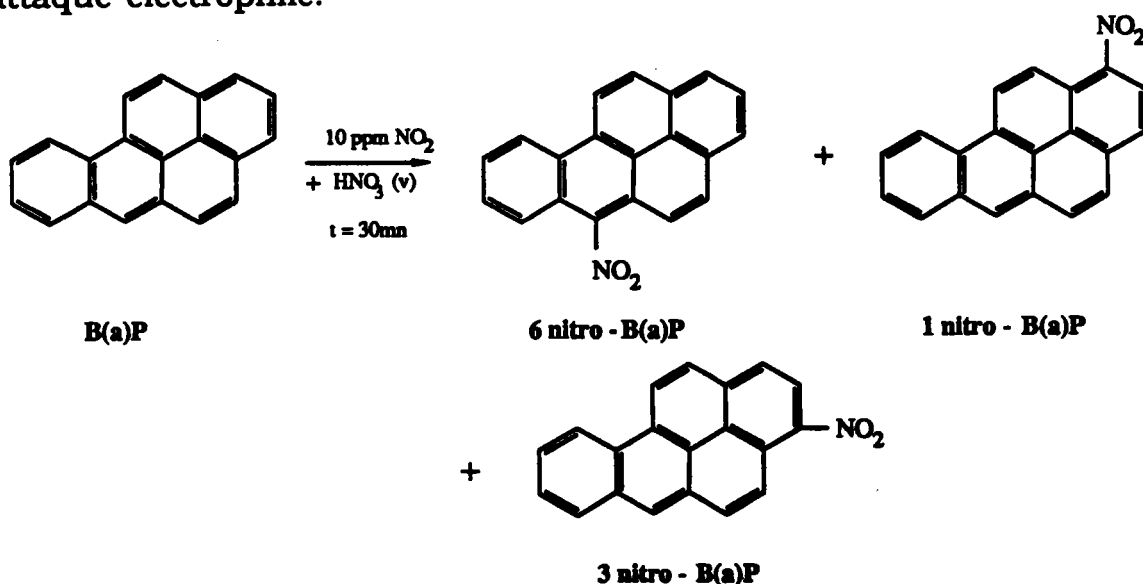


Figure 60 : Produits de réaction de la nitration du b(a)p par NO₂ dans l'air

Le mélange des isomères 1 et 3 nitro b(a)p n'a pu être séparé dans les conditions analytiques mises en oeuvre (figure 61). Le 6 nitro b(a)p a été parfaitement identifié par son temps de rétention malgré une interférence avec le benzo(ghi)perylène (figure 62).

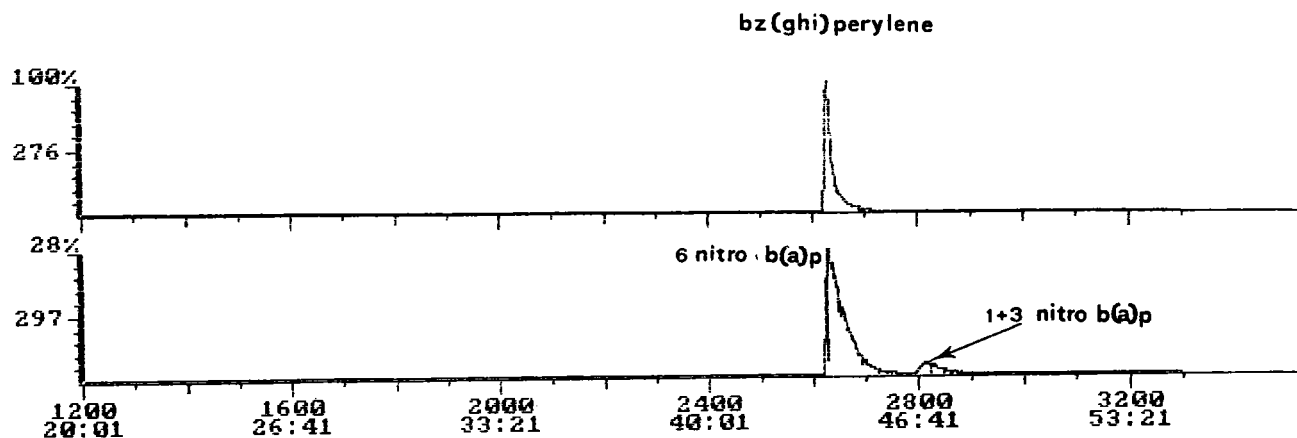


Figure 61 : Recherche par masse spécifique ($m/z = 276$, $m/z = 297$)

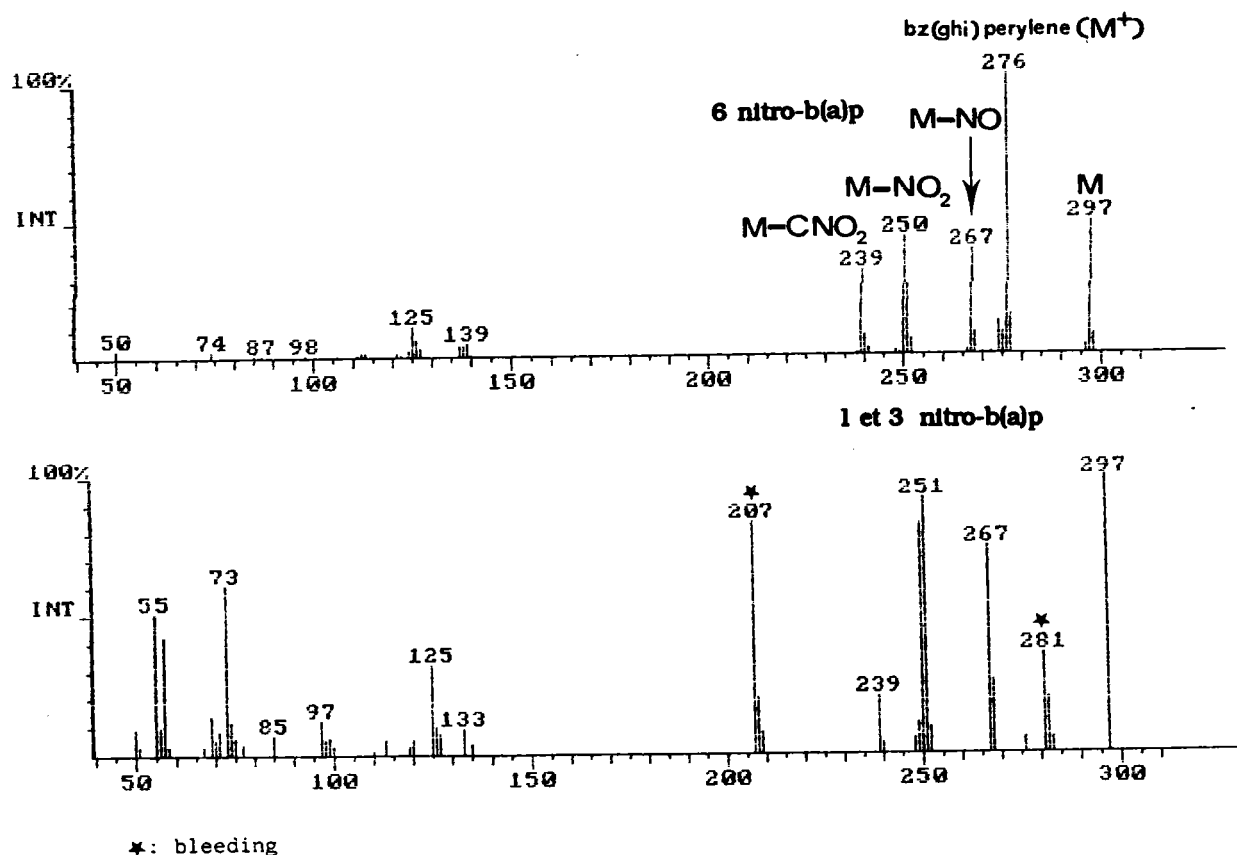
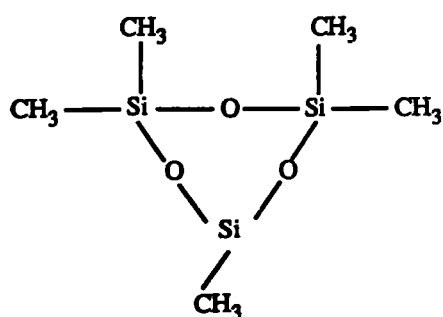
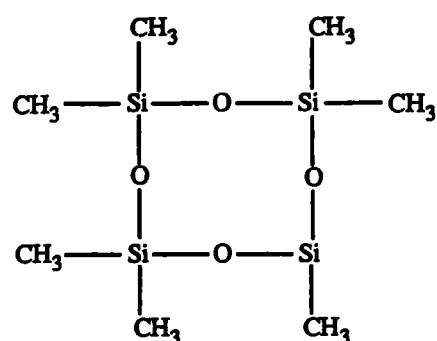


Figure 62 : Spectres de masse associés avec le chromatogramme de la figure précédente.

On remarque également la présence des pics $m/z = 207$ et $m/z = 281$. Ces deux ions sont très certainement dûs à l'effet de bleeding, qui est le résultat de la décomposition thermique de la phase stationnaire à haute température, de la colonne capillaire (page 37). Ils correspondent respectivement à des systèmes cycliques composés de 3 à 4 monomères dont les structures sont données ci dessous:

 $m/z = 207$  $m/z = 281$

Les 9 nitro-anthracène, 1 nitro-pyrène et 6 nitro-chrysène formés au cours de ces réactions sont identifiés par comparaison de leur temps de rétention et de leur spectre de masse avec ceux d'une solution standard de nitro-HAP (figure 63).

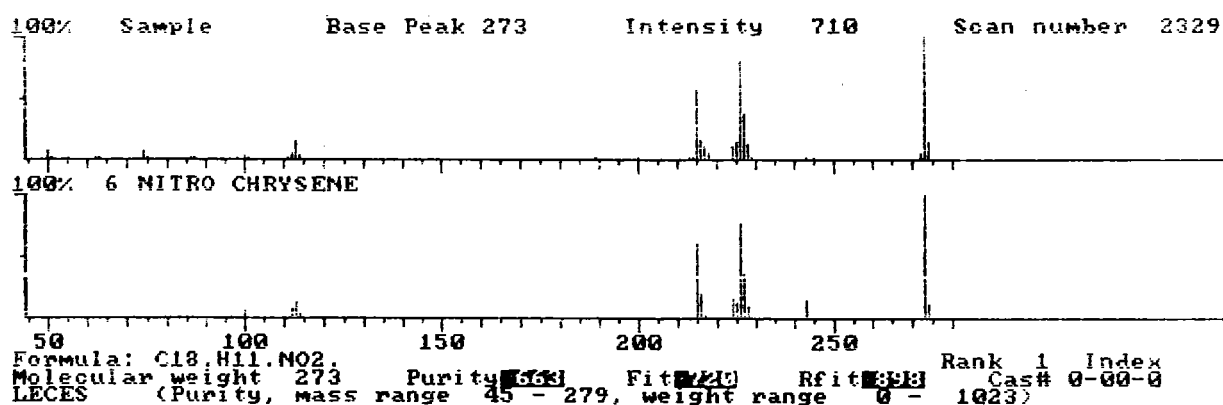


Figure 63 : Exemple de recherche en bibliothèque de spectres

Pour le benzo(ghi)perylène, la substitution d'un hydrogène par le groupement NO_2 a lieu préférentiellement sur le carbone 5, si l'on se réfère à Coulson (174) qui a montré par des calculs de densité électronique que cette position était la plus facilement attaquée par les espèces électrophiles. Johansen l'a ensuite vérifié expérimentalement par spectroscopie RMN ^1H . (175).

Le spectre de masse de ce dérivé mononitré ainsi que sa formule sont donnés sur la figure 64.

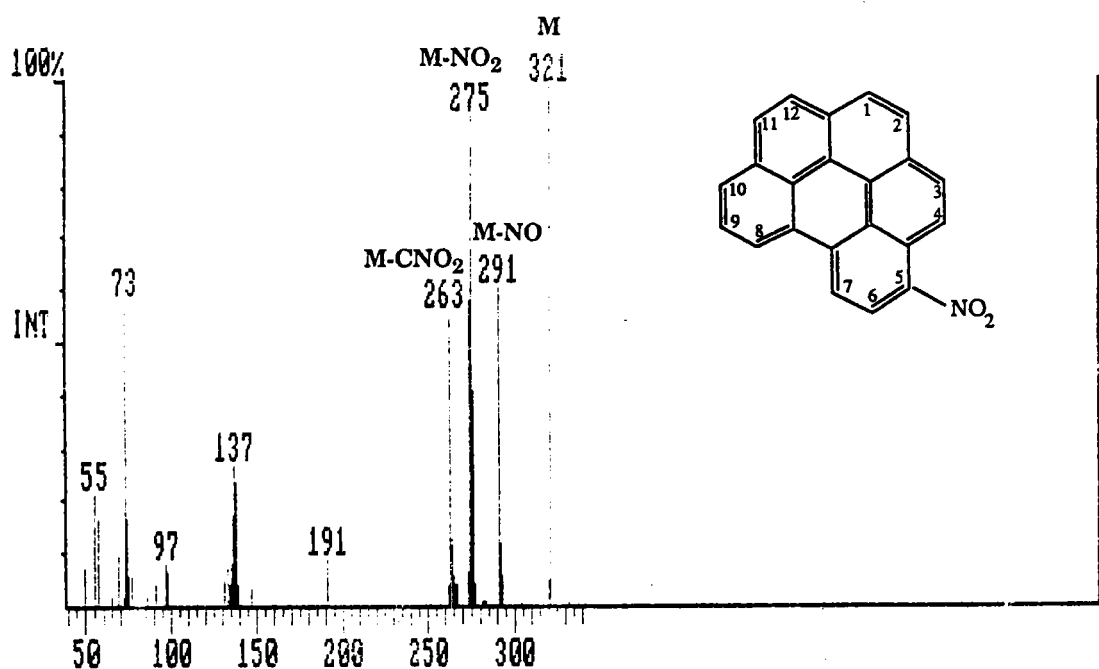


Figure 64 : Identification du 5 nitro benzo(ghi)perylène

Un composé dinitré a aussi été formé : il s'agit du x,y dinitro b(a)p ($m=342$) (figure 65). Les principaux ions fragments caractéristiques des dinitro-HAP sont $(\text{M}-\text{NO})^+$, $(\text{M}-2\text{NO})^+$, $(\text{M}-\text{NO}_2)^+$ et $(\text{M}-2\text{NO}_2)^+$. L'ion moléculaire M^+ intense apparaît aussi sur le spectre du dinitro b(a)p. Viana et Takahata (176) ont montré que pour la dinitration, les principaux produits de dégradation du b(a)p étaient les 1,6- et 3,6- dinitro b(a)p. Nos

calculs sur la réactivité du b(a)p vis à vis de NO_2 tendent également à indiquer que ces 2 isomères sont les plus facilement formés.

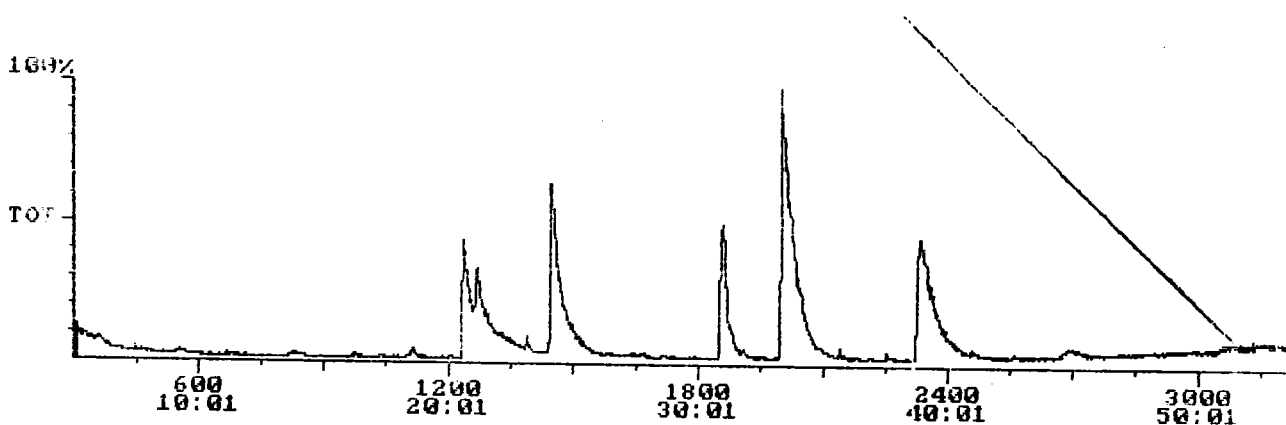
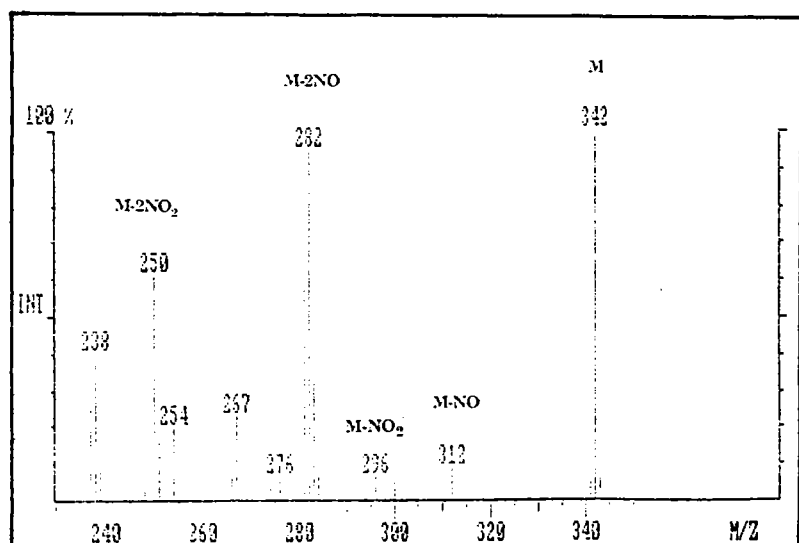


Figure 65 : Spectre de masse du dinitro b(a)p

On a constaté, en faisant varier la concentration en dioxyde d'azote et les durées d'exposition, que l'étendue de dégradation différait selon la nature des composés. Le dibenzo(a,h)pyrène était très rapidement dégradé pour une concentration donnée en NO_2 (11ppm) et un temps d'exposition

court (5 minutes), alors qu'au contraire une durée de nitration plus longue était nécessaire, pour la même concentration en NO_2 , pour conduire à la transformation du chrysène.

Au vu des différents résultats obtenus, une classification de la réactivité relative (par ordre décroissant) des HAP sur le substrat de silice, vis à vis de NO_2 , peut être proposée:

- 1/ Dibenzo(a,h)pyrène (+ réactif)
- 2/ Benzo(a)pyrène, anthracène, pyrène
- 3/ Benzo(ghi)perylène
- 4/ Chrysène (- réactif)

Ce classement peut être rapproché de l'échelle de réactivité des HAP pour les réactions électrophiles établie par Nielsen (44). Celle-ci est principalement basée sur la mesure des vitesses de décomposition des HAP en solution faiblement acide contenant de petites concentrations de HNO_2 , N_2O_4 ou HNO_3 et sur les corrélations observées avec certaines constantes spectroscopiques (position de la première bande p, indice d'aromaticité, premier potentiel d'ionisation).

Dans cette classification, les HAP sont divisés en 5 groupes : les plus réactifs étant dans le groupe avec le plus petit numéro et les plus stables étant dans le groupe avec le plus grands numéros :

- I : benzo(a)tétracène, dibenzo(a,h)pyrène, pentacène, tetracène;
- II : anthanthrène, anthacène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,l)pyrène;
- III: benzo(a)anthracène, benzo(ghi)pérylène, pyrène;
- IV: benzo(e)pyrène, chrysène, coronène, dibenzanthracènes;
- V : benzo(a)fluoranthène, fluoranthène, phénanthrène.

On constate par ailleurs, que le dibenzo(a,h)pyrène est classé comme étant le composé le plus réactif des HAP carcinogènes présents dans l'environnement.

Le rendement d'extraction massique global (concentration cumulée HAP + nitro HAP) pour les échantillons prélevés après addition de NO_2 , en tenant compte de la formation de nouveaux composés (nitro-pyrène, nitro-anthracène), ainsi que de la dégradation des produits initiaux (anthracène, pyrène), décroît avec la durée d'exposition (figure 66).

