



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE - METZ**

Spécialité :  
**CHIMIE PHYSIQUE**

---

Présentée par :

**GILLES FRACHE**

---

**DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX ET METHODOLOGIQUES  
APPLIQUES A L'ETUDE DE PARTICULES  
ISSUES DE MOTEURS DIESEL DE DERNIERE GENERATION  
PAR  
DESORPTION/IONISATION LASER COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE**

Soutenu le 1<sup>er</sup> décembre 2006, devant le jury composé de :

Pr. Edwin de Pauw	<i>Université de Liège</i>	Rapporteur
Pr. Jean-Claude Tabet	<i>Université Pierre et Marie Curie</i>	Rapporteur
Pr. Claude-Etienne Paillard	<i>CNRS, Orléans</i>	Président du jury
Pr. Jean-François Muller	<i>Université Paul Verlaine - Metz</i>	Directeur de thèse
Gabriel Krier	<i>Université Paul Verlaine - Metz</i>	Examinateur
Pascal Manuelli	<i>Direction recherches, TOTAL</i>	Examinateur



*A Laetitia,  
A ma famille et à mes amis,  
Pour m'avoir soutenu et encouragé  
tout au long de mes études*



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz, sous la direction du Professeur Jean-François Muller, dans le cadre d'une convention CIFRE avec le groupe TOTAL.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur Jean-François Muller, qui m'a accueilli dans son laboratoire et a encadré mes travaux depuis le DEA. Sa passion communicative et son flair ont animé les nombreuses discussions qui ont jalonné ces belles années de recherche.

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

La réussite de ces travaux doit beaucoup à la synergie qui s'est mise en place dans le cadre de la collaboration entre les équipes de Total, du LSMCL et du Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs. A ce titre, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Pascal Manuelli, et Françoise Douce (Total), Nabiha Djebaili-Chaumeix, Claude-Etienne Paillard (LCSR), sans oublier, bien sûr, Olivier Mathieu, mon compère Orléanais. C'est toujours avec plaisir que nous nous réunissions pour faire le point sur nos thèses parallèles, même si ces échéances étaient très souvent l'occasion d'un violent « coup de bourre ».

Je tiens à remercier également les personnes du groupe Total que j'ai eu l'occasion de croiser, au cours de cette thèse, comme Olivier Alexandre (Direction Recherches), Jean-Pierre Gilson (Responsable Recherche Universitaire et Coopérative) et son successeur Eric Lacroix, ou lors de mes passages au département essais moteurs du Centre de Recherches de Gonfreville, Laurent Sibué (Ingénieur essais moteurs, au CReG), et Dominique Guérin (Technicien essais moteurs) pour ne citer qu'eux. Je tiens également à remercier Christian Sandevour (Directeur du CReG), Philippe Macon (Département analyses) et Christophe Langellier (Laboratoire de spectro de masse).

Je tiens tout particulièrement à remercier Pascal Manuelli (ex-responsable du labo GC du GreG, et aujourd'hui Délégué Recherche Carburants), pour ses conseils, son soutien et tous les bons moments passés ensemble. Nos nombreuses discussions techniques, et peut-être encore plus les

autres, m'auront énormément apporté, et m'apporteront sans doute encore beaucoup au cours de ma carrière.

La thèse est un exercice délicat, mais qui peut être facilité par les compétences tant scientifiques qu'humaines de l'équipe du laboratoire d'accueil. En ce sens, j'ai eu la chance d'être entouré par des passionnés que sont JF Muller et Gabriel Krier (Ingénieur de recherches, co-cadreur) qui ont construit le LSMCL. Je tiens également à remercier ici Lionel Vernex-Lozet (Ingénieur d'études), spécialiste en résolution de problèmes sur les instruments. Leur aide et leur soutien m'auront été précieux dans les moments difficiles, notamment lorsque le TOF nous jouait des mauvais tours, ou pour avoir eu la patience de lire et relire les quelques 60 000 mots de ce mémoire (eh oui ! quand même !).

Je tiens à remercier particulièrement Paul Hannewald, qui a toujours été là pour me soutenir et pour me refiler de bons tuyaux (et ce depuis l'épreuve de physique du Bac S, ça ne nous rajeunit pas !). Travailler avec un ami de longue date est un plaisir (qui peut certes coûter cher en cafés...).

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux autres cadres actuels du laboratoire, Jean-Jacques Gaumet (nouveau directeur du LSMCL), Benoît Maunit, et Frédéric Aubriet, Rachel Chéty, et à ceux qui en sont partis, Eric Millon (néo-Orléanais), ainsi que Madame Danièle Muller pour leurs encouragements, les discussions, la bonne humeur et l'amitié qu'ils m'ont témoignés.

Je remercie également Fidélia Boninsegna, notre bienveillante secrétaire (psychologue à ses heures perdues), ainsi que les étudiants que j'ai eu l'occasion de croiser au LSMCL au cours de ces trois années, les anciens doctorants (Anne Roemer, Natacha Lourette, Eric Erel, David Ruch, Jérôme Bour, et Vincent Carré, mon prédécesseur), les anciens stagiaires (le Capitaine François Heulard, Jérémy Gummel, Guillaume Salquebre, Manuel Gerbeau, Daniel Valicelli et Audrey Tritz), les doctorants actuels (Marc Dodeller, Audrey Hecka, Sébastien Kilburger, Jérémie Castello, et bien sûr Paul Hannewald, notre pharmacien), et pour finir les petits nouveaux (Grégory Hamm, Didier Arl, Junien Exposito, Nicolas Barthen).

Je souhaite également remercier nos voisins organiciens, Gilbert Kirsch (Directeur du LIMBP), et ses doctorants, Fabien Dufour, Thomas Kaminski et les autres.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, mes amis et bien sûr Laetitia, ma fiancée, qui m'ont soutenu (voire supporté...) tout au long de cette aventure.





**TABLE DES MATIERES**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude des processus de formation des particules issues de la combustion ....</b>	<b>5</b>
I.1. Généralités sur les particules issues de la combustion diesel .....	5
I.1.1. Composition des particules .....	6
I.1.2. Structure des particules .....	8
I.1.3. Toxicité des particules .....	10
I.2. Mécanismes de formation des suies.....	15
I.2.1. La réaction de combustion .....	15
I.2.2. Croissance des particules .....	17
I.3. Techniques d'analyse de particules .....	21
I.3.1. Analyse de la structure des particules.....	21
I.3.2. Procédure d'échantillonnage et d'analyse des composés adsorbés .....	24
Bilan .....	25
<b>Chapitre II : La spectrométrie de masse : une technique de choix pour l'analyse des hydrocarbures.....</b>	<b>27</b>
II.1. Quelques rappels généraux.....	28
II.2. Les techniques séparatives associées à la spectrométrie de masse.....	30
II.3.1. Couplage à la Chromatographie en phase gazeuse.....	30
II.3.2. Couplage à la Chromatographie en phase liquide .....	31
II.3. Les analyseurs.....	31
II.4.1. Analyseurs quadripolaires (QMS).....	33
II.4.2. Pièges à ions (ITMS) .....	37
II.4.3. Analyseur à Temps de vol (TOFMS) .....	39
II.4.4. Analyseur à résonance cyclotronique des ions et à transformée de Fourier (FT-ICRMS).....	46
II.4. Les modes d'ionisation utilisés lors de cette étude.....	52
II.4.1. Impact électronique (EI).....	52
II.4.2. Ionisation chimique (CI).....	54
II.4.3. Photo-ionisation.....	56

---

II.5. Ablation/Ionisation laser (LDIMS) .....	58
II.5.1. Principe de la désorption/ionisation laser .....	59
II.5.2. Rôle de la longueur d'onde en désorption/ionisation laser.....	59
II.5.4. Cas particulier de la Désorption/Ionisation Laser Assistée par Matrice .....	65
II.5.5. Application à l'analyse directe de particules et à l'aide de complexant à transfert de charges .....	67
II.5.6. Stratégie mise en œuvre dans cette étude .....	68
<b>Chapitre III : Echantillons .....</b>	<b>71</b>
III.1. Suies formées par ondes de choc.....	71
III.1.1. Principe du tube à choc .....	72
III.1.2. Précurseurs utilisés .....	74
III.1.3. Description du tube à choc utilisé pour l'étude .....	75
III.1.4. Paramètres physico-chimiques, thermodynamiques et cinétiques étudiés.....	76
III.1.5. Dispositif de prélèvement des suies .....	81
III.1.6. Dispositif de prélèvement des gaz.....	83
III.2. Particules issues de moteurs diesel.....	84
III.2.1. Principe du moteur diesel.....	84
III.2.2. Normes et Cycles européens normalisés .....	88
III.2.3. Motorisations utilisées.....	89
III.2.4. Procédés de post-traitement : le Filtre A Particules (FAP <sup>®</sup> , PSA).....	89
III.2.5. Principe du banc à rouleaux .....	92
III.2.6. Dispositifs d'analyse en ligne .....	93
III.2.7. Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse (SM) .....	95
III.2.8. Dispositif de prélèvement des particules.....	96
III.2.9. Paramètres étudiés.....	97
<i>Bilan</i> .....	98
<b>Chapitre IV : Développements instrumentaux et méthodologiques en ablation/ionisation laser.....</b>	<b>99</b>
IV.1. Couplage d'un laser Nd:YAG (266 nm) sur le spectromètre à temps de vol .....	101
IV.1.1. Montage .....	102
IV.1.2. Contrôle du laser (énergie, profils laser, diamètre d'impact).....	104
IV.1.3. Analyses de solutions d'HAP .....	111
IV.1.4. Désorption/ionisation Laser assistée par graphite (GALDI).....	114
IV.1.5. Cartographie.....	118

IV.2. Désorption laser / ionisation laser en deux étapes (L2MS) .....	120
IV.2.1. Alignement optique.....	123
IV.2.2. Energie et focalisation du laser de post-ionisation.....	124
IV.2.3. Synchronisation des deux lasers .....	126
IV.2.4. Désorption et post-ionisation à 266 nm .....	126
IV.3. Post-Source Decay (PSD) à 266 nm .....	128
IV.3.1. Principe du PSD .....	128
IV.3.2. Adaptation électronique de la sélection de l'ion parent.....	130
IV.3.3. Analyses de composés étalons par LDI-PSD-TOFMS .....	132
IV.3.4. Analyse d'échantillons complexes par PSD .....	138
IV.4. Analyses semi-quantitative d'HAP par LDITOFMS à 266 nm par dépôt de solutions d'échantillons sur cible.....	143
IV.4.1. Evaluation des coefficients de réponse de différents hydrocarbures .....	143
IV.4.2. Quantification relative entre deux HAP .....	146
IV.4.3. Critères de choix de l'étalon interne .....	148
IV.4.4. Etalons testés.....	149
IV.4.5. Linéarité .....	154
IV.5. Dopage d'échantillons par spray .....	155
IV.5.1. Dispositif de dépôt .....	155
IV.5.2. Application.....	155
IV.5.3. Approche semi quantitative appliquée aux suies du toluène .....	156
Bilan .....	160
<b>Chapitre V : Etude de suies formées par ondes de choc.....</b>	<b>163</b>
V.1. Résultats des études cinétiques.....	163
V.1.1. Rendement en suies en fonction de la température .....	164
V.1.2. Délais et énergies d'induction .....	166
V.1.3. Bilan .....	167
V.2. Etudes morphologiques des suies issues du Toluène .....	169
V.2.1. Diamètre des particules .....	169
V.2.2. Observations par microscopie électronique .....	171
V.2.3. Bilan des études morphologiques.....	172
V.3. Etude des composés adsorbés par LDI-TOFMS .....	173
V.3.1. Cas de la pyrolyse du 2M2B .....	173
V.3.2. Variation du signal en fonction du rendement en suies.....	175

V.3.3. Variation de espèces détectées en fonction de la teneur en O <sub>2</sub> .....	180
V.4. Cas des précurseurs soufrés.....	185
V.4.1. Paramètres cinétiques .....	185
V.4.2. Analyses par LDI-TOFMS de suies issues du thiophène.....	186
V.4.3. Détection d'espèces soufrées en mode négatif.....	191
<b>Chapitre VI : Analyses de particules issues de moteurs diesel .....</b>	<b>193</b>
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>194</b>
Bilan des résultats.....	194
Perspectives.....	198
<b>Annexes .....</b>	<b>201</b>
Annexe I. Les Lasers.....	203
Principe.....	203
Les lasers à gaz.....	206
Les lasers solides.....	206
<b>Publications.....</b>	<b>211</b>

## Résumé

## Introduction générale

Les évolutions des normes anti-pollution ont conduit au cours des dernières années à une nette diminution des rejets des automobiles diesel, notamment grâce à l'amélioration de la combustion (carburant, lubrifiant, motorisations modernes), et à l'arrivée sur le marché de véhicules équipés de procédés de traitement des émissions (catalyseur, recyclage des gaz d'échappement ou EGR, Filtres à particules). Compte tenu de ces améliorations, les techniques d'analyse classiquement mises en œuvre pour la caractérisation des particules émises par ces véhicules ont atteint leurs limites en terme de sensibilité, rendant nécessaire le développement de nouvelles techniques d'analyse. Ce travail de thèse, réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (Université Paul Verlaine - Metz) en collaboration avec le Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs (CNRS - Orléans), dans le cadre d'une convention CIFRE avec la société TOTAL s'inscrit dans ce contexte.

En se basant sur l'expérience du laboratoire dans le domaine de l'ionisation laser, notamment celle des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le développement d'une technique d'analyse sensible et directe des composés adsorbés à la surface des particules sans aucun échantillonnage a été le fil conducteur de ce travail de thèse.

Depuis l'origine du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, l'analyse des particules par désorption laser est au cœur des thématiques de recherche. Les premières investigations ont été menées à l'aide d'une microsonde LAMMA (LAsER Microprobe Mass Analyser) au début des années 1980. Ce type d'appareil permet de focaliser un faisceau laser UV sur une très petite surface (1-3  $\mu\text{m}$ ) en mode transmission (Figure 1).

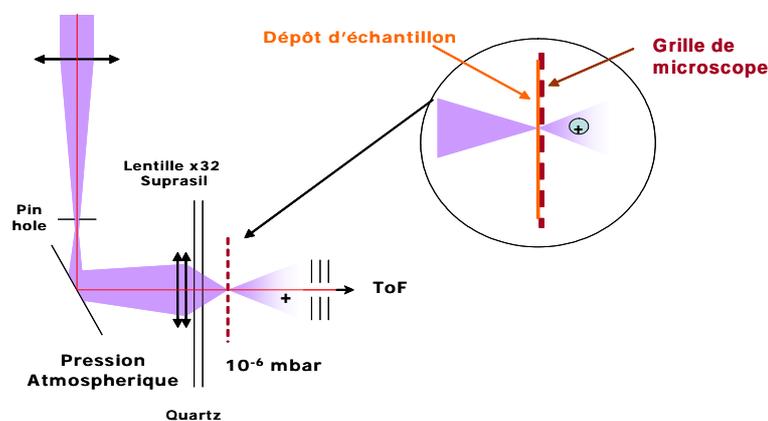


Figure 1 : Schéma de principe du LAMMA (1980-1994)

Le contrôle de la densité de puissance laser était un paramètre difficile à contrôler avec précision sur cet appareil. Suite aux travaux publiés au début des années 80, l'analyse des particules individuelles par LAMMA comportait deux étapes, en utilisant le couplage de différents lasers sur le spectromètre. La première étape consistait en une désorption/ionisation des composés organiques à basse irradiance ( $\lambda = 220$  à  $266$  nm, Irradiance =  $10^6$  à  $10^7$  W.cm<sup>2</sup>). La deuxième étape fournissait l'analyse inorganique à haute irradiance ( $\lambda = 355$  nm, Irradiance =  $10^9$  W.cm<sup>2</sup>) avec formation d'un microplasma. La géométrie de l'instrument ne permettait pas l'analyse de filtres de collecte de particules et la faible résolution de l'analyseur à temps de vol du LAMMA (reflectron à un étage ; résolution =  $700$  à  $m/z = 200$ ) rendaient l'interprétation des résultats plus délicate qu'aujourd'hui.

De 1991 à 2002, les études se sont orientées vers un nouveau dispositif instrumental, le spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FT-ICRMS). La source d'ionisation laser en mode réflexion se trouve dans ce cas au cœur d'un champ magnétique de  $3,04$  T (source interne). Comme dans le cas du LAMMA, différents lasers ont été couplés sur cet appareil (laser Nd:YAG, et laser excimère) permettant l'analyse à des longueurs d'ondes comprises entre  $193$  et  $360$  nm.

Cet instrument a notamment été utilisé par C. Schmitt dans le cadre de sa thèse sur l'utilisation de complexants à transferts de charges (CTC) pour la désorption/ionisation laser à  $193$  nm d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et par V. Carré lors de ses travaux portant sur l'utilisation des CTC pour l'analyse de particules issues de la combustion des moteurs diesel. Toutefois, malgré un meilleur contrôle de l'irradiance et un analyseur plus performant en terme de résolution, la sensibilité s'est avérée insuffisante dans le cas de motorisations de dernière génération dotées de filtres à particules.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire s'est donc inscrit dans un nouveau projet de développement instrumental permettant d'obtenir une sensibilité suffisante pour l'analyse de tels échantillons. La modification d'un spectromètre de masse commercial en a été la première étape. Les objectifs de cette étude ont également visé la compréhension des mécanismes de formation des particules lors de la combustion d'hydrocarbures. La collaboration mise en place par TOTAL avec le LSMCL et le LCSR, initiée lors des travaux de V. Carré et D. Ladril, s'est donc poursuivie et a permis de tester les différents développements instrumentaux réalisés lors de cette étude sur deux types d'échantillons :

- *D'une part*, des suies « modèles » formées par ondes de choc ont été préparées par Olivier Mathieu dans le cadre de sa thèse sur la modélisation cinétique de la formation des suies formées à partir de différents précurseurs représentatifs des carburants par la technique du tube à choc.

- *D'autre part*, des échantillons de particules « réelles » collectées à l'échappement de véhicules diesel dans des conditions normalisées ont été fournis par le centre de recherches TOTAL de Gonfreville.

Ce mémoire débute par une présentation générale des processus de formation des particules issues de la combustion, et de leurs techniques d'analyse.

Ensuite, dans le **chapitre II**, nous verrons dans quelle mesure la spectrométrie de masse représente un outil de choix pour l'analyse des hydrocarbures, en décrivant les différentes techniques d'ionisation et les différents analyseurs utilisés au cours de cette étude.