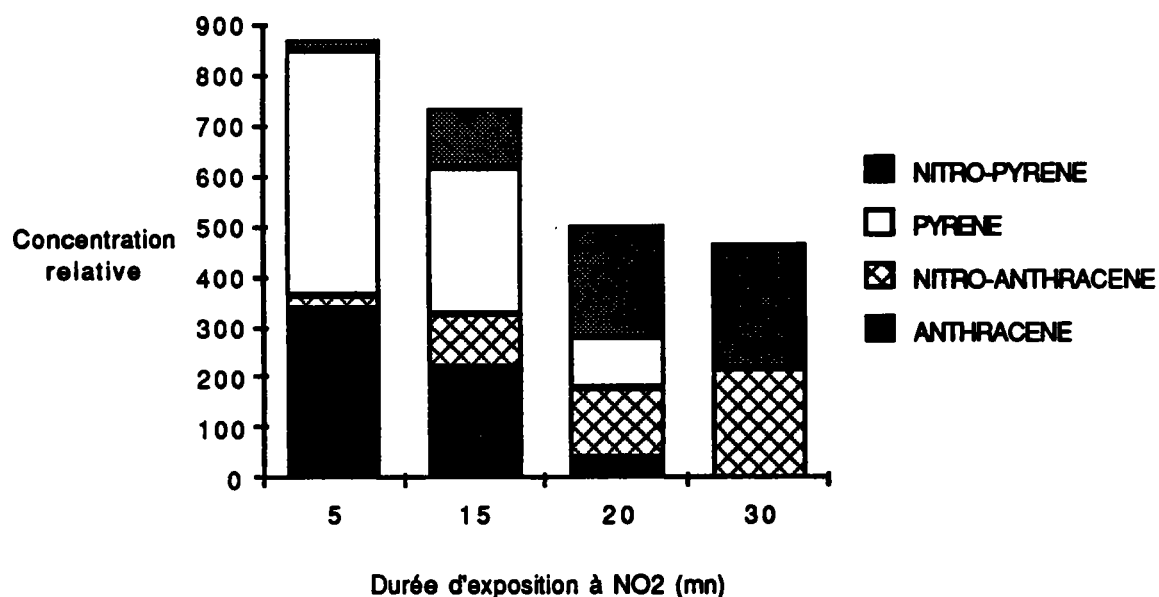


Figure 66 : Rendement d'extraction massique global

Au vu du rendement d'extraction proche de 100% pour les HAP adsorbés sur le gel de silice, après exposition à l'air ambiant pendant une heure, on peut expliquer cette différence :

- soit par la perte de ces composés dans la phase gazeuse.

Les tensions de vapeur des nitro-HAP étant peu différentes de celles des HAP, il est peu probable que ce paramètre joue un rôle important ici.

- soit par décomposition (réduction) lors de l'injection dans le système d'analyse chromatographique,

Pour minimiser ces pertes, il est préférable d'utiliser le système d'injection "on-column" disponible sur le chromatographe HP 5890 A. Celui-ci permet d'injecter les produits directement dans la colonne, sans passer par la chambre de vaporisation, réduisant ainsi le taux de décomposition des nitro-HAP.

- soit par des réactions conduisant à la formation d'autres composés extrêmement polaires (dinitro-HAP, quinones) qui sont faiblement ou ne sont pas détectés à cause de leurs adsorptions irréversibles sur la phase stationnaire.

Sur ce dernier point, nous discuterons ultérieurement de la stabilité des nitro-HAP.

b) Séparation et caractérisation des dérivés nitrés sur le charbon actif

Des essais similaires de nitration ont été réalisés sur du charbon actif enrichi en HAP. Pour ces analyses, seul le chromatographe HP 5880A couplé au détecteur FID était utilisé, simplement en raison de l'usage de la table interne de quantification.

Le charbon actif utilisé dans cette expérience avait des propriétés

d'adsorption très élevées pour ce type de composés organiques, en partie à cause de sa très grande surface spécifique. Le rendement d'extraction des HAP sur ce support est extrêmement faible et diminue à mesure que la masse molaire augmente (tableau 7).

HAP	Extraction n°1	Extraction n°2	Extraction n°3
Anthracène	68,9	70,1	72,8
Pyrène	27,0	24,8	23
Chrysène	4,1	5,1	4,2
Benzo(a)pyrène	n.d	n.d	n.d
Benzo(ghi)perylène	n.d	n.d	n.d
Dibenzo(ah)pyrène	n.d	n.d	n.d

Tableau 7: Rendement d'extraction (en %) des HAP sur le charbon actif

n.d: non déterminé

Les concentrations en NO_2 varient entre 1 et 10 ppm. Il apparaît qu'après extraction aux ultra-sons dans le sulfure de carbone, le 9 nitro anthracène est le seul produit de réaction qui a pu être détecté puis identifié par l'analyse chromatographique (figure 67), par comparaison du temps de rétention du produit extrait avec ceux des nitro-HAP présents dans la solution standard (9 nitro-anthracène, 1 nitro-pyrène, 6 nitro-chrysène, 6 nitro-benzo(a)pyrène).

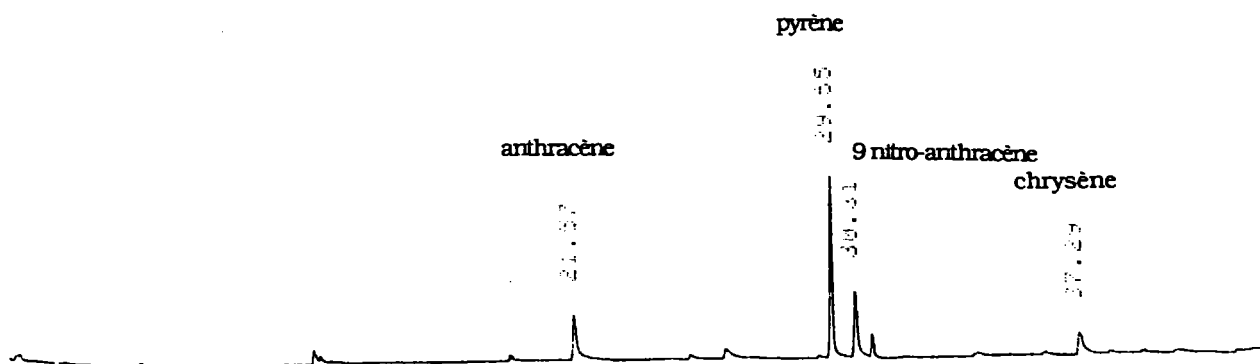


Figure 67 : Chromatogramme d'un extrait de charbon actif enrichis en HAP après une durée d'exposition de 20 minutes à NO_2 ($\text{C} = 6\text{ppm}$).

Pour contrôler l'extraction des dérivés nitrés sur le charbon actif, on a dopé ce support avec un mélange des 4 nitro-hap qui constituaient notre solution standard à des concentrations voisines de 1000 ppm, et procédé à une extraction du même type que précédemment. A nouveau, on a juste pu caractériser le 9 nitro-anthracène (figure 68).

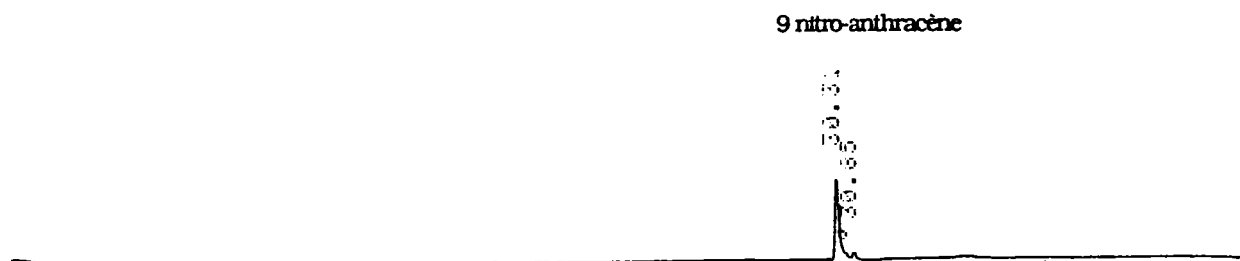


Figure 68: Chromatogramme d'un extrait de 4 nitro HAP (9 nitro-anthracène, 1 nitro-pyrène, 6 nitro-chrysène, 6 nitro-benzo(a)pyrène) sur du charbon actif)

Pour les nitro-HAP de masses moléculaires supérieures à celles du 9 nitro-anthracène ($M > 223$), les interactions substrat-molécules adsorbées sont tellement fortes qu'il est impossible de caractériser ces composés. Le

protocole d'analyse classique n'est pas adapté, soit parce que l'extraction est totalement inefficace, soit parce que les produits extraits sont en quantité si faible qu'ils se trouvent en dessous du seuil de détection chromatographique.

Pour un charbon actif similaire, Ramdahl et Bjorseth (45) ont estimé, après une extraction au soxhlet pendant 16 h, que l'efficacité d'extraction des nitro-HAP sur ce support est égale à 0,1 % !

Il ressort de ces premiers résultats que la technique GC/MS par impact électronique (EI) est bien adaptée pour l'analyse des nitro HAP sur les particules de gel de silice mais pas pour des particules riches en carbone (charbon actif en particulier). Dans ce dernier cas, des interactions relativement fortes empêchent l'extraction des HAP de hautes masses moléculaires et surtout des nitro-HAP, et de ce fait, les analyses chromatographiques ne sont pas réalisables.

La suite de notre travail a donc consisté à confirmer si le manque de produits détectés est dû au facteur limitant décrit au dessus, ou est s'il est dû à l'absence de produits nitrés. Les échantillons traités en chromatographie ont ensuite été analysés par microsonde à impact laser. Cette technique particulièrement adaptée pour la caractérisation des HAP adsorbés sur des matrices complexes (Partie III, chapitre 1) pourrait s'avérer être intéressante pour la détection in situ des nitro-HAP de hautes masses moléculaires.

2) Analyse par microsonde FTMS

La sensibilité peut être améliorée pour l'étude de réactions hétérogènes en phase gazeuse sur des particules de charbon actif, dopées artificiellement avec des HAP, par Désorption Laser avec la microsonde FTMS.

A l'inverse de la microsonde LAMMA 500 qui opère en transmission et qui est essentiellement utilisée pour l'analyse de microparticules ou de films très fins, la microsonde FTMS présente une configuration en réflexion qui permet l'analyse d'échantillons massifs ou de poudres déposées sur un support.

Les autres possibilités de la FTMS parmi celles déjà décrites précédemment (Cf. partie instrumentale), et directement utilisées ici, sont :

- les dimensions du faisceau laser, en mode défocalisé sur la FTMS (100 μm) sont largement supérieures à celles permises sur la microsonde LAMMA (quelques μm) et permettent une analyse beaucoup plus étendue et donc beaucoup plus globale de l'échantillon,

- l'étude des réactions ions-molécules est plus facile puisque le temps de collision dans la cellule entre les ions réactifs (ex. : NO_2^-) et les espèces neutres désorbées (ex. : HAP) peut être optimisé en fixant un temps de retard avant la détection des ions, de façon à maximiser l'intensité de $(\text{M}+\text{O}-\text{H})^-$,

- l'isolement d'un ion, par éjection de tous les autres par application d'une fréquence de résonance propre, accroît de façon notable la sensibilité pour sa détection.

Les conditions expérimentales, qui sont restées constantes pour cette étude, sont les suivantes :

- échantillon : amas de particules de charbon actif + hap nitrés,
- conditions de nitration: $C_{NO_2} = 10$ ppm ; $t = 15$ mn,
- support : plaque d'indium de 1cm^2 (fixation des particules par pression),
- source d'ionisation : laser excimère avec $\lambda = 193$ nm,
- diamètre du faisceau : environ $120\text{ }\mu\text{m}$ (laser défocalisé),
- énergie : $9 \cdot 10^6$ W/cm² (faible irradiance),
- nombre d'impacts laser sur l'échantillon : 10.

L'analyse par microsonde FTMS à courte longueur d'onde (conditions usuelles de la désorption organique: partie III, chapitre 1) a permis la caractérisation directe de dérivés nitrés par la détection des fragments caractéristiques en ions négatifs (M- NO) - (figure 69).

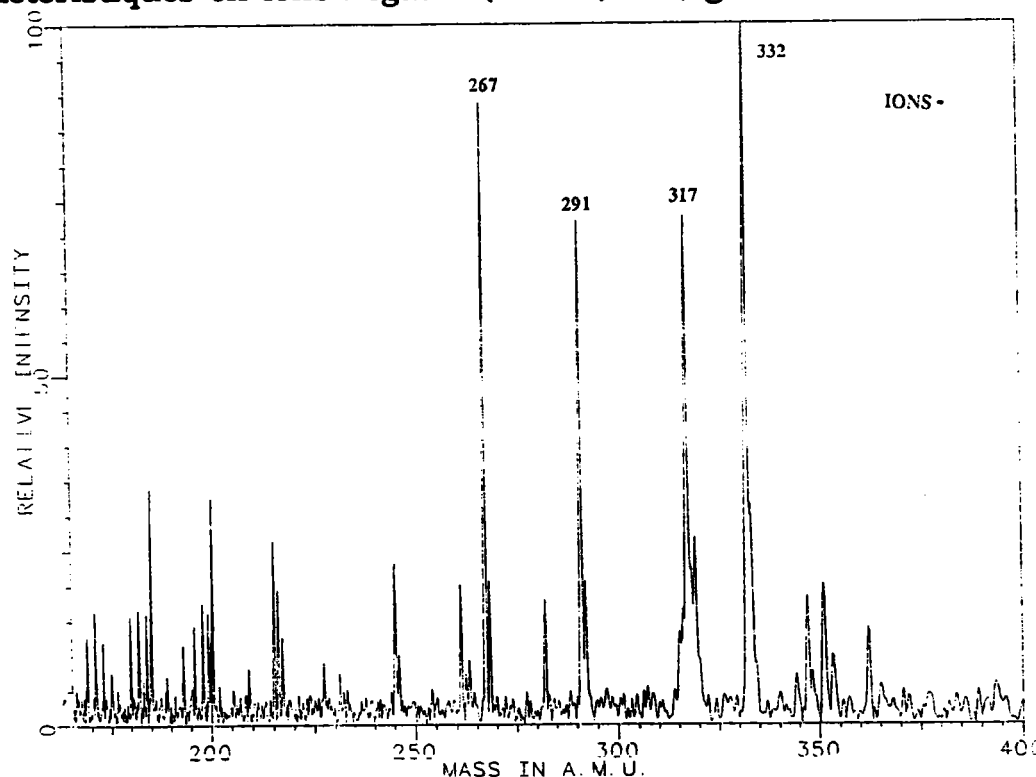


Figure 69 : Analyse FTMS en ions négatifs

Les nitro-HAP formés correspondent au dérivé nitré du b(a)p ($M-NO = 267$), au dérivé nitré du benzo(ghi)pérylène ($M-NO = 291$), ainsi qu'au dérivé nitré du dibenzo(a,h)pyrène ($M-NO = 317$). Lors des précédentes analyses chromatographiques, ces nitro-HAP n'avaient pu être désorbés de la matrice carbonée. Par contre, le 9 nitro-anthracène, qui avait été mis en évidence par CPG, n'est pas détecté par spectrométrie de masse à ionisation laser. Il est vraisemblable que, pour ce composé, de même que pour le nitropyrène, la pression très basse qui règne dans la cellule d'analyse ($P = 10^{-8}$ torr) entraîne leur sublimation dans le spectromètre.

Les pics moléculaires M^+ caractéristiques du b(a)p ($m/z = 252$) et du dibenzo(a,h)pyrène ($m/z = 302$) présents initialement (figure 70), sont quasiment inexistantes sur le spectre de masse après nitration (figure 71). Le fait que, pour ces deux composés, aucun ion moléculaire ne soit détecté, indique bien qu'une réaction de transformation a pris place. Cette observation rejoint la classification précédemment établie sur la réactivité des différents HAP vis à vis de NO_2 sur gel de silice, dans laquelle le dibenzo(a,h)pyrène et le b(a)p apparaissaient effectivement être les composés les plus facilement dégradés par NO_2 . Les ions M^+ ($m/z = 202, 228, 276$) observés sur le spectre de masse en ions positifs de la figure 71 correspondent aux pics moléculaires des HAP résiduels non dégradés par NO_2 .

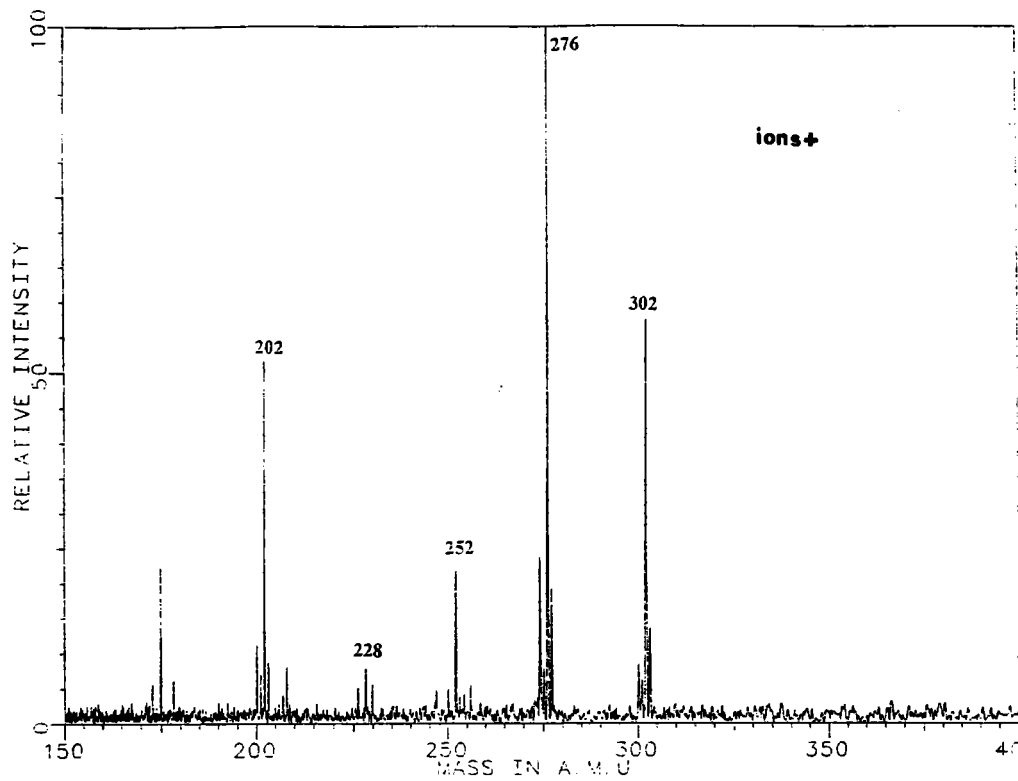


Figure 70 : HAP détectés sur le charbon actif avant nitration

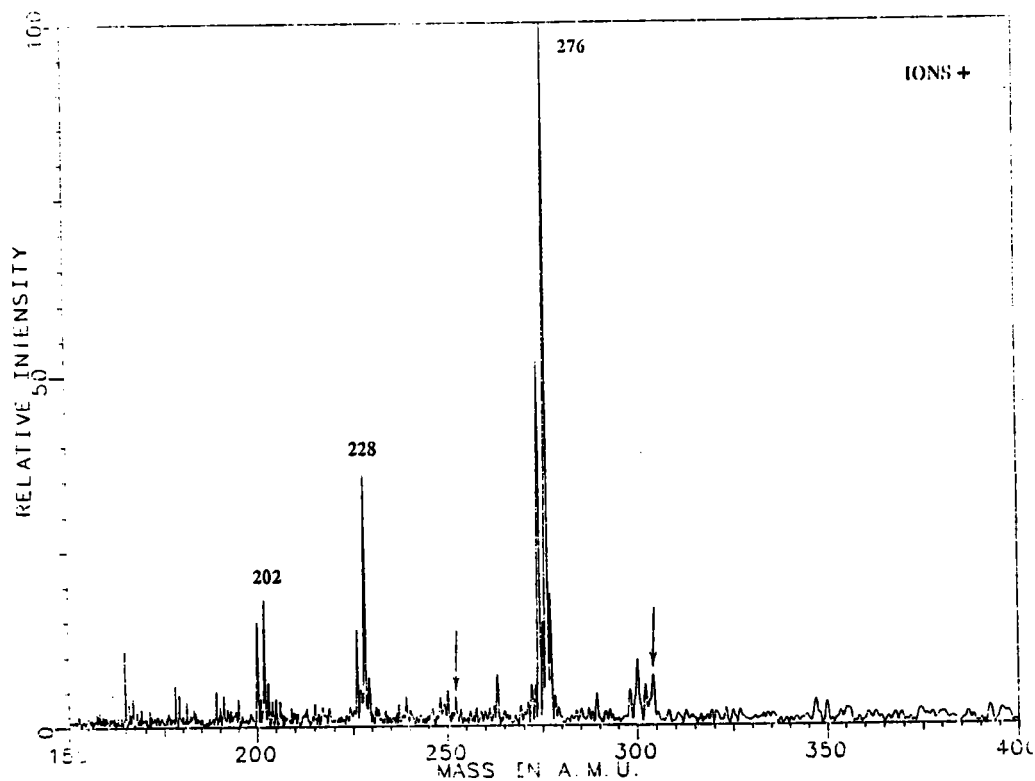


Figure 71 : HAP résiduels détectés sur le charbon actif après nitration

En ions négatifs, on note l'absence de l'ion $(M+O-H)^-$ observé initialement par spectrométrie LAMMA. Cette constatation peut être argumentée de la manière suivante : de nombreux paramètres instrumentaux inhérents à cette technique sont optimisés avant chaque analyse. Pour augmenter l'intensité relative des pics de hautes masses moléculaires, on a intérêt à éjecter les pics de basses masses. Pour notre étude, tous les ions de rapport $m/z < 150$ ont été éjectés de la cellule afin d'améliorer la détection des molécules aromatiques sur le support. En effet, de nombreux clusters de carbone prédominent sur le spectre de masse en présence de tous les ions. Mais ceci a aussi pour effet d'éjecter les ions NO_2^- et par conséquent de supprimer les réactions ions-molécules donnant lieu à la formation de $(M+O-H)^-$ (Cf. page 153).