Les deux types d'échantillons complexes de particules issues de la combustion étudiés au cours de ce travail de thèse sont décrits au **chapitre III**. D'une part, des suies modèles formées par onde de choc préparées au LCSR sont formées dans des conditions de température et de pression contrôlées à partir d'un hydrocarbure ou d'un mélange d'hydrocarbures dilué dans l'argon. La technique du tube à choc permet d'élever la température et la pression de façon quasi instantanée, ce qui permet de simuler les conditions de fonctionnement d'un moteur thermique. Les travaux d'O. Mathieu ont pour but de comparer et de modéliser les paramètres cinétiques de formation des suies, ces dernières étant alors analysées au LSMCL pour étudier les composés adsorbés à leur surface en fin de réaction. La richesse du mélange est contrôlée afin de se placer dans des conditions de pyrolyse ou en présence d'oxygène. En premier lieu, la technique du tube à choc ainsi que les paramètres cinétiques obtenus lors des expériences de formation de suies seront décrites. Très vite, il s'est avéré nécessaire de développer un dispositif de prélèvement des suies sur un fond de tube amovible spécifique en vue d'une analyse directe sans étape de récupération des suies formées par onde de choc.

En parallèle, il était convenu que des particules collectées à l'échappement de véhicules diesels de dernière génération dans des conditions normalisées soient analysées dans les mêmes conditions laser. Le dispositif de prélèvement des particules à l'échappement des véhicules diesel ainsi que les dispositifs d'analyses nécessaires disponibles au banc d'essais moteurs installé au CREG (Centre de recherches de Gonfreville, TOTAL) seront détaillés.

Dans le **chapitre IV**, nous présenterons les développements instrumentaux et méthodologiques mis en œuvre durant cette étude. Le principal développement a consisté en un couplage d'un laser de courte longueur d'onde avec le spectromètre de masse afin de pouvoir ioniser directement les composés adsorbés sans l'aide de complexant ou de matrice. Des développements ont été réalisés dans le but de contrôler l'énergie du laser et l'irradiance (ou densité de puissance) correspondante, qui est un paramètre critique pour cette technique d'analyse. Trois développements majeurs ont été prévus afin d'étudier séparément les processus de désorption et d'ionisation laser par l'utilisation synchronisée de deux lasers, d'élucider la structure des composés détectés par l'adaptation du mode de « Post-Source Decay » (fragmentation, par collision, dans la zone située après la source d'ions sélectionnés) ou encore d'estimer la quantité d'HAP détectés en surface des particules.

Le **chapitre V** regroupe les résultats obtenus à l'aide de la technique développée au cours de ce travail pour les échantillons de suies formées par onde de choc. L'influence de la nature du précurseur, de la température, et de la richesse sur la nature et l'abondance des composés adsorbés sera discutée. Les précurseurs utilisés pour l'étude des paramètres cinétiques de formation des suies et l'analyse des composés adsorbés sont le toluène, le 2-méthyl-2-butène, et un mélange d'hydrocarbures issus d'une coupe gazole de synthèse (Fischer-Tropsch). Une étude spécifique de la formation de suies à partir d'un précurseur soufré sera également présentée.

Enfin, les résultats obtenus pour les particules de moteurs diesel seront décrits dans le chapitre VI. Ce chapitre démontre les performances de la technique d'analyse développée lors de cette étude en terme de caractérisation des composés adsorbés à la surface des particules issues de la combustion, et met en évidence l'influence des paramètres de combustion. L'échantillonnage des particules selon des cycles de fonctionnement simulant des conditions de conduite urbaine ou extra-urbaine d'une part, et à des régimes fixes d'autre part sera présenté. Ce dernier chapitre garde, à la demande de TOTAL, un caractère confidentiel.

# Chapitre I : Etude des processus de formation des particules issues de la combustion

Ce premier chapitre rappelle quelques généralités sur les particules issues de la combustion notamment dans les moteurs diesel, en terme de formation, de composition chimique, de structure et de toxicité.

En effet, la connaissance la plus approfondie possible des mécanismes de formation et de croissance de ces particules lors de la réaction de combustion permet de mieux comprendre leur composition et leurs propriétés tant physico-chimiques que biochimiques.

Enfin, les principales techniques d'analyses mises en œuvre pour la caractérisation des particules et des composés adsorbés à leur surface feront l'objet d'une brève présentation comparative.

## I.1. Généralités sur les particules issues de la combustion diesel

Selon les auteurs, le terme particule sera défini de façon :

### *- macroscopique.*

Le terme particule correspond à l'ensemble des produits recueillis simultanément dans les effluents de combustion alors que la norme ISO 8178-1 considère comme une particule : « toute matière collectée sur un milieu filtrant spécifié après dilution des gaz d'échappement avec un air filtré propre à une température inférieure ou égale à 52°C mesurée immédiatement en amont du filtre primaire ».

### *- microscopique.*

Une particule est un agglomérat de particules primaires (sphérules) agglomérées en cluster ou en chaînes. Les centaines ou milliers de sphérules ont alors un diamètre moyen 2 à 30  $\mu\text{m}$ <sup>1</sup>. L'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (USEPA) définit les particules comme une masse de matière pouvant être collectée à l'échappement d'un véhicule diesel après dilution et refroidissement des gaz à moins de 52°C.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Kerminen, V.-M.; Makela, T. E.; Ojanen, C. H.; Hillamo, R. E.; Vilhunen, J. K.; Rantanen, L.; Havers, N.; von Bohlen, A.; Klockow, D., *Characterization of the Particulate Phase in the Exhaust from a Diesel Car Environ. Sci. Technol.*; **1997**; 31(7); 1883-1889.

<sup>2</sup> Chemical methods for the measurement of nonregulated diesel emissions. *SAE Handbook*, »ol. 3, Engines, Fuels, Lubricants, Emissions, and Noise, Society of Automotive Engineers, Warrendale, **1993**, PA, 25-38.

La formation de particules diesel est directement liée au principe de fonctionnement du moteur diesel. Le déroulement du cycle à quatre temps du moteur Diesel diffère peu de celui du moteur à allumage commandé (essence) mais les conditions de combustion sont très différentes. Le moteur Diesel opère avec un large excès d'oxygène (conditions dites de « mélange pauvre ») contrairement au moteur à essence dont le mélange carburant/comburant est proche de la stoechiométrie. Il faut noter que la température des gaz d'échappement d'un moteur Diesel est comprise entre 150 et 500°C, tandis que la gamme de température est plus élevée pour un moteur essence (600 à 800°C). Mais, la différence essentielle entre ces deux types de moteur réside dans le mode d'inflammation du carburant.

Pour le moteur Diesel, lorsque l'on introduit le gasoil finement pulvérisé, la combustion se déclenche par auto-inflammation tandis que pour le moteur essence la combustion est provoquée par l'étincelle d'une bougie. Pour le Diesel, la combustion est beaucoup plus hétérogène car le mécanisme de mélange turbulent entre le combustible et l'air se traduit par des concentrations d'espèces chimiques et par des températures très variables au sein de la chambre de combustion. C'est cette hétérogénéité qui est à l'origine de la formation des NOx dans les zones de très haute température et de la formation des particules de suies dans les zones localement déficitaires en oxygène<sup>3</sup>.

### I.1.1. Composition des particules

Les particules sont émises lors de nombreux procédés de combustion (industriels ou naturels) et notamment dans les moteurs automobiles. Les particules de moteur diesel sont constituées d'un cœur carboné majoritaire, avec des sulfates, de l'eau, des traces d'éléments métalliques et des hydrocarbures adsorbés en surface. Ces derniers résultent d'une oxydation incomplète des huiles et du carburant. Cette fraction organique, extractible par des solvants, varie avec le moteur, le type de carburant et le système de post-traitement. Elle représente 10 à 80 % de la masse totale. Elle comprend de nombreux composés différents dont en particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés. Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) résulte de l'oxydation des composés soufrés du gazole et peut s'oxyder en sulfites (SO<sub>3</sub>) qui donnent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par réaction avec H<sub>2</sub>O. Les traces métalliques (zinc, chrome, fer, cuivre et plomb) proviennent des éléments présents dans le gazole et/ou dans l'huile ainsi que de l'usure du moteur.

---

<sup>3</sup> A. Haupais, *Techniques de l'Ingénieur*, B2700, 1992.

La structure schématique des particules Diesel est présentée sur la figure 2.

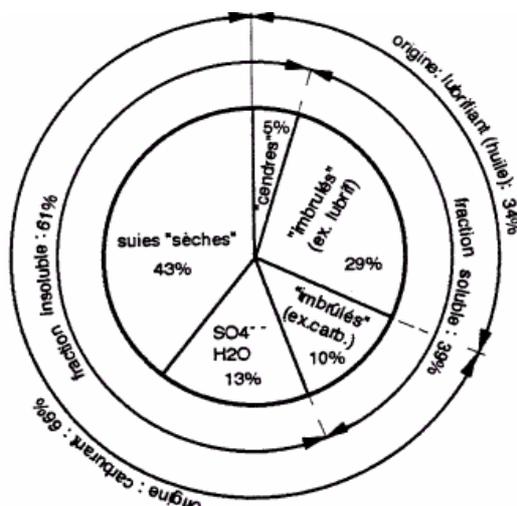


Figure 2 : Origine et composition de particules de moteurs diesel<sup>4</sup>

La phase solide est constituée de la suie c'est-à-dire d'un coeur en carbone et la phase condensée de substances organiques constitués d'hydrocarbures adsorbés (fraction soluble : SOF) avec un taux de sulfate lié à la concentration en soufre dans le carburant et le lubrifiant. La quantité de fraction soluble est fonction du type de moteur utilisé, des dispositifs accessoires comme le recyclage des gaz d'échappement (EGR<sup>5</sup>), du carburant et des conditions de fonctionnement du moteur. Le taux de fraction organique soluble peut également varier en fonction de la charge (régime) du moteur et de la température des gaz d'échappement.

D'une façon générale, on peut dire que les particules émises pendant la combustion diesel contiennent une proportion équivalente de carbone élémentaire (suies véritables) et de carbone organique contrairement aux moteurs à essence qui émettent des particules contenant une très grande majorité de carbone sous forme de composés organiques.

D'autre part, selon l'endroit de collecte, la composition de la suie sera différente<sup>6</sup>. Collectées à l'échappement, les suies contiennent 30 % d'oxygène et 50 % de carbone alors que si elles sont recueillies dans le lubrifiant, elles contiennent 2 à 15 % d'oxygène et plus de

<sup>4</sup> Source INERIS

<sup>5</sup> EGR = Exhaust Gaz Recycling (recyclage des gaz d'échappement)

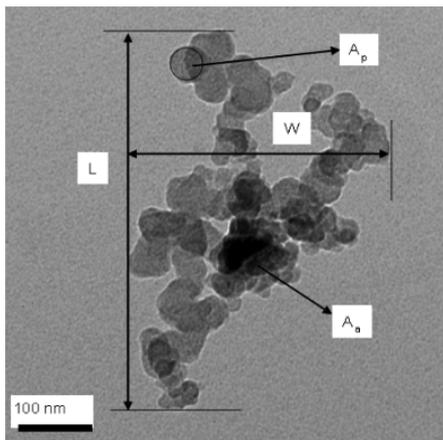
<sup>6</sup> Brown J. E., Clayton M. J., Harris D. B. and King F. G., Comparison of the Particle Size Distribution of Heavy-Duty Diesel Exhaust Using a Dilution Tailpipe Sampler and an In-Plume Sampler during On-Road Operation, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **2000**, 50; 1407-1416

80 % de carbone<sup>7</sup>. Le coeur carboné des PMD résulte de la décomposition de molécules d'hydrocarbures lors de réactions dites de craquage dues à une répartition hétérogène du combustible dans la chambre de combustion.

### I.1.2. Structure des particules

Les particules présentent une très grande surface spécifique de 10 à 100 m<sup>2</sup>/g. La petite taille des PMD facilite leur diffusion dans l'atmosphère où elles subissent des modifications. Les substances organiques peuvent subir une dégradation oxydante et/ou photochimique et interagir avec d'autres composés atmosphériques. Aussi, d'autres polluants comme l'ozone ou des allergènes<sup>8</sup> peuvent s'adsorber sur les particules en suspension dans l'atmosphère.

Les suies issues de la combustion dans un moteur diesel sont formées de particules primaires (d'un diamètre de 10 à 80 nm) agglomérées pour aboutir à des agrégats d'une taille moyenne pouvant atteindre plusieurs µm de diamètre en sortie d'échappement (Figure 3).



- $A_p$  : diamètre de la particule primaire (sphérule)
- $A_a$  : diamètre aérodynamique de l'agrégat de particules de longueur  $L$  et de largeur  $W$ .

**Figure 3 : Mesures des dimensions totales (diamètre aérodynamique  $A_a$ , longueur  $L$ , largeur  $W$ ) d'un agrégat de particules primaires de diamètre  $A_p$  à partir d'un cliché de PMD par microscopie électronique**

A partir d'un cliché de microscopie électronique, il est possible de définir différentes grandeurs pour décrire une suie<sup>9</sup> :

- $A_p$  : diamètre de la particule primaire (sphérule)

<sup>7</sup> Clague A.D.H., Donnet J.B., Wang T.K., Peng J.C.M., A comparison of diesel engine soot with carbon black, *Carbon*, **1999**, 37; 1553–1565

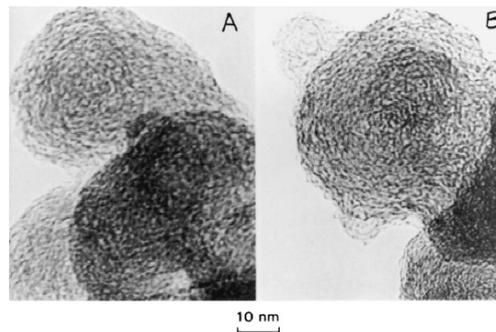
<sup>8</sup> Ormstad H, Johansen BV, Gaarder PI. Airborne house dust particles and diesel exhaust particles as allergen carriers, *Clin Exp Allergy* **1998** ; 28 : 702-8.

<sup>9</sup> Park K., Kittelson D.B., McMurry P. H., *Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility*, *Aerosol Science and Technology*, **2004**, 38: 881–889

- $A_a$  : diamètre total dit aérodynamique de l'agrégat de particules de longueur  $L$  et de largeur  $W$ .

La mesure du diamètre aérodynamique permet la différenciation de particules par les techniques utilisant des impacteurs généralement calibrés pour quantifier les PM10 ou les PM2,5.

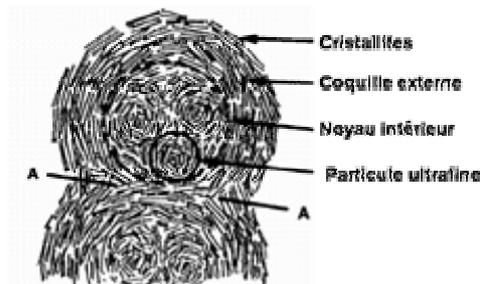
L'aspect « floconneux » caractéristique des suies est très proche de la structure de certains noirs de carbone commerciaux<sup>7</sup> (Figure 4).



**Figure 4 : Observation par microscopie électronique d'une suie diesel (A) et d'un noir de carbone commercial (B : Vulcan XC72R).**

Ces sphérules (10 à 50 nm de diamètre) sont issues de l'association de nombreux cristallites orientés au hasard les unes par rapport aux autres.

Ces cristallites ont au niveau local une structure semi-graphitique contenant des hétéro-atomes tels que de l'oxygène, de l'azote, du soufre ou du phosphore. Les sphérules sont agglomérées au niveau de plans (noté A).



**Figure 5 : Représentation schématique de la structure d'une particule de suie issue d'un moteur diesel<sup>10</sup>**

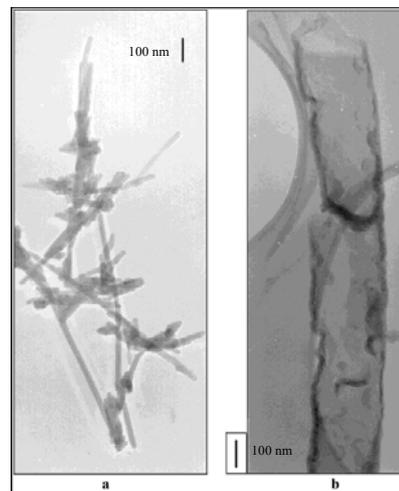
On notera que cette même structure dite turbo-stratique a été retrouvée par Clague et al.<sup>7</sup> sur des particules de noir de carbone (obtenues en réacteur par combustion incomplète

<sup>10</sup> Ishiguro T., Takatori Y., Akihama K., Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy : First Observation of Inner Core and Outer Shell” ; *Combustion and Flame*, **1997**, 108, 231-234

d'hydrocarbures) qui possèdent en outre une taille quasi-identique à celles des particules de suie présentes à l'échappement d'un moteur diesel (30 à 60 nm).

Par ailleurs, Kocbach et al.<sup>11</sup> ont également présenté ce type de structure dans des suies issues de la combustion du bois de chauffage et de moteurs diesels. Dans cette étude, les particules primaires de moteurs ont été mesurées à des diamètres significativement plus faibles ( $24 \pm 6$  nm) que pour les particules de combustion du bois ( $31 \pm 7$  nm).

Pour finir, Evelyn et al.<sup>12</sup> ont observé par microscopie électronique à transmission (MET) de particules issues d'un moteur diesel (Rover 1800 cm<sup>3</sup> Turbo Diesel) quelques structures en nano fibre (en forme d'aiguilles) et en tubes (Figure 6).



**Figure 6 : Nano fibres (a) et nano tubes (b) observés par microscopie électronique dans des particules de moteur diesel**

La morphologie des particules émises peut notablement varier en fonction des conditions de combustion.

### I.1.3. Toxicité des particules

Elles ont une double action liée aux particules proprement dites et aux autres polluants qu'elles transportent (métaux, hydrocarbures, etc...).