Il est bien évident que des études de cinétique en phase gazeuse plus approfondies sont nécessaires pour expliciter ces réactions ions-molécules.

On peut également s'étonner de l'absence de l'anion moléculaire M^- sur le spectre de masse, puisque cet ion avait été mis en évidence par Hercules par LAMMA 1000 (177). Sur cet appareil, tout comme sur la microsonde FTMS, les ions sont extraits perpendiculairement à la surface de l'échantillon, du même côté où arrivent les impacts lasers. Or, nous avons vu précédemment qu'avec une telle géométrie, la formation de M^- était très favorisée. Hercules a souligné que l'observation de l'anion moléculaire n'était possible qu'avec un faisceau laser focalisé sur l'échantillon, ce dernier étant déposé au préalable sur la surface d'un support métallique. Dans ces conditions uniquement, la capture des électrons de basse énergie du métal (1eV) par les molécules d'HAP neutres est possible et conduit à la formation de M^- .

$M + e^- \rightarrow M^{\cdot-}$: éjection d'un électron du métal lors de l'impact laser

Dans notre expérience, l'épaisseur de l'échantillon de charbon actif (quelques mm) est nettement supérieure à la profondeur d'ablation laser (quelques μm). Celle-ci ne dépend que de l'énergie et se trouve être très faible dans les conditions d'irradiance utilisées. Aucun électron ne pourra être éjecté de la surface d'indium et par conséquent l'anion moléculaire ne sera pas formé.

Un pic à $m/z = 332$ a été détecté sur les spectres de masse (figure 69), en ions négatifs, en désorption laser. Aucune interprétation n'a pour l'instant pu être apportée pour expliquer la formation de ce produit.

3) Stabilité des nitro-HAP

La prolongation de l'exposition aux gaz oxydants, en présence de lumière, dégrade les nitro-HAP qui ont été formés.

Les réactions de transformation des nitro-HAP les plus importantes sont supposées être la photodégradation conduisant à la formation de quinones polycycliques.

Nous avons identifié comme produits de réaction dans ces expériences :

- l'anthracène-9,10-dione qui résulte de la photolyse du 9-nitroanthracène sur le gel de silice. (figure 72).

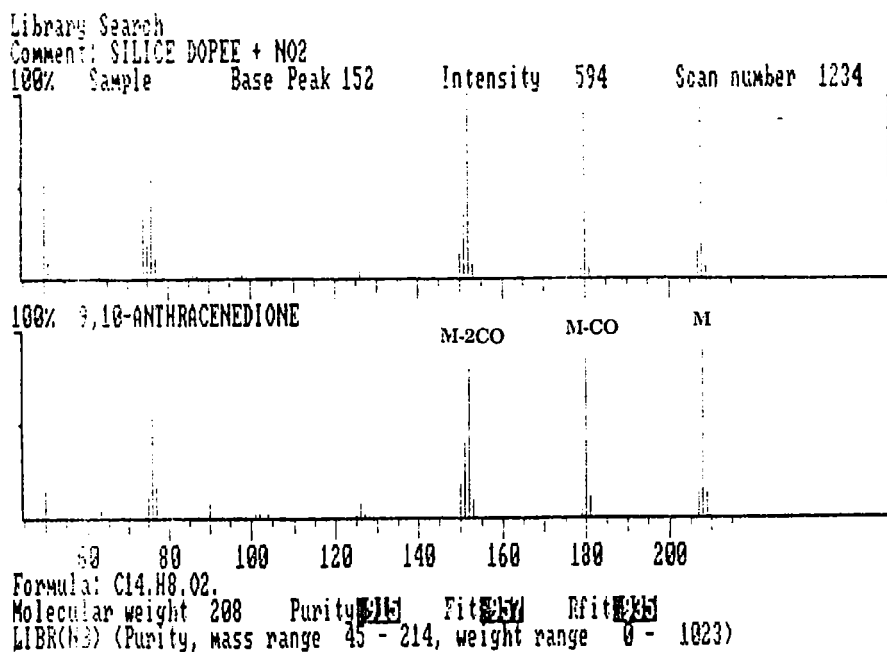


Figure 72 : Fragments caractéristiques de l'anthracène dione

Sur le spectre de masse, les quinones polycycliques donnent un ion moléculaire M^+ et se fragmentent après l'élimination de deux molécules de CO : $(M-28)^+$ et $(M-56)^+$.

Chapman et Col ont montré que l'irradiation du 9 nitro-anthracène en présence d' O_2 entraîne la formation de l'anthraquinone (173). D'autres produits intermédiaires ont aussi été identifiés (ex: 10,10' - bianthrone) mais se décomposent rapidement à l'oxygène et donnent à nouveau l'anthraquinone. La première étape de cette réaction (figure 73) fait intervenir un réarrangement intramoléculaire du groupement nitro en nitrite selon une transition de type $n-\pi^*$ (la transition responsable de l'absorption est liée à la paire libre de l'oxygène qui se trouve sur une orbitale non liante, l'un de ces électrons peut être excité vers une orbitale π^* vacante) conduisant au 9 nitro-anthracène à l'état excité (I) puis au nitrite correspondant (II). L'instabilité photochimique de ce dernier entraîne

sa dissociation en un radical phénoxy (III) et le radical NO_2 puis finalement la quinone est formée (IV).

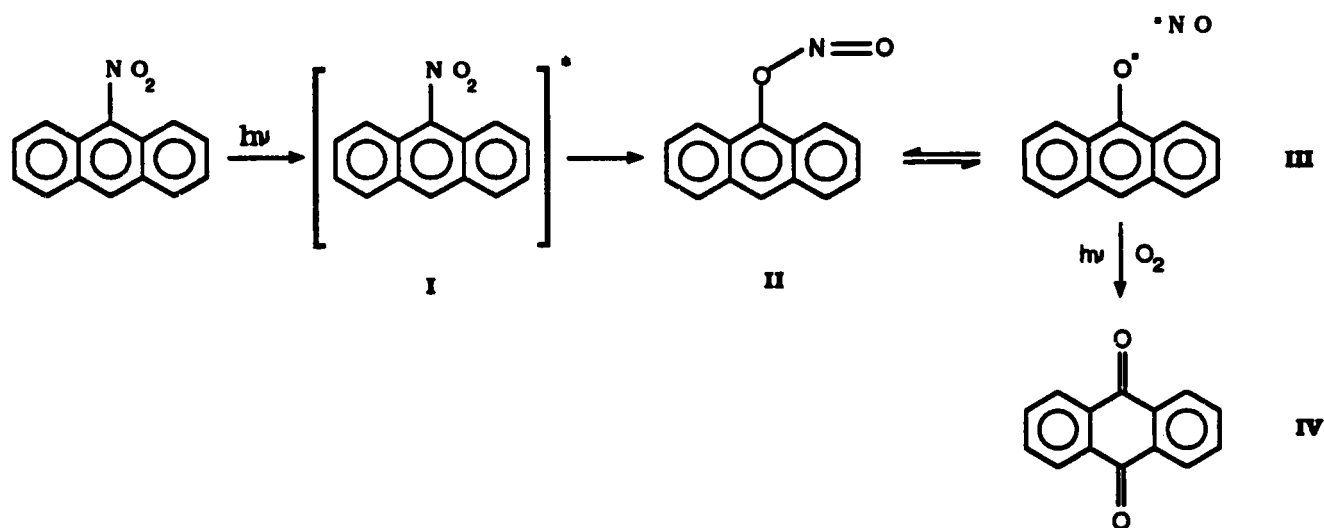


Figure 73 : Réaction de photodégradation du 9 nitro anthracène

Ce résultat montre que les pertes notables enregistrées précédemment pour le 9 nitro-anthracène (figure 66) étaient dues à son oxydation en anthraquinone. Par contre, pour le pyrène, aucun produit résultant de sa décomposition n'a pu être détecté.

- Des quinones polycycliques dérivées du b(a)p:

Des fragments correspondant à ces composés oxygénés sont apparus sur le spectre de masse (figure 74): M^+ ($m/z = 282$), $(\text{M} - \text{CO})^+$ ($m/z = 254$) et $(\text{M} - \text{C}_2\text{O}_2)^+$ ($m/z = 226$).

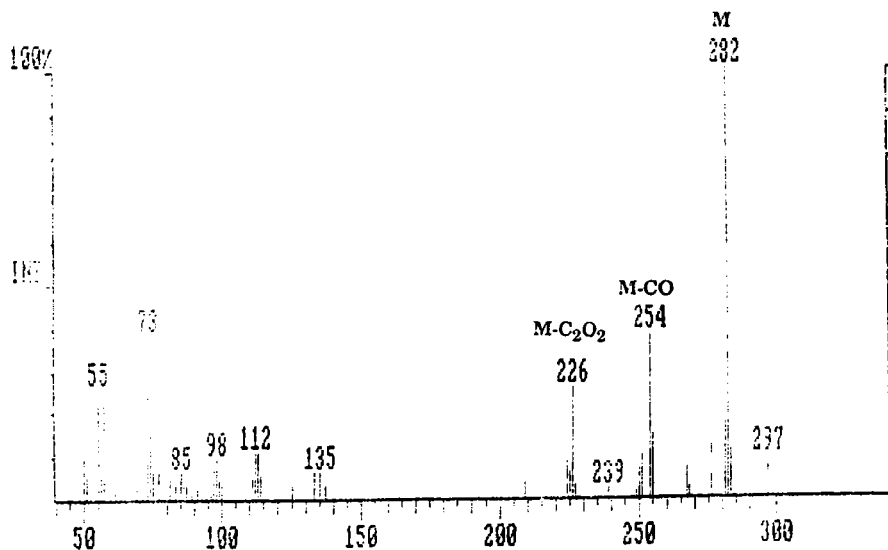


Figure 74 : Spectre de masse des dérivés oxygénés du b(a)p quinone

Le 6 nitro-b(a)p adsorbé sur du gel de silice est connu pour être photolysé en 3 isomères oxygénés (1,6 ; 3,6 ; et 6,12 b(a)p quinone) alors que le 1- et 3-nitrob(a)p sont plus stables. Un réarrangement semblable à celui avancé pour la photodécomposition du 9 nitro-anthracène semble également expliquer la formation des quinones polycycliques du b(a)p avec production d'un radical intermédiaire : le 6 oxyl-b(a)p (figure 75).

Pitts (178) a proposé un mécanisme pour justifier des différences observées pour la photostabilité de ces nitro-HAP. Le 6 nitro-B(a)P possède deux hydrogènes en position péri du groupement NO₂ . qui le rendent photochimiquement moins stable que les isomères 1 et 3 nitro- B(a)P qui n'ont qu'un seul hydrogène péri.

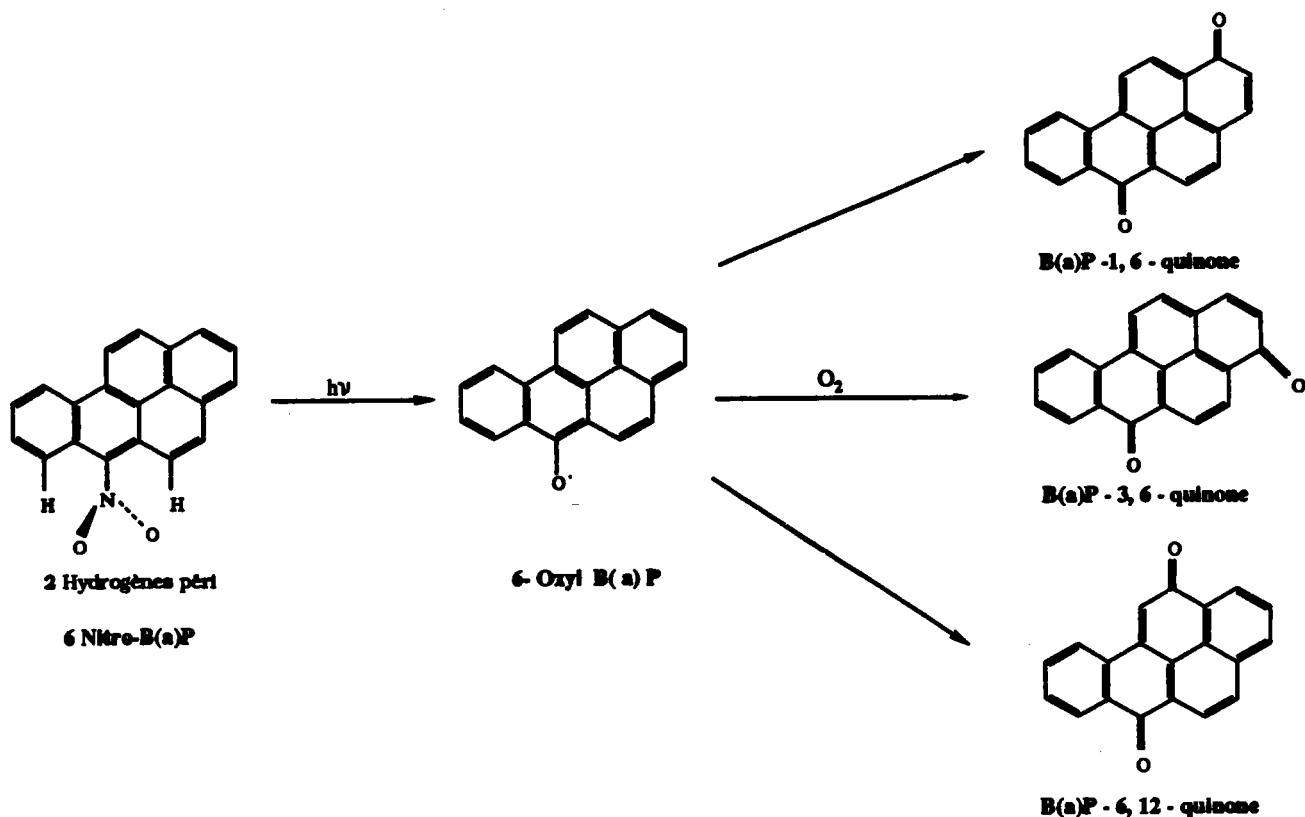
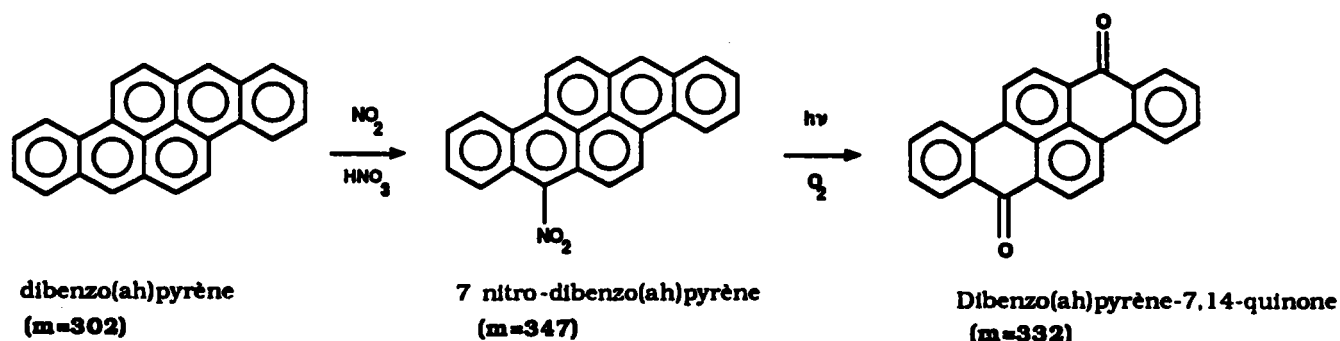


Figure 75 : Mécanisme de dégradation photochimique du 6 nitro-b(a)p

L'analyse chromatographique ne permet pas la séparation de ces isomères. La faible volatilité de ces composés est certainement l'une des raisons principales des difficultés de détection chromatographique pour les quinones dérivées des HAP de masse moléculaire supérieure ou égale à 252.

Par analogie, on peut s'attendre à avoir des réactions de photooxydation similaires pour les autres HAP. On peut supposer que des produits de dégradation comme les quinones polycycliques de hautes masses moléculaires sont adsorbés sur certains substrats (ex: charbon actif) mais qu'il est quasiment impossible de les détecter par CPG, étant donnée leur faible tension de vapeur et en raison des fortes interactions qui existent avec la matrice.

Pour expliquer la présence de l'ion $m/z = 332$ détecté en ions négatifs, par microsonde FTMS, on a pensé à la réaction de dégradation suivante :



celle-ci est confortée par les éléments suivants :

- le dibenzo (a,h)pyrène figure parmi les composés les plus réactifs vis à vis des réactions électrophiles. Le dérivé nitré rapidement formé pourra ensuite subir une dégradation photochimique,

- le dibenzo(a,h)pyrène-7,14 quinone a déjà été identifié dans les poussières atmosphériques. Compte-tenu des faibles teneurs des quinones polycycliques dans l'environnement, celles-ci étaient réduites en HAP correspondants, isolées par chromatographie sur couche mince et analysées par spectrophotométrie de fluorescence (66).

- des calculs de densité électronique, développés dans le chapitre suivant sur le dibenzo(ah)pyrène, afin de déterminer les sites préférentiels d'attaque par les groupements électrophiles (NO_2^+), indiquent que les positions 7 et 14 sont les plus favorables (chapitre 3),

- Nous avons étudié les mécanismes d'ionisation laser des quinones polycycliques en prenant comme composé de référence le benzo(a)anthracène 7,12 dione, puisque le dibenzo(a,h) pyrène 7,14 quinone n'était pas disponible dans le commerce.

Les quinones donnent facilement lieu à des ions issus d'une capture électronique, l'analyse en ions négatifs du benzo(a)anthracène 7,12 dione ($m = 258$), donne un anion moléculaire intense M^- ($m/z = 258$) représenté sur la figure 76. Ces résultats sont en accord avec ceux de Niessner (47) qui a montré par spectrométrie LAMMA en ions négatifs que l'ionisation de l'anthracène dione 9,10 conduit aussi à la détection de M^- ($m/z = 208$).

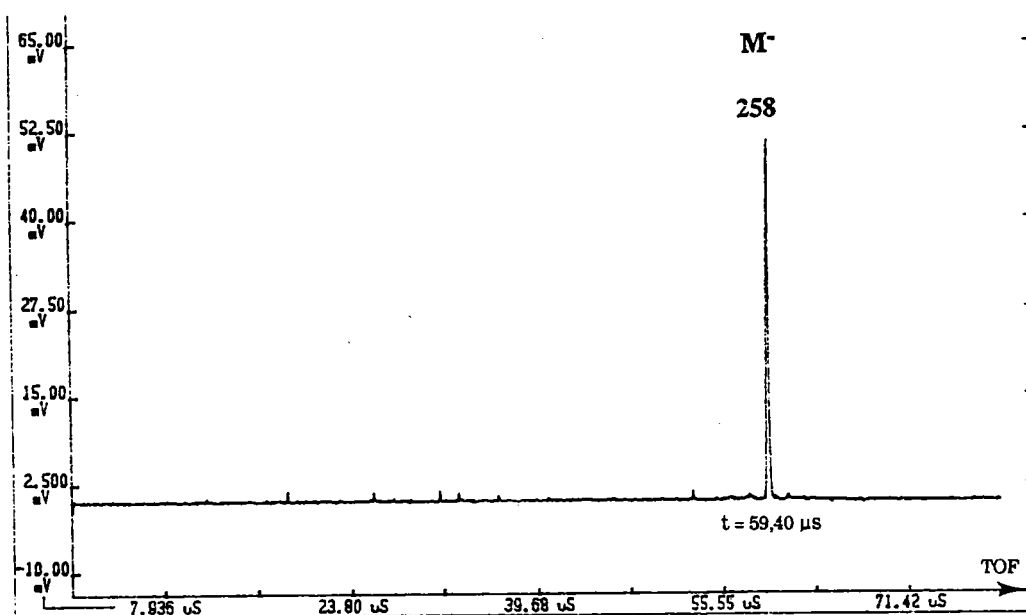


Figure 76: Caractérisation en ions négatifs du benzo(a)anthracène 7,12 dione

Les résultats de ces analyses peuvent avoir des implications sensibles pour l'étude des réactions de transformation photochimiques dans l'environnement.