Les premières constatations d'une relation existant entre mortalité, morbidité et pollution atmosphérique datent de la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Depuis cette date, de

<sup>11</sup> Kocbach A., Li Y., Yttri K. E, Cassee F. R, Schwarze P. E, Namork E., Physicochemical characterisation of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke, *Particle and Fibre Toxicology* **2006**, 3:1

<sup>12</sup> Evelyn A., Mannick S., Sermon P. A., Unusual Carbon-Based Nanofibers and Chains among Diesel-Emitted Particles, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 1, 63-64

nombreuses études épidémiologiques ont été réalisées avec des résultats souvent difficilement interprétables voire contradictoires. Cependant, de nombreuses études s'accordent sur une forte corrélation existant entre morbidité respiratoire à caractère allergique ou infectieux et pollution particulaire, surtout chez les enfants et les personnes âgées. Une augmentation de la fréquence et de la gravité des crises d'asthme est clairement mise en évidence lors de périodes de forte pollution particulaire<sup>13</sup>. Ces études réalisées principalement en Amérique du Nord montrent une association systématique des effets observés avec les PM10 et les PM2,5.

Les particules de suie issues des moteurs Diesel sont suspectées d'être à l'origine de nombreux problèmes de santé (asthme, bronchites persistantes et cancers du poumon)<sup>14</sup>. Leur taille est un paramètre important. Plus elles sont fines, plus elles restent longtemps en suspension dans l'air et plus leur temps de séjour dans les poumons est long. D'un diamètre supérieur à 10 µm, elles sont expulsées des voies respiratoires ; de 3 à 10 µm, elles se déposent au niveau de la trachée et des bronches ; à moins de 3 µm, elles atteignent les alvéoles pulmonaires et sont progressivement métabolisées. Comme dans le cas des cancers liés à l'amiante, les particules ayant atteint les alvéoles pulmonaires vont provoquer un stress permanent au niveau des cellules et une hypersensibilisation du système immunitaire.

En ce qui concerne l'exposition de longue durée, l'incidence plus élevée des cancers en zones urbaines ou industrielles a fait suspecter un rôle de la pollution atmosphérique. Cependant, il semble être sans commune mesure avec celui du tabac ou de l'exposition professionnelle. Pourtant, les nombreuses études expérimentales de cancérogenèse réalisées chez le rat et les études de mutagenèse ont fait classer les PMD dans le groupe 2A par l'IARC (International Agency for Research on Cancer), c'est-à-dire probablement cancérigène pour l'homme. Toutefois, il faut noter que ces expériences de cancérogenèse par inhalation ont été réalisées à des concentrations souvent très élevées et que seules les plus fortes, supérieures à 1 000 µg/m<sup>3</sup>, induisent un excès de cancers.

Étant donné leur petite taille, les PMD les plus fines pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire jusqu'au niveau alvéolaire. Un mécanisme d'élimination des particules se fait en deux phases :

---

<sup>13</sup> Dockery DW, Pope C. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu Rev Publ Health* **1994** ; 15 : 107-32.

<sup>14</sup> Boland S., Baeza-Squiban A., Marano F., Toxicité respiratoire des particules Diesel : les mécanismes cellulaires et moléculaires *médecine/sciences* **2001** ; 17 : 596-603

- Une phase d'élimination rapide (quelques heures) est assurée par l'épithélium mucociliaire qui tapisse les voies aériennes (clairance mucociliaire).
- Une phase d'élimination plus lente (de plusieurs mois, voire années) est effectuée par les macrophages alvéolaires (clairance alvéolaire).

Toute altération de ces mécanismes d'épuration (infections, asthme, autres polluants) conduit à l'accumulation des particules dans l'appareil respiratoire. Des autopsies de poumons humains révèlent ainsi une accumulation de particules notamment au niveau des bronchioles.

L'observation de cette réponse inflammatoire chez les sujets exposés a conduit à s'interroger sur le rôle respectif des différents composants des PMD dans les mécanismes cellulaires et moléculaires induits par les particules au niveau de leur principale cible, les cellules respiratoires.

• Rôle des composés organiques :

Les composés organiques adsorbés à la surface des PMD sont métabolisés en composés polaires. Parmi ceux-ci se trouvent des quinones qui pourraient être responsables de la production de composés radicalaires ( $O_2^{\cdot-}$  et  $\cdot OH$ )<sup>15</sup>. A cette production directe, s'ajoute une production enzymatique qui engendre des radicaux semi-quinones. Ces derniers, par autooxydation, régénèrent les quinones et produisent conjointement des anions superoxydes<sup>16</sup>. L'une des raisons ayant conduit au classement des HAP dans la liste des polluants prioritaires de l'EPA est le caractère toxique de certains d'entre eux. Ce sont des molécules biologiquement actives qui, une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires.

Le benzo(a)pyrène (B(a)P) est un des HAP les plus toxiques. Il est reconnu comme cancérigène par l'IARC (International Association for Research on Cancer). Ceci est lié à sa capacité à former des adduits avec l'ADN. Il existe plusieurs voies d'activation du B(a)P,

---

<sup>15</sup> Sagai M, Saito H, Ichinose T, et al. Biological effects of diesel exhaust particles. I. In vitro production of superoxide and in vivo toxicity in mouse. *Free Rad Biol Med* **1993** ; 14 : 37-47.

<sup>16</sup> Kumagai Y, Arimoto T, Shinyashiki M, Generation of reactive oxygen species during interaction of diesel exhaust particle components with NADPH-cytochrome P450 reductase and involvement of the bioactivation in the DNA damage. *Free Rad Biol Med* **1997** ; 22 : 479-87.

mais la plus importante est celle des diols époxydes car elle conduit à la formation d'adduits stables. Le B(a)P va être oxydé par les systèmes enzymatiques du cytochrome P450, pour finalement former un époxyde. Ce dernier produit, le Benzo(a)Pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde (BPDE), est susceptible de réagir avec l'ADN. Ainsi, la toxicité du benzo(a)pyrène est en partie directement liée au pouvoir cancérigène de l'un de ses métabolites, le BPDE, qui se fixe au niveau de l'ADN des cellules et entraîne des mutations pouvant à terme aboutir au développement de cancers.

Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection.

Les HAP et leurs dérivés sont particulièrement étudiés du fait de l'activité mutagène et/ou cancérigène que certains d'entre eux sont susceptibles de développer sur l'homme par inhalation ou contact avec la peau. Ces composés peuvent générer plus spécifiquement des mutations dans les cellules et développer le cancer chez des animaux<sup>17, 18, 19</sup>.

Chez l'homme, les effets des HAP pris isolément ont été reportés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 1998<sup>20</sup>. Il existe également des données sur l'action des mélanges de HAP sur l'homme réalisés à partir de la surveillance de travailleurs (données d'exposition ponctuelle ou chronique) exposés à ces composés (production de gaz de coke, dans le raffinage, la recherche pétrolière). Les organes touchés lors de cancers consécutifs à l'exposition aux HAP sont le poumon et la peau. Les voies de pénétration principales sont la peau et le système respiratoire. Une participation de la voie digestive à partir de particules inhalées et dégluties ne peut être exclue. L'absence de quantification du niveau d'exposition et l'exposition à des mélanges contenant d'autres substances cancérigènes ne permettent pas d'évaluer la contribution de chaque HAP ni leur interaction en mélange sur le développement d'une pathologie cancéreuse. A partir de ces données, l'IARC<sup>21</sup> et l'EPA<sup>22</sup> ont cependant

---

<sup>17</sup> IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data, volume 32 of IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *International Agency for Research on Cancer*, Lyon, France, **1983**

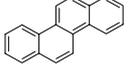
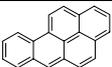
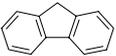
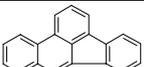
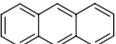
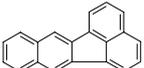
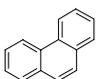
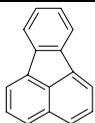
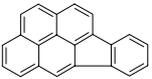
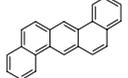
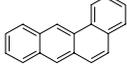
<sup>18</sup> IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 2: Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes, volume 33 of IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *International Agency for Research on Cancer*, Lyon, France, **1984**. 267

<sup>19</sup> Shirnamé-Moré L., "Genotoxicity of diesel emissions. Part I: Mutagenicity and other genetic effects. In Diesel Exhaust: A Critical Analysis of Emissions, Exposure, and Health Effects", Health Effects Institute, Cambridge, MA, **1995**

<sup>20</sup> "Selected heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons", World Health Organization (WHO), *Environmental Health Criteria 202*, **1998**, Genève, Suisse

<sup>21</sup> International Agency for Research on Cancer

donné, pour 17 HAP les plus communément rencontrés (que nous appellerons HAP standard dans ce mémoire), un classement en fonction de leur activité cancérigène. La structure et la nomenclature de ces 17 HAP sont reportées dans le tableau 1.

HAP	Masse g/mol	Structure	HAP	Masse g/mol	Structure
Naphtalène	128		Chrysène	228	
Acénaphtylène	152		Benzo(e)pyrène	252	
Acénaphtène	154		Benzo(a)pyrène *	252	
Fluorène	166		Benzo(b)fluoranthène	252	
Anthracène	178		Benzo(k)fluoranthène	252	
Phénanthrène	178		Benzo(g,h,i)pérylène	276	
Fluoranthène	202		Indeno(1,2,3-cd)pyrène	276	
Pyrène	202		Dibenz(a,h)anthracène *	278	
Benzo(a)anthracène *	228				

**Tableau 1 : Liste des 17 HAP présents dans la solution standard analysée**

Les HAP représentant la classe définie comme étant cancérigène probable chez l'homme (classe 2A du CIRC ou B2 de l'EPA) sont le Benzo[a]anthracène, le Benzo[a]pyrène et le Dibenz[a,h]anthracène (annotés \*). Le risque associé à l'exposition d'un mélange de HAP est souvent calculé par rapport à l'activité du benzo(a)pyrène (facteur BAP équivalent),

<sup>22</sup> Environmental Protection Agency

étant établi qu'il possède une activité cancérogène sur l'homme, bien que ce facteur semble différent suivant le chemin de contamination considéré et l'organe touché<sup>23</sup>.

• Rôle des métaux

Les PMD peuvent contenir (ou absorber dans l'atmosphère) de nombreux métaux qu'on retrouve ensuite dans les PM10 et PM 2,5 (Fe, Cu, Ni). Les métaux, et plus particulièrement les métaux de transition, exercent leur toxicité par leur capacité d'engendrer des oxydes, ils peuvent ainsi participer aux effets cellulaires induits par les particules de moteur diesel.

• Rôle du coeur carboné

La taille, le nombre et la réactivité de surface des particules sont des propriétés physico-chimiques qui peuvent influencer le dépôt de celles-ci dans les poumons, leur biodisponibilité et leur toxicité intrinsèque. Ainsi, plusieurs études récentes utilisant des particules de noir de carbone (comme modèle de coeur carboné présent dans les PMD), ont montré qu'à masse égale, plus les particules sont fines (14 à 21 nm) et donc plus leur surface spécifique est importante, plus elles induisent des inflammations aiguës et persistantes chez le rat<sup>24</sup>. Ces effets seraient liés à leurs propriétés oxydantes. Compte tenu de la toxicité propre des particules et des composés adsorbés à leur surface, il est nécessaire de développer une technique permettant leur caractérisation ainsi que d'en comprendre les mécanismes de formation.

## **I.2. Mécanismes de formation des suies**

### **I.2.1. La réaction de combustion**

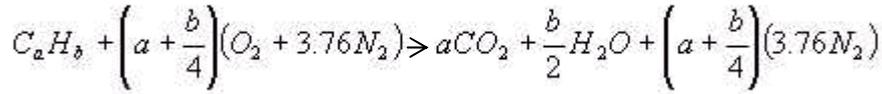
Dans le cas d'une combustion idéale, seuls l'eau, le CO<sub>2</sub> et le diazote devraient être présents.

---

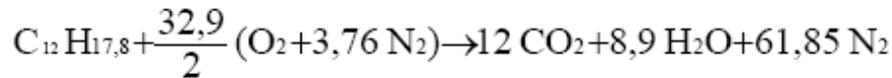
23 Schneider, K. ; Roller, M. ; Kalberlah, F. ; Schuhmacher-Wolz, U., Cancer Risk Assessment for Oral Exposure to PAH Mixtures, *J. of Appl. Toxicol.*, **2002**, 22, 73-83

24 Li XY, Brown D, Smith S, *et al.* Shortterm inflammatory responses following intratracheal instillation of fine and ultrafine carbon black in rats. *Inhal Toxicol.*, **1999** ; 11 : 709-31

Compte tenu de la proportion molaire O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dans l'air et de la formule brute générale de l'hydrocarbure, l'équation de combustion globale (à la stoechiométrie) s'écrit :



Les coefficients stoechiométriques de l'équation peuvent donc s'écrire en fonction de a et de b. Par exemple, pour un mélange air-toluène, on a a=7, et b=8, et dans le cas de la combustion d'un gazole de formule brute générale C<sub>12</sub>H<sub>17,8</sub> en présence d'air,<sup>25</sup> :



Cependant, la combustion n'est jamais complète puisque la réaction ne se fait pas dans des conditions à l'équilibre dans un milieu homogène. De plus, le carburant comprend, en plus des hydrocarbures C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, des composés oxygénés et soufrés.

Outre les composés attendus lors de la réaction (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>), les gaz d'échappement contiennent des traces d'autres composés tels que : du monoxyde de carbone CO, des oxydes d'azote NO<sub>x</sub>, des hydrocarbures imbrûlés HC, des oxydes de soufre (principalement SO<sub>2</sub>), des aldéhydes et des cétones, et bien sûr des particules provenant de la combustion incomplète du carburant (présence qui sera favorisée par la présence de zones de mélange trop riche).

On définit la richesse Φ du mélange (ou son inverse, l'excès d'air λ) comme le rapport des quantités (fractions molaires) d'hydrocarbures et d'oxygène présentes dans le mélange par rapport aux conditions stoechiométriques.

$$\phi = \frac{\left(\frac{\text{hydrocarbure}}{\text{oxygène}}\right)_{\text{mélange}}}{\left(\frac{\text{hydrocarbure}}{\text{oxygène}}\right)_{\text{stoechiométrie}}}$$

Dans les conditions stoechiométrique, le rapport massique (air/hydrocarbure) est souvent pris comme étant égal à 14,5, c'est-à-dire qu'il faut 14,5 kg d'air pour brûler entièrement 1 kg de gazole. Dans le cas d'un moteur diesel, il est à noter la combustion se fait en mélange pauvre λ > 1 ou φ < 1.

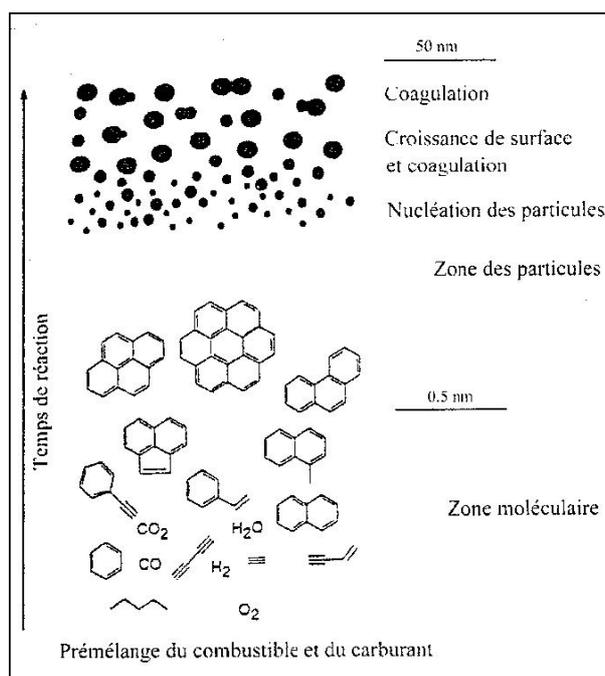
---

<sup>25</sup> K. Lombaert, Composition et évolution des espèces particulières émises à l'échappement d'un moteur diesel en fonction des paramètres moteur et de la nature du carburant, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, **2002**

La richesse du mélange est un paramètre important dans le mécanisme de combustion. C'est l'un des paramètres étudiés dans le cadre de la formation de suies par onde de choc (Voir chapitre V).

### I.2.2. Croissance des particules

Dans un moteur diesel, la formation de la suie est la conséquence d'un mécanisme de pyrolyse de molécules hydrocarbonées en phase vapeur et à haute température (entre 1000 et 2000 K), sous haute pression (100 bars) avec un excès d'air localement insuffisant pour assurer une combustion complète du carburant<sup>26,27,28</sup>. Le temps disponible pour la formation de particules solides de suie à partir d'une fraction de carburant n'est que de quelques millisecondes<sup>29</sup>. Même si certains détails de la formation des suies sont encore mal connus, il est communément admis que la suie se forme en 4 étapes (Figure 7)<sup>30</sup> schématisées dans la figure suivante :



**Figure 7 : Formation de la suie dans un mélange homogène en flamme de pré mélange [13, 22]**

<sup>26</sup> J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, *Combustion: physical and chemical fundamental modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, Ed : Springer, **2002** (3rd edition), 299 p.

<sup>27</sup> I.M. Kennedy, *Models of soot formation and oxidation*, Progress in Energy and Combustion Science, **1997**, vol 23, n° 2, p. 95-132.

<sup>28</sup> T.E. Parker, J.R. Morency, R.R. Foutter, W.T. Rawlins, *Infrared measurements of soot formation in diesel sprays*, Combustion and Flame, **1996**, vol 107, p. 271-290.

<sup>29</sup> P. Degobert, *Automobile et Pollution*, Ed. Technip, **1992**, 516 p.

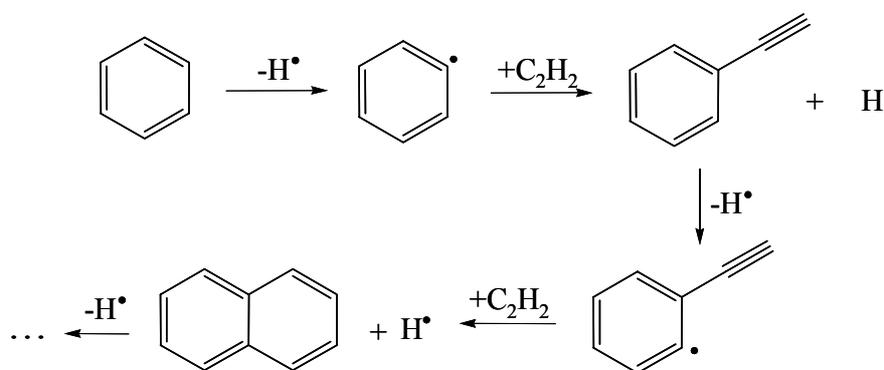
<sup>30</sup> Douce F., *Etude de la formation des particules de suie à partir de constituants représentatifs du gazole*, Mémoire de thèse, Université d'Orléans, **2001**

### 1. la nucléation :

C'est lors de cette étape que le matériau solide carboné se forme à partir des molécules d'hydrocarbures de départ, via leurs produits de pyrolyse ou d'oxydation en milieu riche.