Ainsi, on peut prévoir que le 6 nitro-b(a)p aura une durée de vie certainement plus courte que ses isomères 1- et 3- nitro-b(a)p s'il est exposé au rayonnement Ultra-Violet.

La faible énergie nécessaire au clivage de la liaison C-N, estimée à 70 kcal/mole (179), fait que d'autres nitro-HAP en suspension dans l'atmosphère pourront très certainement réagir par temps ensoleillé.

Les implications biologiques doivent également être soulignées, en particulier dans les tests de mutagénécité concernant les nitro-HAP, il apparaît essentiel de préserver ces produits de la photodégradation, qui conduirait inévitablement à la formation de quinones, en opérant à l'abri de l'air et de la lumière.

4) CONCLUSION

Nous avons essayé d'évaluer la nitration particulière des HAP pouvant intervenir lors de leur séjour dans l'environnement ou produits par des artéfacts lors de l'échantillonnage. Les méthodes analytiques usuellement employées pour l'identification de ces produits sont pour la plupart sophistiquées et nécessitent une préparation assez longue de l'échantillon.

Compte tenu des faibles teneurs en nitro-HAP rencontrées dans les échantillons de l'environnement, l'analyse in situ est alors préférable.

L'observation des ions NO_2^- et $(\text{M}-\text{NO})^-$ ainsi que la présence possible des ions CN^- , CNO^- , NO_3^- , et $(\text{M}+\text{O}-\text{H})^-$ par microsonde laser constitue une méthode fiable pour l'identification des dérivés aromatiques nitrés.

Une limitation de cette technique reste la difficulté pour la mise en évidence des HAP (anthracène) et de leurs dérivés (nitro-anthracène, nitro-pyrène) de faibles masses moléculaires qui se subliment rapidement dans la cellule d'analyse ($P=10^{-8}$ torr).

Par l'analyse GC-ITD, on a montré la dégradation partielle ou totale de tous les HAP adsorbés sur le support de gel de silice en nitro-HAP. La comparaison des temps de rétention des produits synthétisés avec ceux de produits standard ainsi que des recherches dans des bibliothèques de spectres permettent l'identification d'une grande partie des composés inconnus.

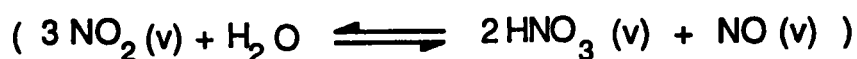
L'influence du substrat sur la réactivité des HAP n'a pu être complètement démontrée dans cette étude. Le rôle de la surface support dans les réactions hétérogènes est difficile à estimer, compte-tenu des faibles rendements d'extraction des composés organiques sur le charbon actif. La technique d'analyse après extraction dans un solvant s'avère limitée pour les composés aromatiques polycycliques de masses élevées ou pour les dérivés fortement polaires, présents sur des supports particulièrement adsorbants.

L'analyse par désorption laser a montré que les transformations photochimiques pouvaient également prendre place sur des matrices carbonées.

La photodégradation des nitro-HAP dans l'atmosphère doit être considérée comme une réaction possible, en plus de l'oxydation directe des HAP par l'ozone ou par la lumière, et, par conséquent, les propriétés

biologiques de certains composés pourront se trouver modifiées.

Il faut aussi souligner que les concentrations en HNO_3 et NO_2 utilisées dans cette étude (1-10 ppm) peuvent être supérieures à celles habituellement rencontrées dans les atmosphères polluées. En particulier, l'acide nitrique, indispensable pour que ces réactions soient observées, peut être en concentration négligeable dans l'environnement. Néanmoins, les particules aérosols sont capables d'adsorber des quantités d'eau relativement importantes, qui peuvent réagir avec NO_2 pour former de l'acide nitrique.



Les résultats présentés ici ne tiennent pas compte des interactions chimiques possibles des HAP avec d'autres polluants présents dans l'atmosphère tels que les radicaux libres, O_3 , SO_x , PAN (Peroxyacetyl nitrate) qui peuvent agir en synergie avec NO_2 et accélérer les mécanismes de dégradation. Cependant, les résultats de cette étude fournissent des informations utiles pour prévoir la réactivité des HAP et de leurs dérivés dans l'environnement et surtout leur caractérisation rapide directement sur les particules sans passer par les étapes limitantes que sont les extractions.

Ainsi la spectrométrie de masse à ionisation laser laisse entrevoir des perspectives intéressantes pour une analyse spécifique et sélective de composés aromatiques polycycliques de hautes masses moléculaires adsorbés dans une matrice solide.

CHAPITRE 3 : CORRELATION ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES SUR LA REACTIVITE DE CERTAINS HAP ET DES CALCULS SEMI- EMPIRIQUES

1) INTRODUCTION

La formation des nitro-HAP sur les particules n'est pas entièrement comprise. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte des réactions de nitration des HAP dans l'atmosphère (Cf. page 22)

Nous avons montré expérimentalement que les HAP réagissaient en présence de dioxyde d'azote, d'acide nitrique et produisaient des nitro-HAP.

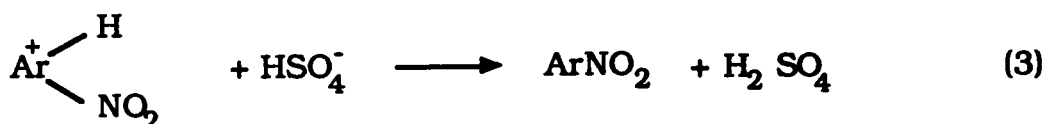
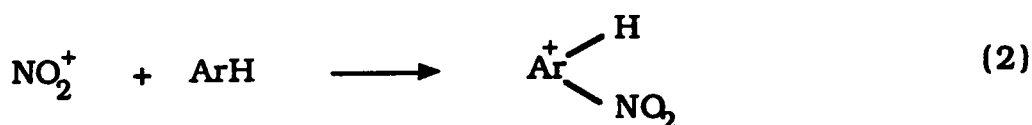
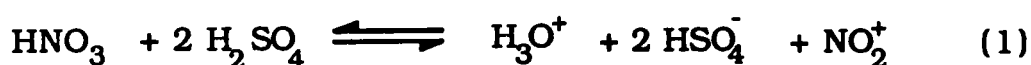
Il était important pour contrôler la validité de nos résultats expérimentaux de faire une étude théorique afin de détailler de façon plus précise le mécanisme de dégradation, et justifier des produits de nitration obtenus en laboratoire. Ces calculs sont basés sur des considérations de réactivités des différents sites carbone des HAP dans les réactions électrophiles. Le principe de ces calculs de chimie quantique est présenté brièvement, ensuite nous décrirons notamment la méthode de calcul utilisée et rappellerons la théorie des orbitales frontières, appliquée ici pour la détermination des sites probables de nitration des molécules polyaromatiques.

Les composés que nous avons étudié sont le benzo(a)pyrène et le dibenzo(a,h)pyrène. Le premier a été choisi pour vérifier la faisabilité de notre méthode de calcul, la réactivité du b(a)p ainsi que les produits résultant de sa nitration (dérivés mononitrés et dinitrés) étant

parfaitement connus. Le second a été testé pour confirmer les hypothèses déduites expérimentalement sur son mécanisme de dégradation.

2) MECANISME DE LA SUBSTITUTION ELECTROPHILE

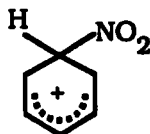
Les réactions de nitration des HAP par un mécanisme de substitution aromatique électrophile se déroulent selon plusieurs étapes:



L'espèce électrophile NO_2^+ (ion nitronium) qui attaque le noyau aromatique (Ar) est produite lors d'une réaction d'équilibre acide-base où l'acide fort H_2SO_4 entraîne la dissociation de HNO_3 .

L'ajout de l'acide sulfurique est nécessaire pour permettre la protonation de l'acide nitrique, puisque l'azote du groupement nitrate de HNO_3 n'a aucun pouvoir électrophile.

Pour le benzène, l'étape (2), conduit à la formation de l'ion carbonium $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2^+$ par addition sur un des atomes de carbone. On représente aussi la structure de cet ion sous la forme suivante :

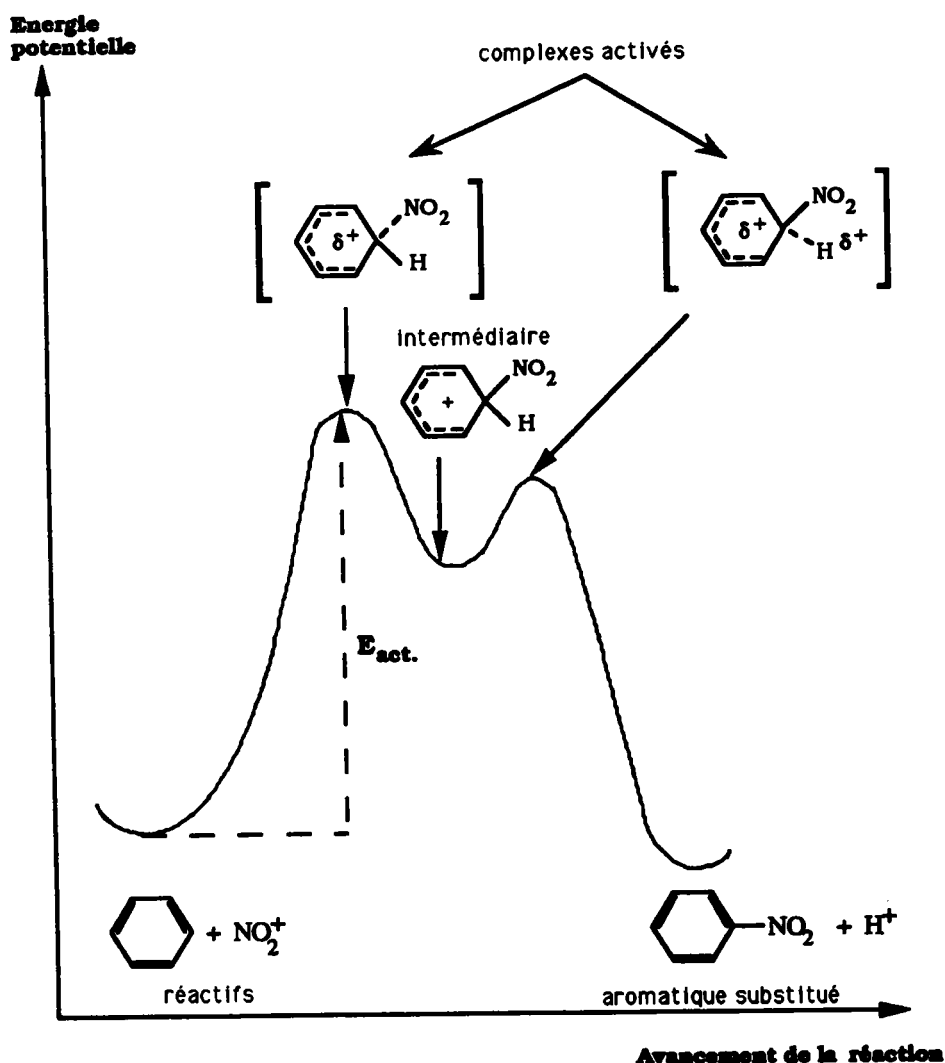


où la charge positive n'est pas localisée sur un atome de carbone mais est distribuée sur l'ensemble de la molécule.

L'étape (2), pendant laquelle a lieu l'attaque électrophile, n'est pas favorisée thermodynamiquement car la délocalisation cyclique est perdue et avec elle, le caractère aromatique de la structure benzénique.

Après cette étape, le noyau aromatique est régénéré par l'expulsion d'un proton.

Un diagramme d'énergie potentielle décrit le chemin réactionnel de la substitution aromatique électrophile du benzène :



Ce diagramme montre les différences d'énergie entre les réactifs, les produits et l'intermédiaire. L'énergie d'activation nécessaire à l'élimination de l'ion électrophile est nettement supérieure à celle requise pour la perte d'un proton.

La première étape de la réaction est donc celle qui va déterminer la vitesse de réaction. Elle conduit à un état de transition dans lequel, il y a formation d'une liaison partielle entre NO_2^+ et l'atome de carbone benzénique.

L'expulsion du proton qui suit, est beaucoup plus rapide puisqu'elle donne à nouveau un composé aromatique.

3) METHODOLOGIE

A) Méthode de calcul de la fonction d'onde

La fonction d'onde Ψ d'un système moléculaire s'obtient comme solution de l'équation de Schroedinger: $H\Psi = E\Psi$ où H représente l'opérateur hamiltonien de la molécule qui rassemble toutes les contributions électroniques et nucléaires à l'énergie totale. La résolution de ces équations différentielles de manière rigoureuse est dans la pratique impossible même pour un système de taille moyenne. Aussi, des approximations doivent toujours être faites. La plupart de ces calculs de chimie quantique font usage, en particulier, des approximations suivantes :

- approximation de Born- Oppenheimer, qui consiste à supposer que le

mouvement des électrons est indépendant de celui des noyaux,

- approximation des orbitales moléculaires, qui permet d'écrire la fonction d'onde Ψ comme un produit (antisymétrique) de fonctions monoélectroniques ou orbitales moléculaires. Par exemple, pour un système singulet de $2N$ électrons, on décrit :

$$\Psi = \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \phi_2(3) \bar{\phi}_2(4) \dots \phi_n(2n-1) \bar{\phi}_n(2n)$$

ou Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ représentent une orbitale avec spin alpha et beta respectivement.

- approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) qui consiste à définir les orbitales moléculaires à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, X_μ , des atomes constituant la molécule (1s, 2s, 2p, etc) telles que :

$$\phi = \sum_{\mu} C_{\mu} \chi_{\mu}$$

et les coefficients sont calculés de manière à rendre minimum l'énergie totale du système.

Suivant la manière dont on calcule ces coefficients, différentes approches peuvent être envisagées. Les méthodes qui les calculent rigoureusement, sans faire des approximations autres que celles décrites précédemment, sont appelées méthodes *ab initio* (en réalité d'autres approximations sont faites, par exemple, on néglige généralement les interactions de type relativiste). Le principe pour obtenir les coefficients $C_{\mu i}$ est basé sur une méthode variationnelle et itérative dite méthode du

champ auto-consistant (SCF) ou méthode de Hartree-Fock. Mais un calcul de ce type est encore trop coûteux pour des molécules dont la taille est de quelques dizaines d'atomes. La difficulté réside essentiellement dans le calcul des intégrales biélectroniques :

$$\int \chi_{\mu} \chi_{\nu} \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda} \chi_{\sigma} d\tau$$

(où $1/r_{12}$ représente l'opérateur de répulsion électronique) et dans l'augmentation extrêmement rapide du nombre d'intégrales avec la taille du système (N^4 ; N = nombre total d'orbitales atomiques).

A l'autre extrême des méthodes ab initio on trouve les méthodes de type Huckel ou Extended Huckel. Ces méthodes utilisent des paramètres pour définir les éléments de matrice de l'hamiltonien c'est à dire pour les intégrales du type:

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} H \chi_{\nu} d\tau$$

et de ce fait le calcul variationnel des coefficients $C_{\mu i}$ se limite à une simple diagonalisation de la matrice H correspondante. Ces méthodes ont été très utilisées dans l'étude des molécules de grande taille, en particulier pour les systèmes aromatiques ou l'on peut en première approximation traiter les électrons Π de manière indépendante (en faisant l'hypothèse que leur interaction avec les électrons sigma est faible).

Malgré le succès indiscutable de la méthode de Huckel, l'obtention de valeurs plus précises des propriétés moléculaires a conduit au

développement d'autres familles de méthodes de type SCF, et de ce fait, plus proches des méthodes ab initio. Ces méthodes font des approximations sur les intégrales biélectroniques: certaines sont négligées et d'autres paramétrées sur des systèmes de référence de manière à reproduire les résultats de calculs ab initio ou les données expérimentales. Parmi ces méthodes, dites semi-empiriques, les plus utilisées sont les méthodes CNDO/2, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1 et plus récemment PM3. Nous ne rentrerons pas dans la description détaillée de ces méthodes qui nous amènerait trop loin. Nous dirons simplement que notre choix se porte sur la méthode PM3 (180) parce qu'elle est, à l'heure actuelle, la méthode qui semble être la plus complète et qui donne les meilleurs résultats dans les problèmes comme celui auquel nous nous sommes intéressés ici.

B) Etude de la réactivité chimique

La théorie d'orbitales moléculaires permet d'étudier en détail la courbe de potentiel (ou chemin réactionnel) qui, partant des réactifs, conduit à l'état de transition. Dans beaucoup de cas, la nature de l'état de transition n'est pas connue à priori, et l'on doit alors explorer une hypersurface de potentielle en faisant de nombreux calculs de l'énergie totale pour différentes conformations géométriques d'une "supermolécule" formée par les molécules des réactifs : on fixe d'abord une distance puis on fait varier les angles d'orientation, etc... Dans d'autres cas, la nature de l'état de transition peut être définie sans ambiguïté et les calculs sont considérablement simplifiés car il suffit d'optimiser uniquement la valeur de quelques paramètres pour obtenir la géométrie qui définit l'état de

transition (celle-ci est telle que les dérivées premières de l'énergie par rapport à toute coordonnée normale, c'est à dire celles qui définissent les modes de vibration de la "supermolécule", sont nulles et les dérivées secondes sont toutes positives sauf une qui est négative et correspond donc à un maximum : l'état de transition). Mais, même dans ces cas, la localisation d'un état de transition demande toujours un volume de calcul très supérieur à celui d'un calcul simple pour une espèce isolée. C'est pourquoi, la prévision de la réactivité chimique, ne serait-ce que qualitativement, à partir des critères moléculaires a fait l'objet de nombreux travaux qui ont conduit au développement d'une série de théories moléculaires de la réactivité chimique.

Parmi les critères les plus simples utilisés pour prévoir la réactivité d'une molécule, on doit citer les indices statiques et les indices dynamiques de réactivité. Les premiers sont des grandeurs caractéristiques de la structure électronique de la molécule : la charge nette sur les atomes en est un exemple. Les secondes caractérisent la réponse d'une molécule à l'approche d'un réactif : par exemple, l'énergie de localisation sur un atome de deux électrons du nuage Π permet d'estimer la facilité de tel ou tel site d'une molécule aromatique à donner une réaction de substitution électrophile. Mais ces méthodes ont l'inconvénient de traiter chaque élément de la réaction séparément et de ne pas prendre en compte les échanges électroniques qui se produisent lors de la formation de l'état de transition.

Le développement de modèles basés sur un traitement perturbatif des interactions intermoléculaires ont conduit à la théorie des orbitales

frontières de Fukui (181). On s'intéresse davantage ici à l'interaction des orbitales moléculaires des réactifs et à leur influence sur l'état de transition. La théorie des perturbations conduit à une expression de l'énergie d'interaction intermoléculaire dont nous ne donnerons pas le détail mais qui établit que, lorsque deux molécules s'approchent, trois types de forces ont lieu principalement :

- les orbitales occupées d'une molécule et les orbitales occupées de l'autre ont une interaction répulsive

- les charges positives d'une molécule ont une force attractive sur les charges négatives de l'autre (et répulsive sur les positives, etc...)

- les orbitales moléculaires occupées d'une molécule, et surtout l'orbitale la plus haute en énergie la **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital), interagissent avec les orbitales vacantes de l'autre, surtout avec la plus basse en énergie la **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Ces idées conduisent, dans le cas des réactions de substitution dans les molécules aromatiques, où il n'y a pas de charges atomiques nettes importantes, et en tout cas elles sont sensiblement équivalentes pour tous les sites de réaction possibles, à une méthode simple permettant de prédire les sites les plus réactifs. En effet, la réaction aura lieu sur le site qui rendra minimum l'énergie d'interaction. On peut montrer dans ce cas que le terme énergétique principal dépend du carré du produit des coefficients de la HOMO du nucléophile (la molécule aromatique) par les coefficients de la LUMO de l'électrophile. Le site de substitution le plus

favorable est donc celui qui présente le coefficient $C_{\mu 1}$ le plus grand pour l'orbitale frontière HOMO. Bien entendu, lorsque deux sites ont des coefficients de valeur très proches, il sera difficile de conclure à partir uniquement de l'analyse des orbitales frontières, et une étude détaillée de l'état de transition s'avère dans ce cas nécessaire.

4) RESULTATS ET DISCUSSION

A) Géométrie des molécules

Tous les paramètres géométriques (distances interatomiques, angles, etc...), de la molécule de benzo(a)pyrène et celle du dibenzo(a,h)pyrène ont été complètement optimisés, c'est à dire que nous avons recherché la position relative des atomes dans la molécule qui correspond à l'énergie moléculaire totale la plus basse possible.

Cette opération est automatiquement réalisée par le programme de calcul Geomos (182) à l'aide d'un algorithme qui permet le calcul analytique des dérivées de l'énergie moléculaire par rapport aux coordonnées internes (ou cartésiennes) de la molécule.

La recherche de la géométrie des états de transition est en général un problème beaucoup plus délicat. Celle-ci doit correspondre à une structure dont l'énergie moléculaire est un minimum par rapport à toutes les coordonnées normales (celles qui définissent les modes de vibration moléculaire) sauf une d'entre elles, qui définit la coordonnée de réaction qui est le plus souvent exprimée comme une combinaison linéaire de coordonnées internes (distances, angles...). Par rapport à cette dernière

coordonnée, l'énergie passe par un maximum qui détermine la position de l'état de transition.

La méthode que nous avons utilisée dans ce travail pour déterminer les états de transition consiste à faire une série de calculs sur un système qui comprend une molécule de b(a)p et un ion NO_2^+ à une certaine distance d_{CN} . Cette distance est alors maintenue fixe et on optimise les autres paramètres géométriques de la molécule.

B) Orbitales frontières

Les résultats obtenus pour les orbitales frontières sont représentés dans les figures 77 et 78 pour les molécules de b(a)p et de dibenzo(a,h)pyrène respectivement.

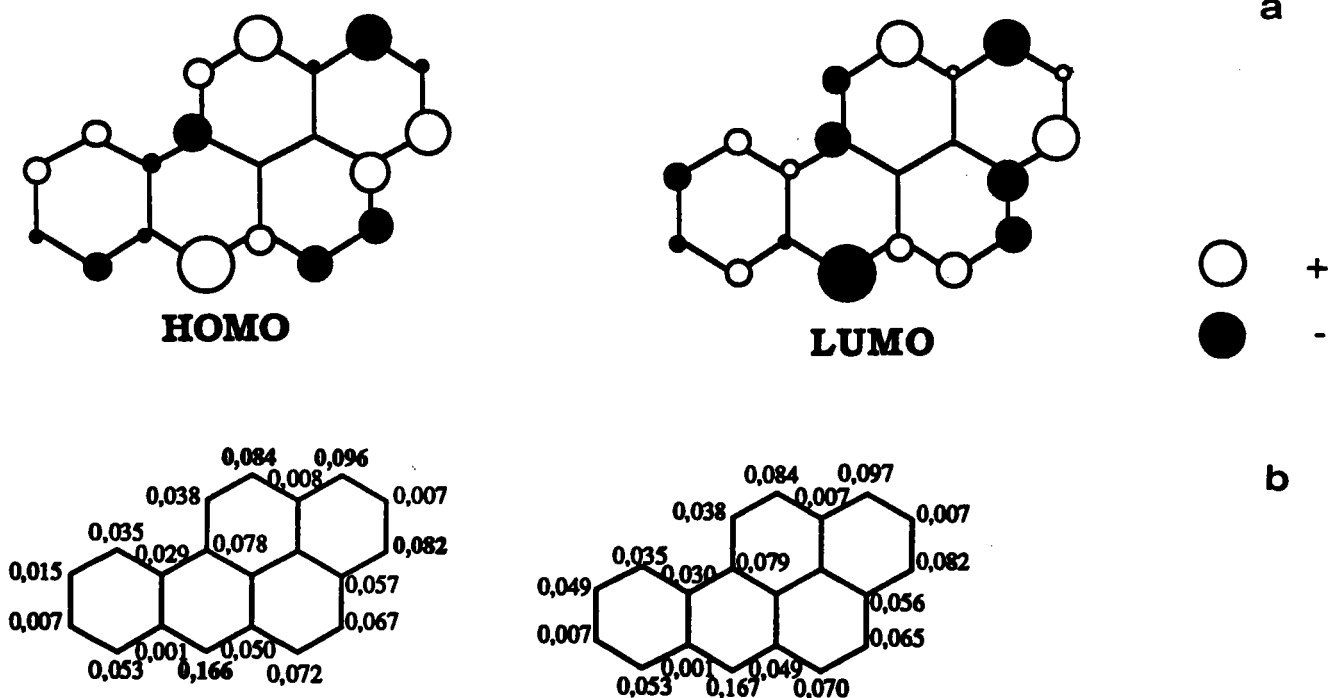


Figure 77 : Représentation schématique (a) des orbitales frontières et (b) des carrés des coefficients des orbitales atomiques (C_{μ}^2) du b(a)p

Bien que l'orbitale LUMO n'intervienne pas dans la réaction électrophile qui nous intéresse ici, nous l'avons incluse dans la figure à titre indicatif et celle-ci pourrait être utilisée pour l'analyse de la réactivité nucléophile.

Dans la figure 77, on peut constater que l'orbitale HOMO est essentiellement localisée sur les atomes de carbone 6, 1, 3 et 12. Le carré du coefficient de l'orbitale atomique p_z , qui représente la fraction de densité électronique de l'HOMO sur cet atome et donc relié à sa réactivité, est nettement supérieur pour le carbone 6.

Ceci est en accord avec d'une part les résultats d'autres calculs théoriques de type Ab initio (183) et, d'autre part, avec la plus grande réactivité de cette position montrée expérimentalement. Pour les autres atomes, les valeurs des coefficients sont très proches et il n'est pas possible d'estimer les autres sites réactifs de la molécule. Ici, un calcul complet du chemin réactionnel pour les positions 1, 3 et 12 s'impose.

Dans la figure 78, l'analyse des valeurs du carré des coefficients de l'HOMO pour le dibenzo(a,h)pyrène montre que l'atome de carbone 7 (et son atome équivalent 14) est le site le plus favorable à l'attaque électrophile et confirme l'interprétation des résultats expérimentaux. En effet, la différence de densité électronique sur les autres atomes est cette fois suffisamment significative pour que l'on puisse négliger l'influence d'autres facteurs dans la détermination de la barrière de potentiel. Par conséquent, le 7 nitro-dibenzo(a,h) pyrène ainsi formé, pourra suivre la réaction de photodégradation selon le mécanisme décrit précédemment (page 193) et donner le 7,14 dibenzo(a,h)pyrène quinone.

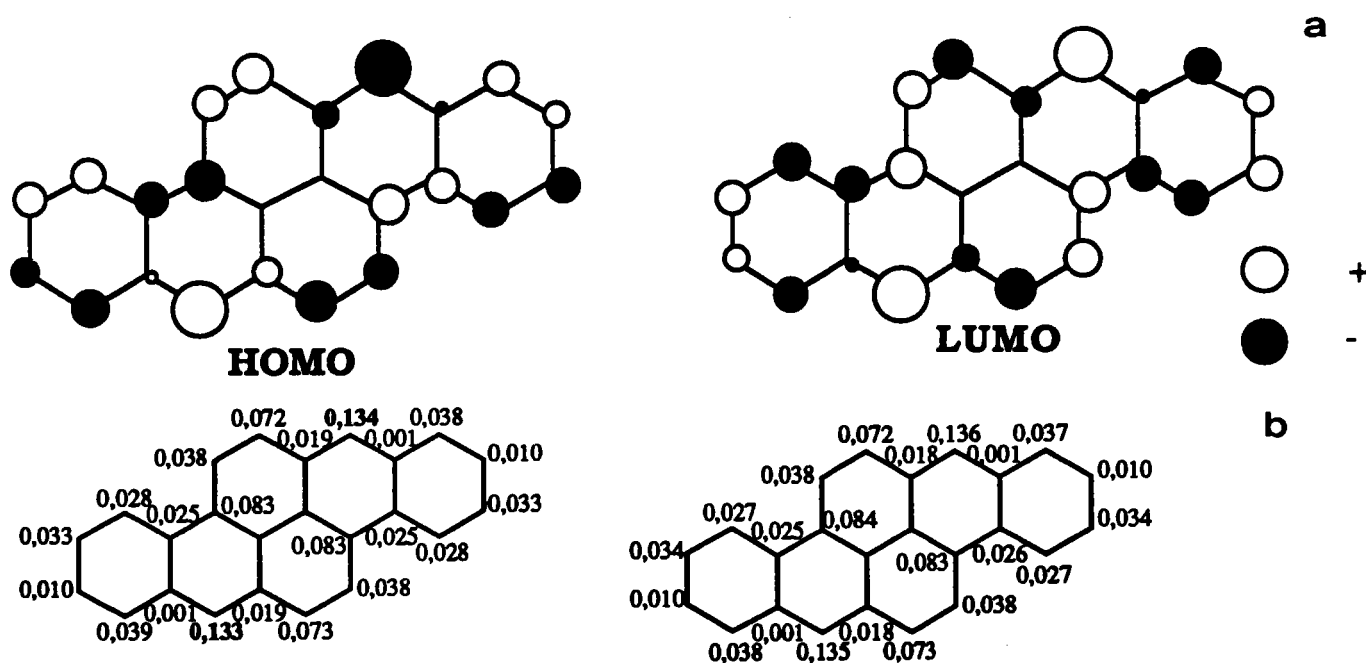


Figure 78 : Représentation schématique (a) des orbitales frontières et (b) des carrés des coefficients des orbitales atomiques ($C_{\mu 1}$) du dibenzo(a,h)pyrène

C) Barrières de potentiel

Nous avons fait une étude détaillée de la partie de la courbe de potentiel située à proximité du premier état de transition dans le cas de la réaction de nitration du b(a)p et cela pour 4 sites d'attaque possibles (positions de substitution : 6, 1, 3, 12). Comme nous l'avons vu précédemment, la hauteur de cette barrière est déterminante pour la vitesse de la réaction électrophile. Le calcul de l'énergie d'activation

suppose le calcul de l'énergie des réactifs (b(a)p et NO_2^+) et du complexe activé. Cependant, lorsque l'on compare la réactivité de différents sites pour une molécule donnée, on peut limiter l'étude en comparant simplement les énergies des différents états de transition, puisque l'état initial (les réactifs) est le même. Nous verrons ultérieurement les problèmes que pose la détermination quantitative de cette barrière.

La localisation de l'état de transition sur la courbe de potentiel a été réalisée selon la méthode suivante : on a d'abord calculé la structure géométrique d'équilibre (c'est à dire celle qui correspond au minimum de l'énergie moléculaire) de l'intermédiaire de la réaction (Ar-H-NO_2^+). Ensuite, une série de calculs a été faite en augmentant progressivement la distance d_{CN} ; à chaque étape la distance d_{CN} est fixe et tous les autres paramètres géométriques moléculaires sont optimisés en faisant l'hypothèse que les cycles aromatiques restent plans. On parcourt ainsi la courbe de potentiel de l'état intermédiaire vers les réactifs et l'énergie calculée pour chaque point conduit à une courbe qui présente un maximum délimitant la position de l'état de transition. Dans la figure 79 sont présentés les résultats obtenus pour les 4 sites de nitration étudiés.

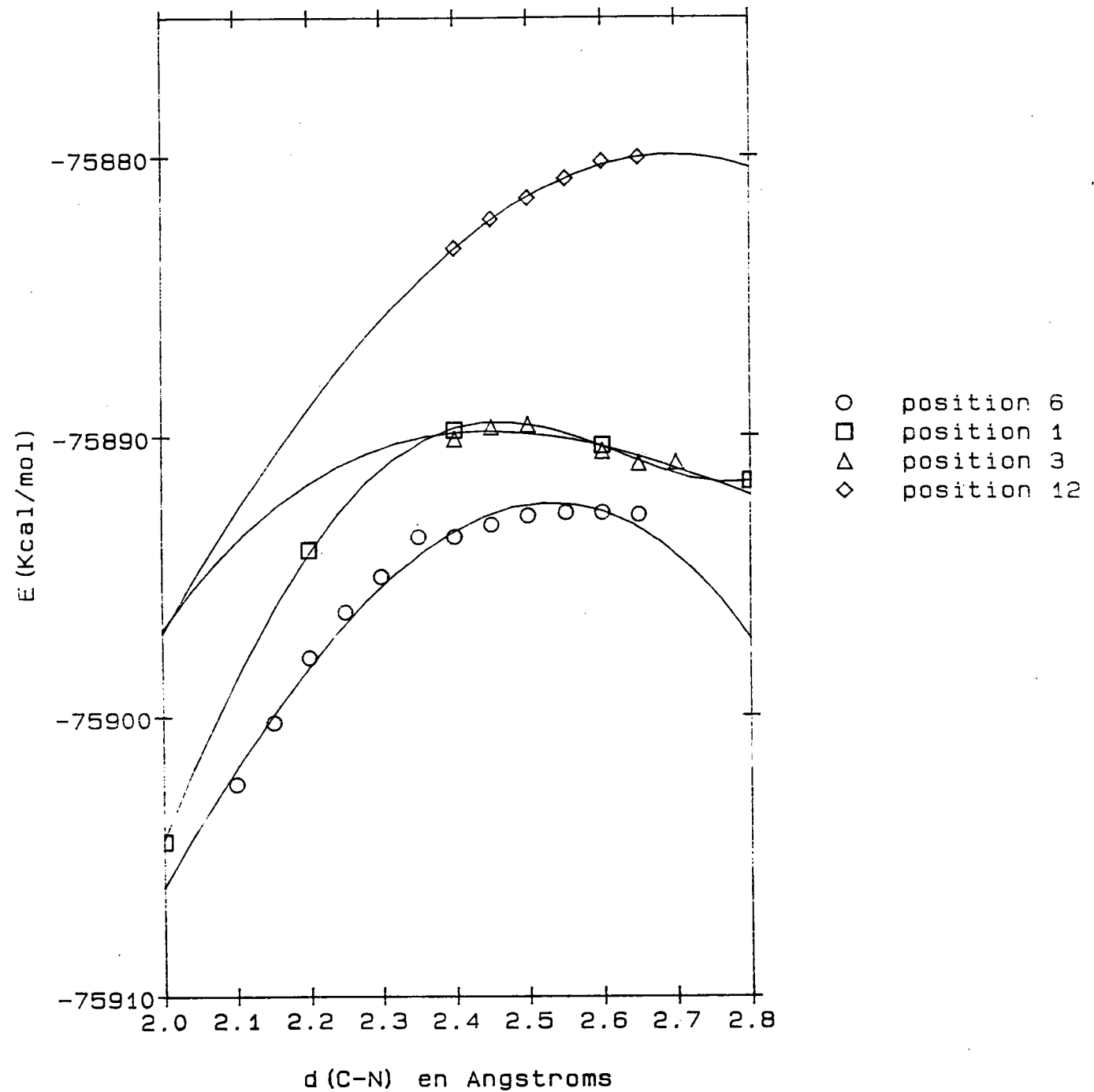
BAP + NO₂⁺

Figure 79 : Calcul de l'état de transition pour NO₂ en position 1, 3, 6 et 12

Cette figure permet de constater que :

- l'état de transition le plus bas en énergie correspond à l'attaque sur l'atome de carbone 6 et c'est donc sur cet atome que la réaction de nitration est la plus favorable,

- les états de transitions correspondants aux carbone 1 et 3 sont très proches et plus hauts (de 2,5 kcal/mole environ) que celui du carbone 6,

- le carbone 12, dont la valeur de densité électronique de l'HOMO est proche de celle des carbone 1 et 3, présente cependant une barrière qui est nettement supérieure (12,5 Kcal/mole environ par rapport au carbone 6),

La géométrie de l'état de transition pour le groupement NO_2 en position 6, a été estimée en prenant une distance $d_{\text{CN}} = 2.6 \text{ \AA}$ qui semble correspondre au maximum sur la courbe de potentiel (figure 80). Les différentes valeurs des paramètres géométriques sont représentées sur la figure 81.

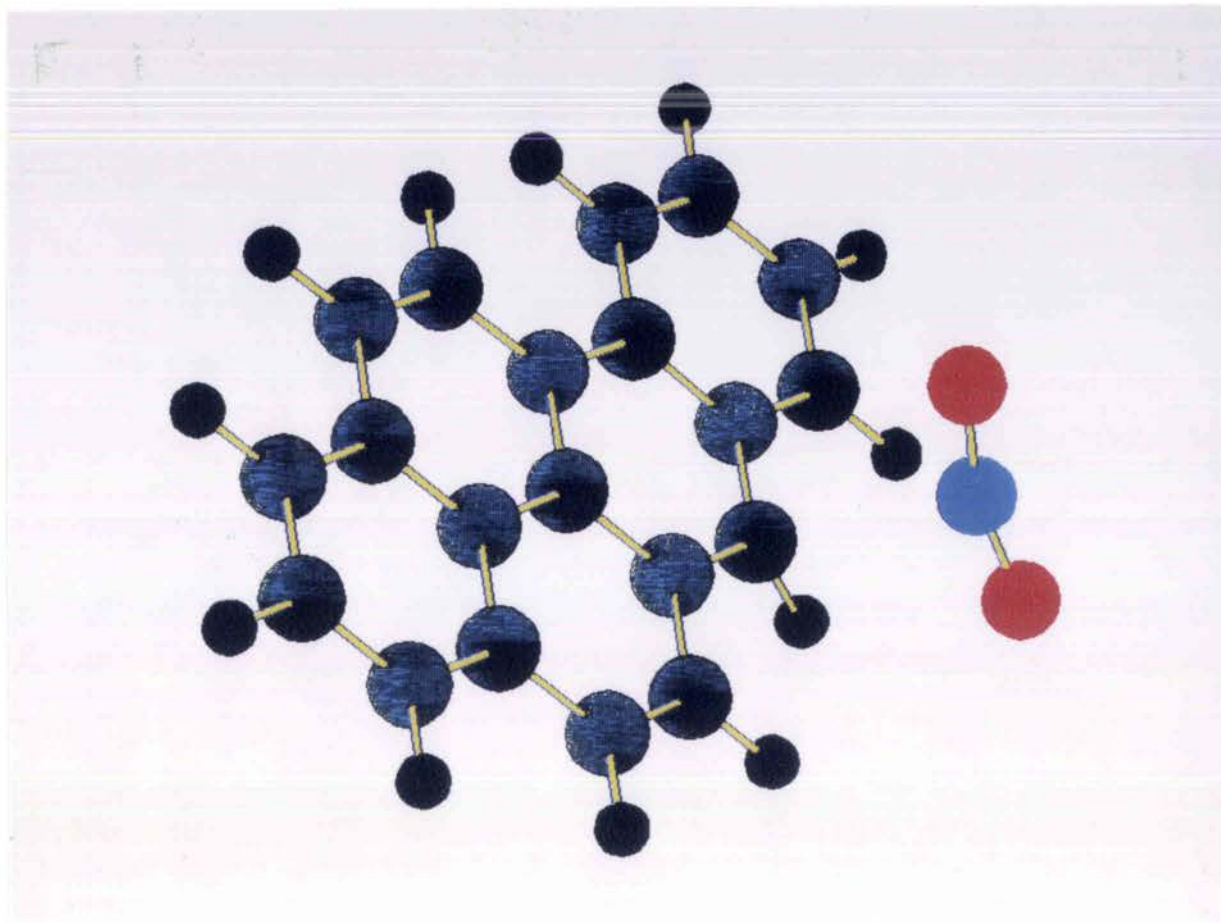


Figure 80 : Représentation de la géométrie de l'état de transition pour une attaque électrophile par NO_2 sur le carbone 6

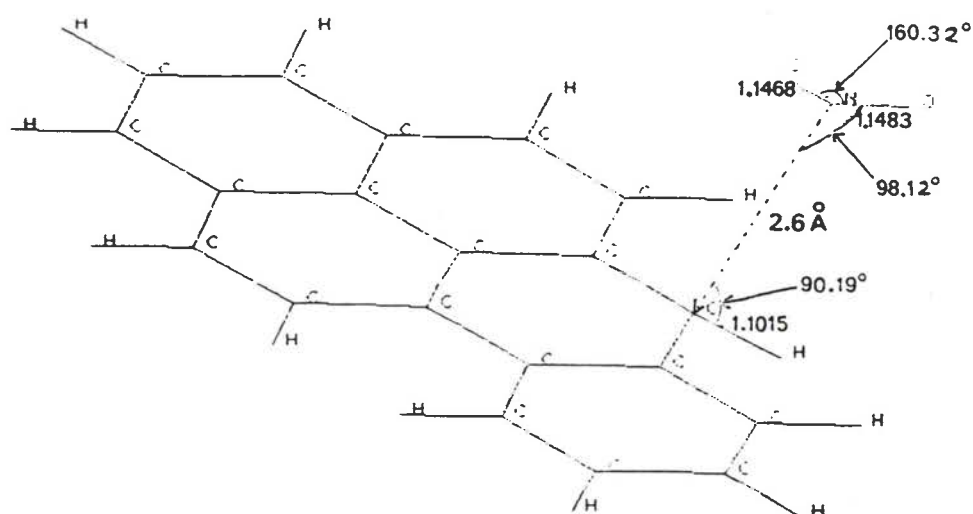


Figure 81 : Paramètres géométriques de l'état de transition

Dans notre étude de la substitution électrophile sur la molécule de b(a)p, nous avons tenté de comprendre pourquoi la nitration sur le carbone 12 était si défavorable en sachant que :

- l'étape qui contrôle la réaction est la liaison de NO_2^+ avec le b(a)p pour former un ion intermédiaire,
- cette liaison se fera de telle sorte qu'elle conduise à l'intermédiaire le plus stable qui soit.