La première étape de la nucléation des suies est la formation de leurs précurseurs, qui sont des HAP de hautes masses ( $500 < m < 1000$ ), alkylés ou non, avec des liaisons pendantes.

La croissance de ces HAP s'effectue par des réactions d'addition de petites molécules, notamment par addition d'acétylène ( $C_2H_2$ ) à partir du premier noyau benzénique. Ce mécanisme (Figure 8) de croissance des HAP, proposé par Frenklach et al. en 1984<sup>31</sup> est connu sous le nom de HACA (Hydrogen Abstraction Acetylene Addition).



**Figure 8 : Mécanisme de croissance des HAP (HACA)**

Ce mécanisme débute par une molécule aromatique. Si le précurseur est de structure différente, le mécanisme HACA est précédé d'une étape de formation du premier noyau aromatique à partir de la décomposition de l'hydrocarbure de départ par une séquence de réactions élémentaires (mécanismes en  $C_2$ ,  $C_3$ , en  $C_4$ ).

En terme de cinétique de combustion, la nucléation est caractérisée par le délai d'induction (noté  $\tau_{ind}$ ). Il correspond au laps de temps entre l'instant où le précurseur est porté à haute température et haute pression et le moment où les premières particules de suies sont détectées. Suite à la nucléation, la croissance des suies peut se faire suivant des réactions de surface, ou par coagulation.

---

<sup>31</sup> Frenklach M., Soot Formation in schock tube oxidation of hydrocarbons, *Proceeding of the 20<sup>th</sup> international symposium on combustion, The combustion institute, 1984*, 871-878

## 2. la croissance des suies par réactions de surface :

Dans ce cas, la croissance des suies se fait par addition d'espèces gazeuses (acétylène, polyacétylènes  $C_{2n}H_2$ , et des HAP<sup>32</sup>) sur des sites actifs à la surface des particules solides. Ainsi, la fraction volumique en suies et leur diamètre augmente alors que le nombre de particules reste constant.

Ces additions ne conduisent cependant pas à des rapports H/C correspondant à ceux de la suie, il est nécessaire de prévoir des réactions de déshydrogénation.

D'un point de vue cinétique, ce phénomène est décrit par une constante de vitesse de croissance du pseudo premier ordre que l'on décrit par la loi de vitesse suivante :

$$\frac{df_v}{dt} = k_f (f_{v\infty} - f_v)$$

où  $f_{v\infty}$  est la fraction volumique finale en suie, et  $k_f$  la constante de croissance. Ces paramètres de cinétiques de combustion seront détaillés dans le chapitre III.

## 3. la coagulation<sup>33</sup> :

Elle assure une croissance des particules par collision entre elles, ce qui diminue le nombre de particules émises selon l'équation théorique de Smoluchowski :

$$\frac{dN}{dt} = -k(d)N^2$$

où N est le nombre de particules, et  $k(d)$  est la constante de vitesse de coagulation

## 4. l'agrégation ou agglomération :

Après la croissance des suies, les chaînes de sphérules se forment par condensation entre-elles, par influence électrostatique<sup>34</sup>. Généralement, ce phénomène se produit simultanément avec des réactions d'**oxydation** entre les particules formées et l'air : ces deux phénomènes antagonistes sont donc en compétition avec les mécanismes de croissance des suies.

---

<sup>32</sup> Frenklach M., On surface growth mechanism of soot particles, *Proceeding of the 26<sup>th</sup> international symposium on combustion, The combustion institute, 1996*, 2285-2293

<sup>33</sup> Graham S.C., Homer J.B., Coagulation of molten lead aerosol, *Proceeding of the 11<sup>th</sup> symposium on shock tubes and waves, 1975*

<sup>34</sup> Wersborg B.L., Howard J.B., Williams G.C., Physical mechanism in carbon formation in flames, *Proceeding of the 14<sup>th</sup> international symposium on combustion, The combustion institute, 1973*, 929-940

D'autres mécanismes de formation des suies ont été proposés. Ceux-ci seront simplement cités sans être détaillés :

- **des ions,**

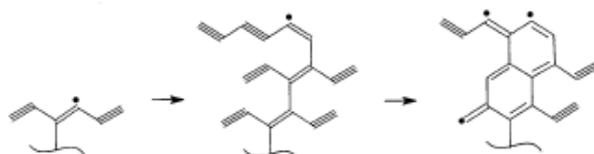
Un mécanisme impliquant des espèces ioniques a été décrit par Calcote<sup>35,36</sup>. La formation de carbone dans des flammes peut être décrite par une série de réactions élémentaires dans laquelle le précurseur des suies est l'ion  $C_3H_3^+$  et les principaux réactifs sont l'acétylène, les composés polyacétyléniques, ou d'autres fragments d'hydrocarbures présents en large excès. L'ion précurseur est produit par une réaction d'ionisation chimique à l'état excité :

$$CH^* + C_2H_2 \rightarrow C_3H_3^+ + e^-$$

Cependant, ce mécanisme n'est généralement pas retenu par la communauté scientifique.

- **des composés aliphatiques,**

Un mécanisme basé sur la croissance de composés polyacétyléniques ( $C_{2n}H_2$ ) a été proposé par Krestinin (Figure 9).



**Figure 9 : Formation d'un complexe de polyène sur un radical de surface, et sa transformation dans une structure plus stable, suivie de la « multiplication » des emplacements radicaux<sup>37</sup>.**

Ce modèle a été testé expérimentalement sur le méthane, l'acétylène, l'éthane et le benzène<sup>38</sup>.

- **la carbonisation de gouttelettes de liquides**

Ce mécanisme est applicable pour des produits lourds<sup>39</sup> qui peuvent carboniser avant de se vaporiser, ce qui n'est pas le cas du gazole dont la température de distillation est inférieure à 350°C.

<sup>35</sup> Calcote H.F., Mechanisms of soot nucleation in flames : A critical review, *Combustion and Flames*, **1981**, 42, 215-242

<sup>36</sup> Calcote H.F., Gill R.J., Comparison of the ionic mechanism of soot formation with a free radical mechanism, *Bockhorn Ed.*, **1994**, 471-484

<sup>37</sup> Krestinin A.V., Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon pyrolysis, *Combustion and Flame*, 121, 3, **2000**, 513-524

<sup>38</sup> Krestinin A.V., Polyene Model of soot formation process, *Proceeding of the 27<sup>th</sup> international symposium on combustion, The combustion institute*, **1998**, 1557-1563

<sup>39</sup> Lahaye J., Prado G., Mechanisme of carbon black formation, *Chemistry and Physics of Carbon*, **1978**, 14, 168-194

### **I.3. Techniques d'analyse de particules**

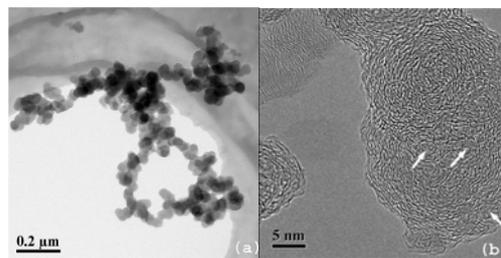
Compte tenu du défi analytique que représente la caractérisation des particules en terme de compréhension des mécanismes de formation des suies et d'évaluation de leur toxicité, de nombreuses techniques ont été décrites pour l'analyse de la structure des suies et des composés présents à leur surface.

#### **I.3.1. Analyse de la structure des particules**

Différentes techniques permettent d'étudier les propriétés physiques des particules (taille cristallinité, porosité, ...):

##### **- Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)**

La morphologie des particules de moteur diesel peut être visualisée sur des clichés de microscopie électronique à transmission (Figure 10)<sup>40</sup>.



**Figure 10 : Observation de particules de moteur diesel ultrafines par MET (a) : basse résolution ; (b) : haute résolution (HRTEM)**

On peut observer sur l'image basse résolution l'enchaînement des sphérules de 30 à 50 nm, et les plans graphitiques parallèles et équidistants de la microstructure de la particule sur l'image HRTEM. On peut également remarquer la présence de plusieurs noyaux coagulés dans la même sphérule, indiqués par des flèches sur le cliché HRTEM.

---

<sup>40</sup> Chen Y., Shah N., Braun A., Huggins F.E., Huffman G.P., Electron Microscopy Investigation of Carbonaceous Particulate Matter Generated by Combustion of Fossil Fuels, *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1644-1651

### - Microspectroscopie par rayons X

Braun et al<sup>41</sup>. ont décrit une méthode de caractérisation des PMD : Microspectroscopie par transmission des rayons X (STMX), basée sur une radiation synchrotron. Elle combine la spectroscopie par absorption des rayons X et la microscopie avec une résolution latérale de moins de 100 nm.