La fixation de l'ion nitronium sur les positions 1 et 3 donne un ion intermédiaire avec trois formes mésomères sur lesquelles la charge positive est délocalisée sur le noyau aromatique qui subit l'attaque (figure 82). La fixation de l'ion nitronium sur la position 12 donne un ion intermédiaire avec seulement deux formes mésomères stables, sur lesquelles la charge positive est délocalisée sur le noyau aromatique qui subit l'attaque. Dans ce dernier cas, une troisième forme mésomère possible impliquerait la délocalisation de la charge positive sur un noyau voisin.

Plus le nombre de structures mésomériques stables sera important et moindre sera le coût de stabilisation par résonance. A partir de ce principe, l'ion intermédiaire résultant d'une attaque sur la position 1 ou 3 (et aussi les états de transition) est plus stable que l'ion intermédiaire (et l'état de transition correspondant) provenant d'une attaque sur la position 12, donc la nitration sera beaucoup plus favorable sur les carbones 1 et 3.

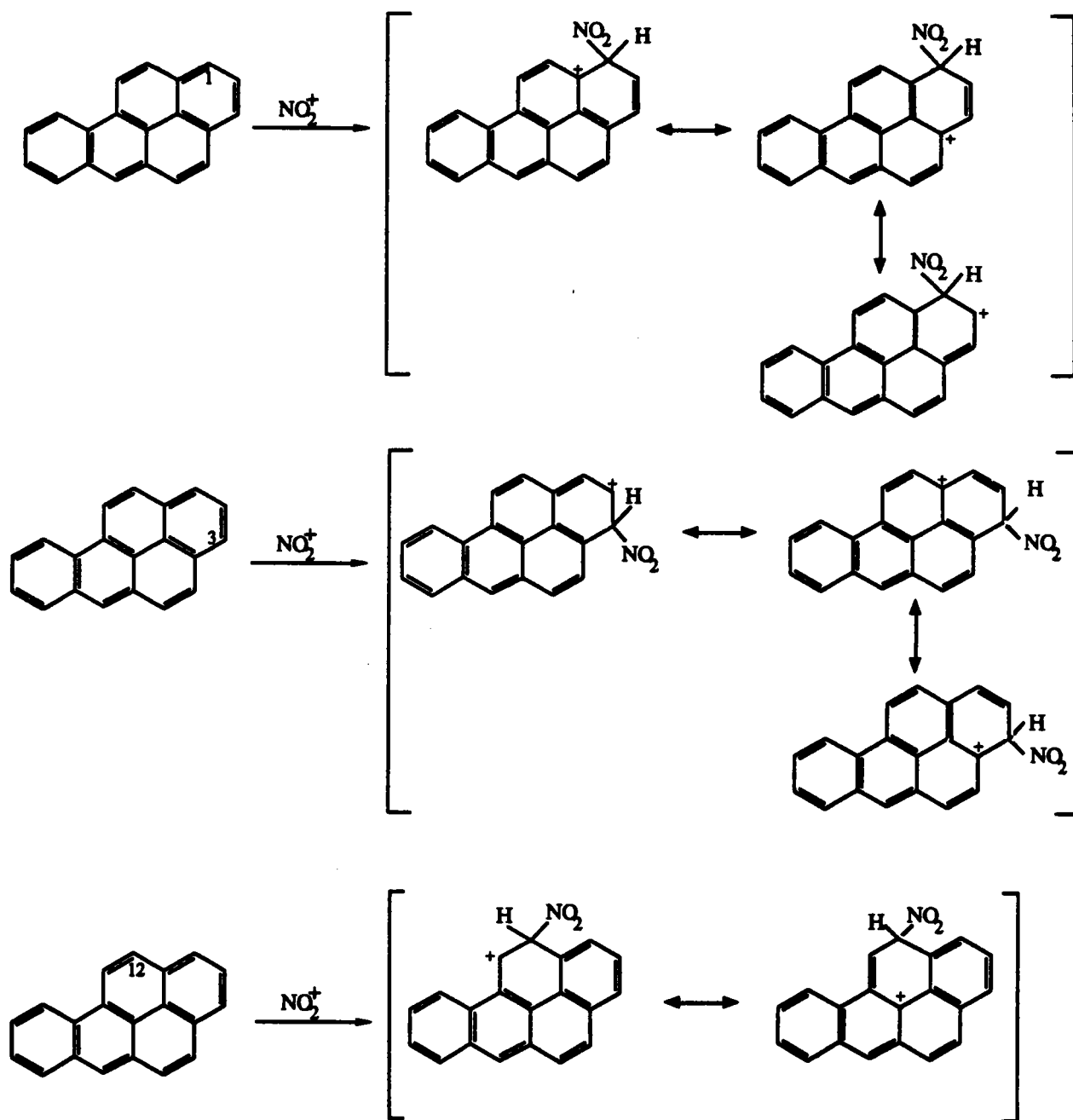


Figure 82 : Représentation des structures mésomériques avec NO_2 sur les carbones 1, 3, 12.

Remarque: nous avons essayé d'estimer la valeur de l'enthalpie d'activation, ce qui nécessite le calcul de l'énergie de réactifs. Quand cette énergie est calculée, simplement comme la somme des énergies de chaque

réactif (b(a)p et NO_2^+), on obtient une valeur légèrement supérieure (-75887 Kcal/mole) à l'énergie de l'état de transition. Ce résultat n'est pas étonnant si l'on considère que l'ion NO_2^+ peut être stabilisé par des interactions avec son environnement, par exemple par formation des complexes avec une (ou plusieurs) molécules d'eau. Un calcul supplémentaire a été fait pour le complexe $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, dont la géométrie a été complètement optimisée. L'énergie de stabilisation du cation est de 13 Kcal/mole. Par conséquent, l'énergie des réactifs est plus basse et l'on déduit une barrière d'activation de 7,5 Kcal/mole (figure 83). D'autres travaux seraient nécessaires pour déterminer une valeur plus précise de la barrière de nitration, mais ceci dépasse le cadre de ce travail.

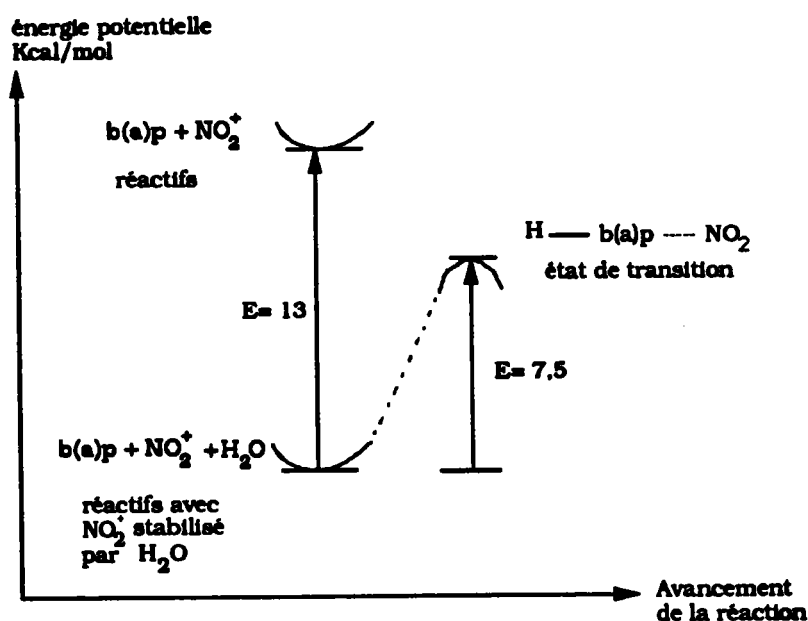


Figure 83 : Effet de la stabilisation de NO_2 par une molécule H_2O

D) Deuxième site de nitration

Des calculs pour rechercher la deuxième position susceptible de subir une attaque électrophile ont ensuite été effectués pour chaque molécule.

Nous nous sommes limités au calcul des coefficients de l'HOMO selon le même principe que pour la détermination du premier site de nitration. De plus, nous avons fait l'hypothèse que la seconde réaction de substitution se produit sur le nitro-HAP qui est le plus facilement formé. Les premiers résultats ont montré qu'il s'agit du 6 nitro-b(a)p et du 7 nitro-dibenzo(a,h)pyrène.

Les résultats obtenus pour les coefficients de l'HOMO pour le 6 nitro b(a)p sont donnés sur la figure 84 :

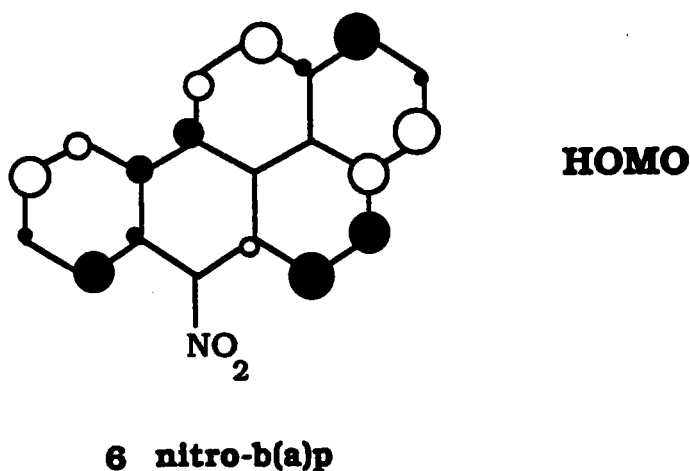
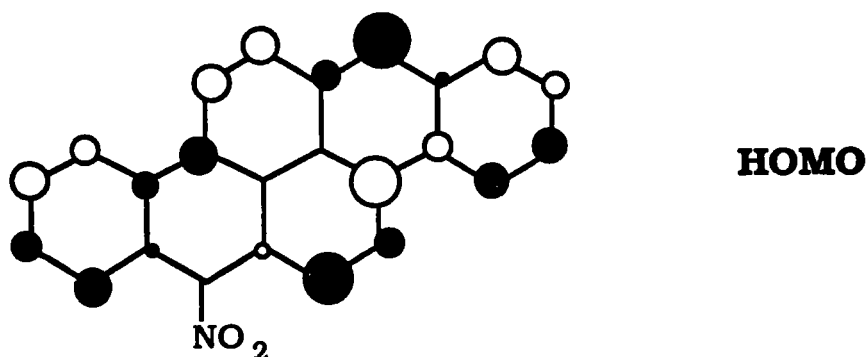


Figure 84 : Représentation schématique des orbitales frontières

Les valeurs plus élevées pour les carbones 1 et 3 indiquent que vraisemblablement les produits formés lors de la dinitration seront le 1,6 et le 3,6 dinitro- b(a)p.

Les résultats obtenus pour les coefficients de l'HOMO pour le 7 dibenzo(a,h)pyrène sont donnés sur la figure 85 :



7 nitro-dibenzo(a,h)pyrène

Figure 85 : Représentation schématique des orbitales frontières

Le plus grand coefficient sur la position 14 suggère que le 7,14 dinitro- dibenzo(a,h) pyrène est certainement le composé qui sera le plus facilement formé.

5) CONCLUSION

La méthode de calcul PM₃ adoptée pour l'étude de la réactivité du benzo(a)pyrène et du dibenzo(a,h)pyrène vis à vis des réactions de dégradation de nitration a donné des résultats particulièrement intéressants.

- pour le b(a)p, nos résultats coïncident parfaitement avec d'autres calculs théoriques réalisés par Ab initio et confirment les données expérimentales. Le modèle des orbitales frontières nous donne une

première information sur la distribution des différents isomères mononitrés (1,3 et 6 nitro-b(a)p) et dinitrés (1,6 et 3,6 dinitrob(a)p). Néanmoins, pour ce composé, le seul calcul de ces coefficients était insuffisant pour en déduire les points d'attaque électrophiles, et l'estimation de l'énergie des états de transition s'est avérée nécessaire pour connaître les différentes positions de nitration.

Une géométrie de l'état de transition a d'ailleurs pu être proposée pour le groupement NO_2 en position 6 sur la molécule aromatique.

- pour le dibenzo(a,h)pyrène, les positions de substitution électrophile estimées par le calcul des orbitales frontières de la LUMO sont les carbones 7 et 14. Comme ces valeurs étaient largement supérieures aux coefficients des autres carbones, il n'était pas nécessaire de calculer l'énergie du complexe activé.

Ce résultat permet surtout de confirmer l'hypothèse émise sur le mécanisme de formation du 7, 14 dibenzo(a,h)pyrène quinone par oxydation du 7 nitro dibenzo(a,h)pyrène.

CONCLUSIONS

GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux de recherche que nous avons mené au L. S. M. C. L., en étroite collaboration avec le L. E. C. E. S., visaient la caractérisation minérale et organique des empoussiérages complexes issus de différents secteurs sidérurgiques. La finalité majeure de la recherche consistait à fournir à la profession les moyens d'apprécier correctement les risques réels encourus par les travailleurs pour lui permettre d'engager ultérieurement une politique efficace de prévention.

Après une étude critique des différentes méthodes utilisées pour l'analyse des HAP dans les poussières issues de l'environnement, nous avons précisé les raisons de notre choix concernant la méthodologie mise en place.

L'utilisation de la microsonde LAMMA, couplée à un laser à colorant accordable en longueur d'onde, s'est avérée particulièrement adaptée à l'étude de la désorption et à la caractérisation des HAP in situ. La technique LAMMA donne des informations sur la diversité chimique des particules individuelles (analyse élémentaire par pyrolyse laser) et fournit une empreinte spectrale des molécules organiques adsorbées sur ces supports (désorption laser).

Néanmoins, dans ce champ d'investigation, il était tout à fait indispensable d'avoir d'autres moyens analytiques complémentaires à notre disposition, comme la chromatographie en phase gazeuse pour l'identification précise de ces composés.

La spectrométrie de masse à ionisation laser ne peut faire la distinction entre deux composés isomères. Cette limitation est compensée par la haute résolution des colonnes capillaires utilisées en chromatographie en phase gazeuse permettant la séparation de presque la totalité des isomères, dans la limite des masses accessibles par cette technique.

Par contre, la microsonde à impact laser est capable, à courte longueur d'onde, de détecter des composés de hautes masses moléculaires qui ne peuvent être analysés par chromatographie en phase gazeuse. La technique d'analyse après extraction est limitée au dosage des HAP de masses moléculaires < 302 . A l'inverse, les composés de faibles poids moléculaires se subliment rapidement lors de la mise sous vide dans la chambre d'échantillonnage du spectromètre de masse.

La spectrométrie LAMMA permet une analyse très rapide (diagnostic) entre le moment du prélèvement sur site industriel et l'examen approfondi en laboratoire, évitant ainsi les éventuels artéfacts lors du traitement de l'échantillon en laboratoire.

Au cours de cette étude, plusieurs particularités ont pu être observées :

- la nature carbonée du support d'adsorption des HAP a pu être clairement démontrée pour des particules issues de cokerie ; néanmoins l'analyse ponctuelle particulière a révélé la présence d'autres types de particules (salines) avec une distribution différente en HAP. La grande surface spécifique des matrices carbonées en fait un support de choix pour l'adsorption des HAP.

- l'analyse d'échantillons prélevés dans l'environnement d'une cokerie a montré (1) un déplacement du profil granulométrique vers les plus grosses particules et (2) une répartition du profil des HAP vers les hautes masses moléculaires. La première observation est certainement due à une agglomération des petites particules lors de leur transport atmosphérique. Le deuxième point souligné suggère une sublimation des HAP de plus grandes tensions de vapeur,

- les HAP émis au niveau du trou de coulée de haut fourneau, en raison de l'utilisation de masses de bouchage, étaient préférentiellement adsorbés sur de très fines particules constituées en majorité d'oxyde de fer. Les autres particules constituées d'oxydes de calcium et d'aluminium ont une distribution en HAP en plus faible proportion,

- l'analyse globale classique par chromatographie souffre d'une limitation essentielle due au fait que les poussières de l'environnement sont morphologiquement et chimiquement hétérogènes, et cela même après la séparation granulométrique. L'analyse ponctuelle minérale et organique a mise en évidence aussi bien pour certains échantillons de cokeries que de hauts fourneaux, une distribution totalement différente en HAP selon le type de particules,

- l'analyse par désorption laser ouvre également des perspectives intéressantes pour la détection des nitro-HAP de hautes masses moléculaires fortement adsorbés sur certains supports. Compte-tenu de l'intensité des pics observés, le seuil de détection de ces composés pourrait être sensiblement abaissé,

- une étude de la réactivité de certains HAP vis à vis des agents électrophiles (NO_2) nous a permis d'estimer certains de leur comportement dans l'atmosphère. Un mécanisme de dégradation photochimique des nitro-HAP en diones a également été proposé. Ces résultats expérimentaux ont d'ailleurs pu être confirmés par des calculs semi-empiriques.

A l'issue de ces travaux, il reste encore de nombreux domaines à explorer :

- l'étude de la fixation privilégiée des HAP sur des poussières d'oxyde de fer et la détermination du degré d'oxydation du fer qui est à l'origine de leur toxicité. Il serait intéressant également de suivre le devenir de ces composés, lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules soit ferreuses soit ferriques,

- la méthodologie mise en oeuvre pour la caractérisation des nitro-HAP sur des substrats modèles devra être étendue de façon plus générale aux aérosols de l'environnement.

A l'heure actuelle, l'apparition de nouveaux couplages utilisant la désorption laser en analyse, comme par exemple la méthode LD-MPI (Laser Desorption-Multiphoton Ionization Mass Spectrometry), qui permet l'augmentation du rendement d'ionisation d'un facteur 100 à 1000 (184), nous amène à penser que l'avenir de cette technique se présente sous les meilleurs auspices.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - BLUMER M.
Polycyclic Aromatic Compounds in Nature.
Sci. Am., 324, 34, (1976).
- 2 - BJORSETH A., BECHER G.
PAH in Work Atmospheres : Occurrence and Determination
CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 16, (1986).
- 3 - UCHIDA K.
Les Emissions d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par les Usines
Sidérurgiques.
RC 175 - LECEs, (Fev 1979).
- 4 - PALMER W. G., SCOTT W. D.
Lung Cancer in Ferrous Foundry Workers : a Review.
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 42, 329, (1981).
- 5 - KNECHT U., ELLIEHAUSEN H. J., et WORTOWITZ H. J.
Gaseous and Adsorbed PAH in an Iron Foundry.
British Journal of Industrial Medicine, 43, 834, (1986).
- 6 - LAFONTAINE M., ATTENONT H., et TRUY S.
Exposition aux Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques dans l'Industrie Productrice
d'Electrode en Carbone.
Cahiers de notes Documentaires INRS, 132, 453, (1988).
- 7 - Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Bjorseth A., Ed., Dekker M., New York, (1983).
- 8 - GRIMMER G.
International Conference on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Sept. 18-21, 1979,
Hannover
- 9 - VAN CAUWENBERGHE K., VAN VAECK L.
Modern PAH - Analysis and Fate of PAH in Air.
In Mobile Source including Polycyclic Organic Species, 327, D. Rondia, Ed., D. Berdel
Publishing Company, (1983).
- 10 - SONNEFELD W. J., ZOLLER W. H., et MAY W. E.
Dynamic coupled - Column Liquid Chromatographic Determination of Ambient
Temperature Vapor Pressure of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
Anal. Chem., 55, 275, (1983).
- 11 - MASCLET P., MOUVIER G., et NIKOLSON K.
Relative Decay Index and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
Atmos. Environ., 20(3), 439, (1986).
- 12 - YAMASAKI H., KUWATA K., et MIYAMOTOH.
Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne PAH.
Environ. Sci. Technol., 16, 189, (1982).
- 13 - PIERCE R., KATZ M.
Dependency of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Content on Size Distribution of
Atmospheric Aerosols.
Environ. Sci. Technol., 9(4), 347, (1975).
- 14 - MIGUEL A. H.
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Respect to Particle size in
Pasadena Aerosols in the Submicrometer Range in Polynuclear Aromatic
Hydrocarbons: third International Symposium on Chemistry and
Biology-Carcinogenesis and Mutagenesis, Ann Arbor Science Publishers, 383, (1979).

- 15 - BUTLER J. D., CROSSLEY P.
Scanning Electron Microscopy and X-ray Fluorescence Analysis of a Fractionated Urban Aerosol.
The Science of the Total Environ., 19, 179, (1981).
- 16 - BJORSETH A., BJORSETH O., et FJELDSTAD P. E.
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Work Atmosphere. II. Determination in a Coke Plant.
Scan. J. Work Environ. Health, 4, 224, (1978).
- 17 - ESMEN N. A., CORN M.
Atmos. Environ., 5, 571, (1971).
- 18 - SUN J. D., WOLFF R. K., et KANAPILLY G. M.
Deposition, Retention, and Biological Fate of Inhaled Benzo(a)pyrene Adsorbed onto Ultra Fine Particles and as a Pure Aerosol.
Toxicol. Appl. Pharmacol., 65, 231, (1982).
- 19 - PHILLIPS D. H., SIMS P.
Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites : their Reactions with Nucleic Acids.
In Chemical Carcinogens and DNA, Vol. 2, Grover, P. L., Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla.,
- 20 - SCHUETSLE D., LEE F. S. C., PRATER T. J., et TEJADA S. B.
The Identification of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Derivatives in Mutagenic Fraction of Diesel Particulate Extracts.
Int. J. Environ. Anal. Chem., 9, 93, (1981).
- 21 - KONIG J., BALFANZ E., FUNCKE W. et ROMANOWSKI T.
Structure - Reactivity Relationships for the Photooxydation of Anthracene and its Anellated Homologues.
In Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : Mechanisms, Methods and Metabolism, COOKE M. et DENNIS A. J., Eds., Battelle Press, Columbus, Ohio, 739, (1985).
- 22 - KEE-RUFF E., KAZARIANS-MOGHADDAM H. et KATZ M.
Controlled Oxidations of Benzo(a)pyrene.
Can. J. Chem, 64, 1297 (1986).
- 23 - FOX, M.A., OLIVE, S.
Photooxydation of Anthracene on Atmospheric Particulate Matter.
Science, 582 (1979).
- 24 - EISENBERG W. C., TAYLOR K., DEBRA L. B., WALTER C., et CUNNINGHAM R. W. M.
Atmospheric Fate of Polycyclic Organic Material.
Eight Intern. Symp. on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
Columbus, Ohio. Battelle Press, Columbus, (1984).
- 25 - KHAN A. U., PITTS J. N., Jr, et SMITH E. B.
The Role of Singlet Molecular Oxygen in the Production of Photochemical Air Pollution.
Environ. Sci. Technol, 1, 656, (1967).
- 26 - YOKLEY R. A., GARRISON A. A., WEHRY E. L. et MAMANTOV G.
Photochemical Transformation of Pyrene and Benzo(a)pyrene Vapor- Deposited on Eight Coal Stack Ashes.
Environ. Sci. Technol., 20, 86, (1986).
- 27 - KORFMACHER W.A, WEHRY E.L., MAMANTOV G., et NATUSCH D. F. S.
Resistance to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vapor - Adsorbed on Coal Fly Ash
Environ. Sci. Technol., 14(9), 1094, (1980).
- 28 - INSCOE M.
Photochemical Changes in Thin-Layer Chromatograms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons .
Anal. Chem., 36, 2505, (1964).

- 29 - LANE D. A., KATZ M.
The Photomodification of Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene and Benzo(k)fluoranthene under Simulated Atmosphere Conditions.
In Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, Part 2 : Chemical and Biological
Fate of Pollutants in the Environment, Ed. Suffetl. M., 137. (1975).
- 30 - BEHYMER T.D., HITES R.A.
Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Fly Ash.
Environ. Sci. Technol., 22, 1311, (1988).
- 31 - DLUGI R., GUSTEN H.
The Catalytic and Photocatalytic Activity of Coal Fly Ashes.
Atmos. Environ., 17(9), 1765, (1983).
- 32 - KORFMACHER W. A., NATUSCH D. F. S., TAYLOR D. R., MAMANTOV G., et WEHRY E. L.
Oxidative Transformations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Coal Fly Ashes.
Science, 207, 763, (1980).
- 33 - KORFMACHER W.A., MAMANTOV G., E.L. WEHRY, NATUSCH D. F. S., et T. MAUNEY
Nonphotochemical Decomposition of Fluorene Vapor-Adsorbed on Coal Fly Ash.
Environ. Sci. Technol., 15, 1370, (1981).
- 34 - VO-DINH T.
In Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds, John Wiley and Sons, (1989).
- 35 - VAN CAUWENBERGHE K., VAN VAECK L.
Toxicological Implications of the Organic Fraction of Aerosol : a Chemist's view.
Mutation Research, 116, 1, (1983).
- 36 - PUCHNAT A.W.
Health impacts of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, (1981).
- 37 - GROSJEAN D., FUNG K., et HARRISON J.
Interactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Atmospheric Pollutants.
Environ. Sci. Technol., 17, 673, (1983).
- 38 - VAN VAECK L., VAN CAUWENBERGHE K.
Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Diesel Particulate Matter upon Exposure to ppm Levels of Ozone.
Atm. Environ, 18(2), 323, (1984).
- 39 - ALEGIC- JURETIC A., CVITAS T., et KLASINC L.
Heterogeneous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation with Ozone on Silica Gel Carrier.
Environ. Sci. Technol, 24(1), 66, (1990).
- 40 - VAN CAUWENBERGHE K., VAN VAECK L. et PITTS J. N., Jr.
Physical Chemical Transformations of Organic Pollutants during Aerosol Sampling.
In Advances in Mass Spectrometry, 8, 1499, Quayle A. (Ed.), Heyden and Son Ltd, London, (1979).
- 41 - PITTS J. N., Jr, LOKENSGARD D. M., RIPLEY P. S., VAN CAUWENBERGHE K., VAN VAECK L., SHAFFER S. D., THILL A. J., et BELSER W. L., Jr.
Atmospheric Epoxydation of Benzo(a)pyrene by Ozone : Formation of the Metabolite Benzo(a)pyrene 4,5 - oxyde.
Science, 210, 1347, (1980).
- 42 - Particulate Polycyclic Organic Matter, Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants, Washington D.C. National Academy of Science, (1972).

- 43 - PITTS J. N. Jr, VAN CAUWENBERGHE K., GROSJEAN D., SCHMID J. P., FITZ D. R., BELSER W.L., KNUDSON G.B. et HYND S.P.M.
Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives.
Science, 202, 515, (1978).
- 44 - NIELSEN T.
Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons toward Nitrating Species.
Environ. Sci. Technol., 18, 157, (1984).
- 45 - RAMDAHL T., BJORSETH A.
Nitration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed to Different Carriers in Fluidized Bed Reactor.
Chemosphere, 13(4), 527, (1984).
- 46 - JAGER J., HANUS V.
Reaction of Solid Carrier-Adsorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Gaseous Low-concentrated Nitrogen Dioxide
J. of Hyg. Epidemiol., Microbiol. and Immunology, 24(1), 1, 1980.
- 47 - NIESSNER R., KLOCKOW D., BRUYNSEELS F., et VAN GRIEKEN R.
Investigation of Heterogeneous Reactions of PAH's on particle surfaces using Laser Microprobe Mass Analysis.
Int. J. Environ. Anal. Chem., 22, 281, (1985).
- 48 - LINDSKOG A., BRORSTROM-LUNDEN et SJODIN A.
Transformation of Reactive PAH on Particles by Exposure to Oxidized Nitrogen Compounds and Ozone.
Environ. Int. J., 11, 125, (1985).
- 49 - PITTS J. N., Jr, ZIELINSKA B., SWEETMAN J. A., ATKINSON R., et WINER A. M.
Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N_2O_5 under Simulated Atmospheric Conditions.
Atmos. Environ., 19(6), 911, (1985).
- 50 - PITTS J. N., Jr.
Nitration of gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Simulated and Ambient Urban Atmospheres : a Source of Mutagenic Nitroarenes.
Atmos. Environ., 21(12), 2531, (1987).
- 51 - KAMENS R. M., GUO J., GUO Z., et McDOW S. R.
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Degradation by Heterogeneous Reactions with N_2O_5 on Atmospheric Particles.
Atmos. Environ., 24(5), 1161, (1990).
- 52 - ATKINSON R., CARTER W. P. L., DARNALL K. R., WINER A. M. et PITTS J. N. Jr.
A Smog Chamber and Modelling Study of the Gas Phase NO - Air Photooxydation of Toluene and Cresols.
Int. J. Chem. Kinet., 12, 779, (1980).
- 53 - CARTER W. P. L., WINER A. M. et PITTS J. N., Jr.
Major atmospheric Sink for Phenol and Cresols Reaction with Nitrate Radical.
Environ. Sci. Technol., 15, 829, (1981).
- 54 - KENLEY R. A., DAVENPORT J. E., et HENDRY D. G.
Hydroxyl Radical Reactions in the Gas Phase. Products and Path Ways for the Reaction of OH with Toluene.
J. Phys. Chem., 82, 1095, (1978).
- 55 - AREY J., ZIELINSKA B., ATKINSON R., WINER A. M., RAMDAHL T., et PITTS J. N. Jr.
The Formation of Nitro-PAH from the Gas-Phase Reactions of Fluoranthene and Pyrene with the OH radical in the presence of NO_x .
Atmos. Environ., Vol (12), 2339, (1986).

- 56 - WINSLOW F. H., BAKER W. O., et YAGER W. A.
Odd Electrons in Polymer Molecules.
J. Am. Chem. Soc., 77, 4751, (1955).
- 57 - NIELSEN T., SEITZ B., et RAMDAHL T.
Occurrence of Nitro-PAH in the Atmosphere in a Rural Area
Atmos. Environ., 18, 2159, (1984).
- 58 - GUO Z., KAMENS R., et JEFFRIES H.
An experimental Technic for Measuring the OH Rate of Attack on Particle Bound PAH.
Proceedings of the 1987 EPA/APCA Symposium on Measurement of Toxic and Related
Air Pollutants, (1987)
- 59 - TARTARELLI R., DAVINI P. MORELLI F., et CORSI P.
Interaction between SO₂ and Carbonaceous Particulates.
Atmos. Environ., 12, 289, (1978).
- 60 - JAGER J., RAKOVIC M.
Sulfur Dioxide Induced Qualitative Changes in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Adsorbed on Solid Carriers.
J. Hyg. Epidemiol Microbiol. Immunol., 18, 137, (1974).
- 61 - HUGUES M. M., NATUSCH D. F. S., TAYLOR D. R., et ZELLER M. V.
Chemical Transformation of Particulate Polycyclic Organic Matter, in Polycyclic
Aromatic Hydrocarbons.
Chemistry and Biological Effects, BJORSETH A. and DENNIS A. J., eds,
Bottelle Press, Columbus, Ohio, (1980).
- 62 - TEBBENS B. D., THOMAS J. F., et MUKAI M.
Fate of Arenes Incorporated with Airborne Soot.
Am Ind. Hyg. Assoc. J., 27, 415, (1966).
- 63 - KONIG J. W. F., BALFANZ E., GROSCH B., et POTT F.
Testing a High Volume Air Samples for Quantitive Collection of Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons.
Atmos. Environ., 14(5), 609, (1980).
- 64 - ANDERSSON K., LEVIN J. O., et NILSSON C. -A.
Sampling and Analysis of Particulate and Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
from Coal Tar Sources in the Working Environment.
Chemosphere, 12, 197, (1983).
- 65 - JACKSON J. O., CUPPS J. A.
Field Evaluation and Comparaisn of Sampling Matrices of Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons in Occupational Atmospheres.
Carcinogenesis : A compehensive survey, Vol. 3, Jones P.W. and Freudenthal R.I., Eds,
Raven Press, New York, 183, (1978).
- 66 - PIERCE R. C., KATZ M.
Chromatographic Isolation and Spectral Analysis of Polycyclic Quinones. Application
to Air Pollution Analysis.
Environ. Science and Technol., 10(1), 45, (1976).
- 67 - RAMDAHL T., BECHER G., et BJORSETH A.
Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particles.
Environ. Sci. Technol., 16, 861, (1982).
- 68 - SAWIKI E., STANLEY T. W., ELBERT W. C., et PFAFF J. D.
Application of Thin-layer Chromatography to analysis of Atmospheric Pollutants and
Detection of Benzo(a)pyrene.
Anal. Chem., 36, 497, (1964).

- 69 - SAWIKI C. R., SAWIKI E.
Thin-layer Chromatography in air Pollution Research.
In Progress in Thin-layer Chromatography and Related Methods, Vol. 3, Niederwieser, A. and Pataki G., Eds., Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Mich, 233, (1972).
- 70 - MATSUSHITA H.
Analytical Methods for Monitoring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. In Polycyclic Hydrocarbons and Cancer, Vol. 1, Gelloin, H. V., Ts'o, P. O. P., Eds, Academic Press, New York, 71, (1978).
- 71 - ISSAQ H. J., ANDREWS A. W., JANINI G. M., et BARR E. W.
Isolation of Stable Mutagenic Photodecomposition Products of Benzo(a)pyrene by Thin-Layer Chromatography.
J. Liq. Chromatogr., 2, 319, (1979).
- 72 - TOMINGAS R., GROVER Y. P.
Rapid Determination of Four Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by HPLC using Nanoplates.
Fresenius Z. Anal. Chem., 315, 515, (1983).
- 73 - KUBIS A. H., SOMAYAJULA K. V., SHARKEY A. G., et HERCULES D. M.
Laser Mass Spectrometric Analysis of Compounds Separated by Thin-Layer Chromatography.
Anal. Chem., 61, 2516, (1989).
- 74 - SAWICKI E., FOX F. T., ELBERT W., HANSER T. R., et MEEKER J.
Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Composition of Air Polluted by Coal Tar Fumes.
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 23, 482, (1962).
- 75 - GROB K., KROB G.
Trace Analysis on Capillary Columns Selected Practical Applications : Insecticides in Raw Butter Extract ; Aroma Head Space from Liquors, Auto exhaust Gas.
J. Chromatogr. Sci., 8, 635, (1970).
- 76 - NOVOTNY M.
Contemporary Capillary Gas Chromatography.
Anal. Chem., 50, 16A, (1978).
- 77 - GASPAR G.
Colonnes de Chromatographie gazeuse.
Spectra 2000, 156, 55, (1991).
- 78 - LIBERTI A., CICCIOLO P., CECINATO A., BRANCALEONI E., et DI PALO C.
Determination of Nitrated-Polyaromatic Hydrocarbons (Nitro-PAHs).
In Environmental Samples by High Resolution Chromatographic Techniques.
J. Of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications, 7, 389, (1984).
- 79 - CAUTREELS W., VAN CAUWENBERGHE K.
Fast Quantitative Analysis of Organic Compounds in Airborne Particulate Matter by Gas Chromatography with Selective Mass Spectrometric Detection.
J. of Chromatography, 131, 253, (1977).
- 80 - WILLIAMS P. T., ANDREWS G. D., BARTLE K. D., BISHOP P., et WATKINS P.
Analysis of the Polycyclic Aromatic Compounds of Diesel Fuel by Gas Chromatography with Ion-Trap Detection.
Biomed. and Environ. Mass Spectro., 15, 517, (1988).
- 81 - CICCIOLO P., BRANCALEONI E., CECINATO A., DI PALO C., BUTTINI P., et LIBERTI A.
Fractionation of Polar Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Present in Industrial Emissions and Atmospheric Samples and their Determination by Gas Chromatography-Mass Spectrometry.
J. of Chromatography, 351, 451, (1986).

- 82 - LEVSEN K.
Mass Spectrometry in Environmental Organic Analysis.
Organic Mass Spectrometry, 22, 406, (1988).
- 83 - CHIU K. S., BIEMANN K., KRISHNAN K., et HILL S. L.
Structural Characterization of Polycyclic Aromatic Compounds by Combined Gas Chromatography / Mass Spectrometry and Gas Chromatography / Fourier Transform Infrared Spectrometry.
Anal. Chem., 56, 1610, (1984).
- 84 - GARRIGUES P.
Analyse des Composés Organiques dans l'Environnement par Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse/Infra-Rouge à Transformée de Fourier.
Forum Environnement, les Techniques d'Analyse Chimique au Service de l'Environnement, Paris, (10-11 avril 1991).
- 85 - GURKA D. G., HIATT M., et TITUS R.
Analysis of Hazardous Waste and Environmental Extracts by Capillary Gas Chromatography / Fourier Transform Infrared Spectrometry and Capillary Gas Chromatography / Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 56, 1102, (1984).
- 86 - ROUMELIOTIS P., UNGER K. K.
In Recent Developments in Chromatography and Electrophoresis.
Frigerio A., Mc Camish M. (Eds) Elsevier, Amsterdam, 229, (1980).
- 87 - KRUSTLOVIC A. M., ROSIE D. M., et BROWN P. R.
Selective Monitoring of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by High Pressure Liquid Chromatography with a Variable wavelength Detector.
Anal. Chem., 48, 1383, (1976).
- 88 - JINNO K., FETZER J.C., et BIGGS W. R.
Identification of Naphtho[8.1.2 abc] Coronene in the Extract of Diesel Particulate Matter by Non-Aqueous Reversed-Phase Liquid Chromatography Coupled with UV Multichannel Detector
Chromatographia, 21, 274, (1986).
- 89 - MAY W. E., WISE S. A.
Liquid Chromatography Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Extracts.
Anal. Chem., 56, 225, (1984).
- 90 - GIBSON T. L., RICCI A. I., et WILLIAMS R. L.
In : Cooke M., Dennis A. J. (Eds.) Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
Battelle, Columbus, 707, (1981).
- 91 - OGAN K., KATZ E., et PORRO T. J.
The Role of Spectral Selectivity in Fluorescence Detection for Liquid Chromatography.
J. Chromatogr. Sci., 17, 597, (1979).
- 92 - GARRIGUES P., EWALD M.
Application of High Resolution Shopl"skii Luminescence Spectroscopy to the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Environmental Samples.
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 21, 185, (1985).
- 93 - HAYES M. H., LANKMAYER E. P., VOUIROS P., KARGER B. L., et Mc GUIRE Y. M.
Moving Belt Interface with Spray Deposition for Liquid Chromatography / Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 55, 1745, (1983).
- 94 - KROST K. J.
Analysis of Polynuclear Aromatic Mixtures by Liquid Chromatography - Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 57, 763, (1985).

- 95 - QUILLIAM M. A., SIM P. G.
Determination of Polycyclic Aromatic Compounds by High-Performance Liquid Chromatography with Simultaneous Mass Spectrometry and Ultraviolet Diode Array Detection.
J. of Chromatography Sci. , 26, 160, (1988).
- 96 - SCHAFER K. M., LEVSEN K.
Direct Coupling of a Micro High-Performance Liquid Chromatography and a Mass Spectrometer.
J. of Chromatography, 206 , 245, (1981).
- 97 - COOK K. D., TODD P. J., et FRIAR D. H.
Physical Properties of Matrices used for Fast Atom Bombardment
Biomed. Environ. Mass. Spectrom., 18, 492, (1989).
- 98 - BLAKELY C. R., VESTAL M. L.
Thermospray Interface for Liquid Chromatography / Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 55, 750, (1983).
- 99 - PEADEN P. A., LEE M. L., FJELDSTAD J. C., SPRINGSTON S. R., et NOVOTNY M.
Instrumental Aspects of Capillary Supercritical Fluid Chromatography.
Anal. Chem., 54, 1090, (1982).
- 100- NOVOTNY M., SPRINGSTON S. R., PEADEN P. A., FJELDSTAD J.C., et LEE M. L.
Capillary Supercritical Fluid Chromatography.
Anal. Chem., 53, 407A, (1981).
- 101- DAVID F.
Supercritical Fluid Extraction : Applications in Environmental Analysis.
Forum Environnement, les Techniques d'Analyse Chimique au Service de l'Environnement, Paris, (10-11 avril 1991).
- 102- GERE D. R., BOARD R., et Mc MANIGILL D.
Supercritical Fluid Chromatography with Small Particle Diameter Packed Columns.
Anal. Chem., 54, 736, (1982).
- 103- JACKSON W. P., KONG R. C., et LEE M. L.
In Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mechanisms, Methods and Metabolism.
Cooke M., Dennis A. J. (Eds), Battelle Press, Columbus, Ohio, (1985).
- 104- WRIGHT B. W., UDSETH H. R., CHESS E. K., et SMITH R. D.
Supercritical Fluid Chromatography and Supercritical Fluid Chromatography/Mass Spectrometry for Analysis of Complex Hydrocarbon Mixtures.
J. Chromatogr. Sci., 26, 228, (1988).
- 105- CAMPANA J. E., ROSS M. M., ROSE S. L., WYATT J. R., et COLTON R. J.
Mass Spectrometry of Secondary Ions : Polymers, Plasticizers and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
In Ion Formation from Organic Solids, Proceedings of the Second International Conference, Münster, September 7 - 9, 1982, A. Benninghoven, Ed. Springer Verlag, (1983).
- 106- ROSS M. M., COLTON R. J.
Carbon as a Sample Substrate in Secondary Ion Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 55, 150, (1983).
- 107- ROSS M. M., COLTON R.J.
Liquid Metal Substrate for Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 55, 1170, (1983).
- 108- DE PAUW E.
Liquid Matrices for Secondary Ion Mass Spectrometry.
Mass Spectrometry Reviews, 5, 191, (1986).

- 109- DUBE G.
Org. Mass. Spectrom., 19, 242, (1984).
- 110- DASS C.
Fast Atom Bombardment Combined with Mass Spectrometry for Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 1, 405, (1990).
- 111- SCHUETZLE D., RILEY T. L., PRATER T. J., HARVEY T. M., et HUNT D. F.
Analysis of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Particulates.
Anal. Chem., 54, 265, (1982).
- 112- RHODES G., OPSAL R. B., MEEK J. T., et REILLY J. P.
Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons Mixtures with Laser Ionization Gas Chromatography / Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 55, 280, (1983).
- 113- SACK T. M., Mc CREERY D. A., et GROSS M. L.
Gas Chromatography / Multi Photon Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 57, 1290, (1985).
- 114- CABANISS G. E., SAUCY D. A., et LINTON R. W.
In Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : Formation Metabolism and Measurement
7th Edition, Cooke M. and Dennis A. J., Eds., 243, (1982).
- 115- SAUCY D. A., CABANISS E., et LINTON R. W.
Surface Reactivities of Polynuclear Aromatic Adsorbates on Alumina and Silica Particles using Infrared Photoacoustic Spectroscopy.
Anal. Chem., 57, 876, (1985).
- 116- NI F., COTTON T. M.
Chemical Procedure for Preparing Surface - Enhanced Raman Scattering Active Silver Films.
Anal. Chem., 58, 3159, (1986).
- 117- ALAK A. M., VO-DINH T.
Surface - Enhanced Raman Spectrometry of Organophosphorus Chemical Agents.
Anal. Chem., 59, 2149, (1987).
- 118- ENLOW P. D., BUNCICK M., WARMACK R. J., et VO-DINH T.
Detection of Nitro Polynuclear Aromatic Compounds by Surface - Enhanced Raman Spectrometry.
Anal. Chem., 58, 1119, (1986).
- 119- Dossier "Les Lasers en Analyse".
Analisis, Vol. 17(9), (Nov. 1989).
- 120- KRIER G., VERDUN F., et MULLER J. F.
Coupling a Tunable Dye Laser to a LAMMA Microprobe.
Fresenius Z. Anal. chem., 322, 379, (1985).
- 121- VOGT H., HEINEN H. J., MEIER S., et VECHSUNG R.
LAMMA 500 Principle and Technical Description of the Instrument.
Fresenius Z. Anal. Cehm., 308, 195, (1981).
- 122- MICHIELS E., VAN VAECK L., et GYBELS R.
The Use of the Laser Microprobe Mass Analyser for Particle Characterisation and as a Molecular Microprobe.
Scanning Electron Microscopy, III, 1111, (1984).
- 123- KAUFMANN R. L.
Laser Microprobe Mass Spectrometry LAMMA of Particulate Matter.
Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles.
Spurny K. R., Ellis Horwood Limited, John Wiley and Sons, (1986).

- 124- KARAS M., HILLENKAMP F.
Prospects for Laser Molecular Microprobing.
Russel P. E., Ed., Microbeam Analysis, San Francisco, (1989).
- 125- HIFF Y.
Rapport de Maîtrise en Informatique, Université de Metz, (1988)
- 126- VERDUN F. R., MULLER J. F., KLEIN F., SOWA L., et PETIT P.
Photoionisation avec Effets de Résonance Appliquée à la Détection in Situ des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par Microscopie LAMMA.
Pollution Atmosphérique, 257, (Oct- Déc 1986).
- 127- MULLER J. F., KRIER G., VERDUN F. R., LAMBOULE M., et MULLER D.
Ionization of Organic Crystals with a Tunable Dye Laser Connected to a LAMMA Instrument.
Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes, 64, 127, (1985).
- 128- VERDUN F. R., MULLER J. F., et KRIER G.
Study of Photoionization of Solids : Resonance Ionization.
Laser Chemistry, 5, 297, (1985).
- 129- MULLER J. F., VERDUN F. R., KRIER G., LOMBOULE M., GONDOUIN G., TOURMANN J. L., MULLER D., et LOREK S.
Ionisation des Matériaux par Impact d'un Laser Accordable en Fréquence.
C. R. Acad. Sc. Paris, Tome 299, Série II, n° 16, 1113, (1984).
- 130- MULLER J. F.
Ionisation Laser Ponctuelle des Solides et Spectromètre de Masse.
Spectra 2000, 15(120), 23, (1987).
- 131- HERCULES D. M., DAY R. J., BALASANMUGAM K., DANG T. A., et LI C.P.
Laser Microprobe Mass Spectrometry. 2. Applications to Structural Analysis.
Anal. Chem, Vol. 54 (n°2), 280-A, (1982).
- 132- HILLENKAMP F.
Laser Induced Ion Formation from Organic Solids (Review).
In Ion Formation from Organic Solids, Ed. A. Benninghoven / Springer-Verlag, (1982).
- 133- HEINEN H. J.
On Ion Formation in Laser Desorption Mass Spectrometry with LAMMA.
Intern. J. of Mass Spectrom. and Ion Physics, 38, 309, (1981).
- 134- POITEVIN E., MULLER J. F., KLEIN F., et DECHELETTE O.
Application à la Détermination des Degrés d'Oxydation du Chrome à l'Hygiène Industrielle par Microsonde à Impact Laser (LAMMA).
Analysis, 17(9), (1989).
- 135- HERCULES D. M.
Laser Microprobe Mass Spectrometry. The Past, Present and Future.
Microchemical J., 38, 3, (1988).
- 136- COMISAROW M. B., MARSHALL A. G.
Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy
Chem. Phys. Lett., 25, 282, (1974).
- 137- MULLER J. F., TOLLITTE F., KRIER G., et PELLETIER M.
Brevet Français n° 8809438.
- 138- PELLETIER M., KRIER G., MULLER J. F., WEIL D., et JOHNSTON M.
Laser Microprobe Fourier Transform Mass Spectrometry - Preliminary Results for Feasibility and Evaluation.
Rapid Comm. In Mass Spectrom., 2(7), 146, (1988).

- 139- PELLETIER M., KRIER G., TOLLITTE F., MULLER J. F., WEIL D., et JOHNSTON M.
Laser Microprobe Fourier Transform Mass Spectrometry : Instrumentation and Applications.
Proc. 36th ASMS Conf., San Francisco, Juin, 626, (1988).
- 140- LAUDE D. A., BROWN R. S., JOHLMAN C. L., WEIL D. A., et WILKINS C. L.
Fourier Transform Mass Spectrometry Recent Instrumental Developments and Application.
Mass Spectrometry Reviews, 5, 107, (1986).
- 141- MULLER J. F., PELLETIER M., KRIER G., WEIL D., et CAMPANA J.
A New Generation of Microprobe : Laser Ionization and FT / ICR Mass Spectrometry.
Microbeam Analysis, Ed., Russel Ph., San Francisco, (1989).
- 142- LEE E. D., HENION J. D., CODY R. B., et KINSINGER J. A.
Supercritical Fluid Chromatography /Fourier Transform Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 59, 1309, (1987).
- 143- BUCHANAN M. V.
Fourier Transform Mass Spectrometry. Evolution, Innovation and Applications.
Acs. Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, (1987).
- 144- WISE M. B., BUCHANAN M. V.
Fourier Transform Tandem Mass Spectrometry for the Qualitative Analysis of Complex Mixtures.
Proc. 36th ASMS, San Francisco, (1988).
- 145- DE WAELE J., GYBELS J. J., VANSANT E.F. et ADAMS F. C.
Laser Microprobe Mass Analysis of Plastic - Contaminated Asbestos Fiber Surfaces.
Anal. Chem., 55, 2255, (1983).
- 146- DE WAELE J., VANSANT E. F., VAN ESPEN P., et ADAMS F. C.
Laser Microprobe Mass Analysis of Asbestos Fiber Surfaces for Organic Compounds.
Anal. Chem., 55, 671, (1983).
- 147- VERDUN F.
Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques in situ et Etude de l'Ionisation en Phase Solide avec Effets de Résonance par Microsonde Laser LAMMA.
Thèse de l'Université de Metz, (1985).
- 148- KAUFMANN R. L., WIESER P., et WURSTER R.
Laser Microprobe Mass Spectrometry (LAMMA) of Particulate Matter.
In Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles,
Spurny K. R., Ellis Horwood Limited, John Wiley and Sons, (1986).
- 149- BRUYNSEELS F., STORMS H., et VAN GRIECKEN R.
Charaterization of North Sea Aerosols by Individual Particle Analysis.
Atmos. Environ., 22(11), 2593, (1988).
- 150- ADAMS F., DE WAELE J.
Surface Analysis in Atmosphere Environmental Studies.
Surface and Interface Analysis, vol. 12, 551, (1988).
- 151- PEADEN P. A., LEE M. L., HIRATA Y., et NOVOTNY M.
High-Performance Liquid Chromatographic Separation of High Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Compounds in Carbon Black.
Anal. Chem., 52, 2268, (1980).
- 152- COLMSJO A. L., OSTMAN C. E.
Isolation and Finger Printing of some Hight-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Compounds.
Analytica Chimica Acta, 208, 183, (1982).

- 153- SIMONSICK W. J., Jr, HITES R. A.
Charaterization of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Charge Exchange Chemical Ionization Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 58, 2114, (1986).
- 154- ROMANOWSKI T., FUNCKE W., GROSSMANN I., KONIG J., et Balfanz E.
Gas chromatographic / Mass Spectrometric Determination of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coal Tar.
Anal. Chem., 55, 1030, (1983).
- 155- BALASANMUGAM K., VISWANADHAM S., et HERCULES D. M.
Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Laser Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 58, 1102, (1986).
- 156- GRIEST W. H., YEATTS L. B., JR, et CATON. E.
Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sorbed on fly Ash for Quantitive Determination.
Anal. Chem., 52, 199, (1980).
- 157- GRIEST W. H., TOMKINS B. A.
Influence of Carbonaceous Particles on the Interaction of Coal Combustion Stack Ash
Environ. Sci. Technol., 20, 291, (1986).
- 158- BUTTLER J. D., CROSSLEY P.
Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Particles.
Atm. Environ., 15, 91, (1981).
- 159- VAN VAECK L., VAN CAUWENBERGHE K.
Conversation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Diesel Particulate Matter upon Exposure to ppm Levels of Ozone.
Atm. Environ., 18(2), 323, (1984).
- 160- KLEMPIER N., BINDER H.
Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soot by Mass Spectrometry with Direct Sample Insertion.
Anal. Chem., 55, 2104, (1983).
- 161- LEE M. L., VASSILAROS D. L., et LATER D. W.
Capillary Column Gas Chromatography of Environmental Polycyclic Aromatic Compounds.
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 11, 251, (1982).
- 162- MAUNEY T., ADAMS F.
Laser Microprobe Mass Spectrometry of Environmental Soot Particles.
The Science of the Total Environment, 36, 215, (1984).
- 163- DAISEY J. M., LOW M. J. D., et TASCAN J. M. D.
The Nature of the Surface Interactions of Adsorbed Pyrene on Several Types of Particles. In Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : Mechanisms, Methods and Metabolism, Eight International Symposium, Cooke M., Dennis A. J., Eds., Battelle Press, (1984).
- 164- COPE V. W., KALKWARF D. R.
Photooxidation of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pyrenequinones on Glass Surfaces.
Environ. Sci. Technol., 21 , 643, (1987).
- 165- DUTTA P. K., TALMI Y.
Desorption and Fragmentation Studies of Organic Molecules by Laser - Induced Mass Spectrometry.
Analytica Chimica Acta, 132, 111, (1981).
- 166- DENOYER E., VAN GRIEKEN R., et ADAMS F.
Laser Microprobe Mass Spectrometry.
Anal. Chem., 54(1), 26A, (1982).

- 167- KAUFMANN R., WIESER P., et WURSTER R.
Application of the Laser Microprobe Mass Analyser LAMMA in Aerosol Research.
Scanning Electron Microscopy, II, 607, (1980).
- 168- VERDUN F., MULLER J. F.
Etude de la Détection des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques au Niveau de
Microparticules de Nature Différente par Microsonde à Impact Laser LAMMA.
Journal de Physique, C2(45), 819, (1984). Environ. Sci. Technol., 21, 643, (1987).
- 169- BALASANMUGAM K., VISWANADHAM S. K., et HERCULES D. M.
Solid State Chemical Ionization for Characterization of Organic Compounds by Laser
Mass Spectrometry.
Talanta, 36, 117, (1989).
- 170- BALASANMUGAM K., VISWANADHAM S. K., et HERCULES D. M.
Negative Ion Laser Mass Spectrometry of Aromatic Nitro Compounds and their Use as
Solid-State Chemical Ionization Reagents.
Anal. Chem., 55, 2424, (1983).
- 171- LE BOUFFANT L.
Silicose et Pneumoconioses à Poussières Mixtes.
Journée d'étude GERP, Colloque Inserm, 155, (1987).
- 172- SOLTYS P.
Master Thesis Fort Collins - Colorado, (June 1980).
- 173- CHAPMAN O. L., HECKERT D. C., REASONER J. W., et THACKABERRY S. P.
Photochemical Studies on 9 Nitroanthracène.
J.A.C.S., 5550, (1966).
- 174- COULSON C.A., STREITURESER A.
Dictionary of II - Electron Calculations.
Pergamon, New-York, (1965).
- 175- JOHANSEN E., SYDNES L. K., et GREILBROKK T.
Separation and Characterization of Mononitro Derivatives of Benzo(a)pyrene.
Acta Chemica Scandinavica, B 38, 309, (1984).
- 176- VIANA L. M., TAKAHATA Y.
A Carcinogenese Química e os Nitro-Derivados do pireno e benzopireno.
Proc. I. Simposio Brasileiro de Química Teórica, Rio de Janeiro, (1981).
- 177- VISWANADHAM S. K., HERCULES D. M.
Ion- Molecule Reactions in the Negative Ion Laser Mass Spectra of Aromatic Nitro
Compounds.
Anal. Chem., 60, 2346, (1988).
- 178- PITTS J. N., Jr
Formation and Fate of Gaseous And Particulate Mutagens and Carcinogens in Real and
Simulated Atmospheres.
Environmental Health Perspectives, 47, 115, (1983).
- 179- MUTATION RESEARCH, 155, 27, (1985).
- 180- STEWART J. J. P.
J. Comp. Chem., 221, (1989).
- 181- FUKUI K.
Accts. Chem. Res., 4, 57, (1971).
- 182- RINALDI D., HOGGAN D. E. et CARTER A.
OQPE, 584, (1989).

- 183- SHIPMAN L. L.,
An Initio Quantum Mechanical Characterization of the Ground Electronic State of Benzo(a)pyrene. Implications for the Mechanism of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Oxidations to Epoxydes by Cytochrome P-450.
In Carcinogenesis, Vol 3 : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, P. W., Freudenthal, Raven Press, New York, (1978).
- 184- HAHN J. H., ZENOBI R., BADA J. L., et ZARE R. N.
Application of Two-Step Laser Mass Spectrometry to Cosmogeochemistry : Direct Analysis of Meteorites.
Science, 239, 1523, (1988).

Ce travail est consacré à la caractérisation minérale et organique des polluants particulaires, principalement les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques adsorbés sur des poussières complexes, émis dans l'environnement lors de processus sidérurgiques diverses.

La première partie de la thèse décrit la méthodologie expérimentale mise en place pour conduire cette étude. Les principales techniques utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse couplée ou non à la spectrométrie de masse et la microsonde à impact laser LAMMA 500 reliée à un laser accordable en longueur d'onde. À l'aide de cette dernière, l'analyse est réalisée en deux étapes : un premier impact laser permet de sorber directement les HAP de leur support, à très faible irradiance. Puis, un second impact, à haute énergie, pulvérise la particule donnant ainsi des informations sur la composition chimique minérale ou organique du support d'adsorption.

Les résultats obtenus permettent d'identifier simultanément les composés organiques adsorbés sur les particules et les constituants minéraux et/ou minéraux qui composent celles-ci. Il s'agit principalement : matrices carbonées pour les échantillons prélevés en cokerie et de matrices d'oxyde de fer pour les échantillons issus de hauts fourneaux.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous avons essayé de simuler les actions de transformations atmosphériques des HAP particulaires adsorbés sur différents substrats avec un polluant atmosphérique gazeux NO_2 . Ces travaux visaient à mieux comprendre les mécanismes de formation des nitro-HAP lors de leur séjour dans l'atmosphère ou lors de l'étape de prélèvements sur filtre. Les résultats montrent que l'analyse par microsonde FTMS 2000, utilisée en mode désorption, est capable de détecter des composés de hautes masses moléculaires qui ne sont que partiellement détectés par les méthodes d'analyse conventionnelles.

Dans la dernière partie, une approche théorique utilisant des calculs semi-empiriques a été menée pour conforter nos résultats expérimentaux concernant la réactivité de certains HAP avec NO_2 . De bonnes corrélations entre les mesures de réactivité et les valeurs de densité électronique ont ainsi pu être établies pour les deux molécules étudiées : benzo(a)pyrène et benzo(a,h)pyrène.

ABSTRACT

The aim of our work is Organic and inorganic characterization of particular pollutants, mainly Polycyclic Aromatic Hydrocarbons adsorbed on complex particles, released in the environment during the various stages of steel manufacturing.

In the first part of this work, we describe the experimental methodology used to conduct this study. The basic methods used are gas chromatography with or not mass spectrometry and LAMMA 500 laser microprobe connected to a tunable dye laser. Using this last instrument, the analysis is carried out in two stages : a first laser shot with a very low energy desorbs the PAHs from its support. Then, a second high energy laser impact pulverizes the particle, giving organic or inorganic chemical informations on the nature of adsorption substrate.

The results obtained reveal both the organic compounds desorbed from the particles as well as their constituent organic and/or inorganic chemical components. These are essentially carbon matrices in samples collected in coke ovens and iron oxides in samples collected from blast furnaces.

In the second part of this work, we tried to simulate the reactions of atmospheric transformations of solid PAHs adsorbed on various substrates using NO_2 as the atmospheric pollutant. The objective of this part of the experiment was to enable a greater understanding of the mechanisms involved in nitro-PAHs formation during its stay in the atmosphere or during collecting step. The results suggest that FTMS 2000 laser microprobe analysis, used in the desorption mode could detect high molecular weight compounds which are only partially recoverable using conventional analytical methods.

In the last section, a theoretical approach using semi-empirical calculations was conducted in order to confirm the experimental results regarding the reactions of some kind of PAHs with NO_2 . A good correlation between reactivity and electronic density was obtained for the two molecules studied : benzo(a)pyrene and dibenzo(a,h)pyrene.

Mots clefs- Key Words

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, atmospheric pollution, laser desorption, mass spectrometry, LAMMA microprobe, FTMS microprobe, PAHs transformations, nitro-PAHs