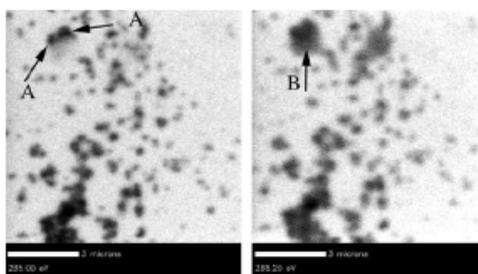


Figure 11 : (a) image STMX (10 nm x 10 nm) de PMD à une énergie photonique de 285 eV;  
(b) Image STMX (10 nm x 10 nm) de PMD à une énergie photonique de 288.2 eV

Selon l'énergie choisie (Figure 11), on augmentera le contraste de l'image des carbones du cœur des suies A (liaisons C=C) ou ceux de la zone diffuse B (liaisons C-H).

Les spectres NEXAFS (Near-edge X-ray Absorption Fine Structure) de la raie d'absorption K du carbone peut être attribuée à des régions spécifiques de la particule (Figure 12), permettant ainsi de distinguer le carbone graphitique de la particule (zone A : cœur de la particule) du carbone des hydrocarbures adsorbés (zone B diffuse).

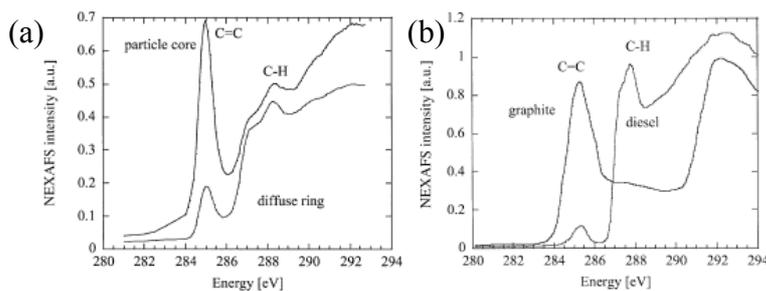


Figure 12 : Spectres NEXAFS du cœur d'une PMD et de sa périphérie d'un graphite (a) et d'un gazole (b)

### - Surface spécifique, Porosité

<sup>41</sup> Braun A., Shah N., Huggins F.E., Huffman G.P., Wirrick S., Jacobsen C., Kelly K., F. Sarofim A., A study of diesel PM with X-ray microspectroscopy, *Fuel*, **2004**, 83, 997–1000

La surface spécifique des PMD peut être évaluée par l'utilisation d'isothermes d'adsorption de type BET (Brunauer-Emmet-Teller) et/ou DR (Dubinin-Radushkevich) par adsorption d'azote à 77 K ou de CO<sub>2</sub> à 273 K.

La surface spécifique des PMD est typiquement de 100 à 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> <sup>42</sup>. Elle correspondrait à la surface spécifique d'une sphère de carbone de 30 nm de diamètre. Ceci suggère que pratiquement toute la surface de chaque particule primaire constituant des agglomérats est disponible pour l'adsorption<sup>43</sup>. La surface des PMD disponible pour l'adsorption de polluants (HAP, ...) est donc probablement fonction de la taille de ces particules primaires (sphérules) plutôt que de la taille des agglomérats qu'elles constituent.

Cependant, la plupart des systèmes de mesure des tailles de particules en ligne est basée sur la taille des agglomérats et non sur celles des particules primaires réellement responsable de l'adsorption de molécules organiques.

#### - **Granulométrie**

La mesure du nombre de particules en fonction de leur taille peut être faite par comptage des particules séparées selon leur mobilité différentielle (Scanning Mobility Particle Analyzer ou SMPS)<sup>44</sup>, par des impacteurs électriques basse pression (ELPI) ou par granulométrie laser.

#### - **Pesée des filtres de prélèvement (Mesure réglementaire)**

D'un point de vue réglementaire (Euro IV), seule la pesée des filtres avant et après la collecte des particules dans les gaz dilués est imposée. La différence de masse permet, en fonction du facteur de dilution du banc d'essai, d'exprimer la masse totale de particules émises par le véhicule en g/km sans distinction de diamètres (PM10, PM2,5)

Cependant, dans le cas des dernières technologies moteurs couplées à des procédés de post-traitement des particules, la différence de masse mesurée est souvent proche de l'incertitude des balances de pesée (à quartz).

---

<sup>42</sup> Jakab, G. J. ; Risby, T. H. ; Hemenway, D. R., "Use of Physical Chemistry and in-Vivo Exposure to Investigate the Toxicity of Formaldehyde to Carbonaceous Particles in the Murine Lung", *Health effect Institute, Research Report N°3, 1992*

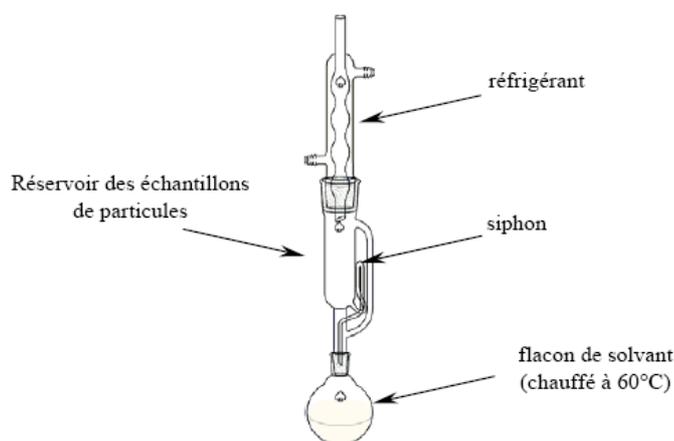
<sup>43</sup> Jakab G.J., Risby T.H., Hemenway D.R., Use of Physical Chemistry and in-Vivo Exposure to Investigate the Toxicity of Formaldehyde to Carbonaceous Particles in the Murine Lung, Health effect Institute, Research Report N°3, **1992**

<sup>44</sup> Virtanen A., Ristimäki J.M., K.M. Vaaraslahti, J. Keskinen, Effect of Engine Load on Diesel Soot Particles, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 2551-2556

### I.3.2. Procédure d'échantillonnage et d'analyse des composés adsorbés

La fraction organique adsorbée sur les particules diesel est généralement mesurée après extraction par un solvant, c'est pour cela que l'on parle de la fraction organique soluble (SOF). Plusieurs techniques d'extraction sont envisageables, comme l'extraction aux ultrasons, assistée par microondes<sup>45</sup>, ou l'ASE (Accelerated Solvent Extraction)<sup>46</sup>.

Cependant, la procédure d'extraction de référence, recommandée par l'Agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) est la méthode d'extraction utilisant l'appareil de Soxhlet (Figure 13) :



**Figure 13 : Schéma du dispositif d'extraction de Soxhlet**

Les filtres chargés de particules sont placés dans un récipient poreux (en cellulose) à l'intérieur d'un réservoir muni d'un siphon. Sous ce réservoir, un ballon qui contient le solvant d'extraction (généralement du dichlorométhane ou un mélange DCM/hexane) est chauffé à température modérée. La vapeur du solvant s'échappe et atteint le réfrigérant. Le solvant recondensé tombe alors goutte à goutte sur le filtre dans le réservoir. Les espèces présentant une affinité avec le solvant utilisé sont solubilisées. Lorsque le remplissage du réservoir atteint le niveau le plus haut du siphon, il se vide dans le ballon. Cette étape constitue un cycle. Pour augmenter le rendement d'extraction, elle peut être renouvelée un certain nombre de fois pendant plusieurs heures. Cycle après cycle, le solvant s'enrichit en composés extractibles.

<sup>45</sup> Torres-Perez MI, Jimenez-Velez BD, Mansilla-Rivera I, Rodriguez-Sierra CJ., Effect of three extraction techniques on submitochondrial particle and Microtox bioassays for airborne particulate matter, *P R Health Sci J.* **2005** ; 24(1) : 35-9.

<sup>46</sup> Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Iamiceli A.L., Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents, *Anal Bioanal Chem.* **2003**, 375 : 589–595

Une fois l'extrait concentré par évaporation du solvant, la solution est analysée par GC/MS (voir Chapitre 2). Une phase de fractionnement sur cartouches permet de séparer les alcanes linéaires des aromatiques.

## **Bilan**

Chaque particule émise par un moteur est en soi un système complexe. Le renforcement des normes tend à en limiter les émissions. De nombreuses études ont été lancées pour mieux comprendre les mécanismes de combustion des moteurs diesel et développer de nouvelles technologies « propres ». En ce sens, différents programmes européens ont été créés pour mieux comprendre les effets du type de véhicule et de la composition du carburant sur ces émissions<sup>47</sup>. Au sein du moteur, une meilleure homogénéisation du mélange carburant/comburant diminue la quantité de particules émises en jouant sur la forme géométrique de la chambre de combustion et en augmentant la pression à l'injection, comme dans le cas des moteurs à injection directe (injection à rampe commune)<sup>48</sup>. A l'échappement, la catalyse d'oxydation permet une diminution d'environ 25 % des espèces organiques constituant les particules<sup>49</sup>. Cette technologie post-combustion étant sensible aux composés soufrés, les catalyseurs n'équipent les véhicules diesel que depuis 1996, c'est à dire au moment où les carburants ont commencé à être fortement désulfurés. Il est possible également de retenir les particules dans un filtre à captation. Leur structure interne permet de favoriser le contact avec les particules. Différents types de filtres, plus ou moins efficaces existent et se différencient par leur composition ou/et leur structure<sup>50</sup>. Nous détaillerons, dans le chapitre III.2.4., le principe de fonctionnement du FAP équipant les véhicules du groupe PSA.

Ces différentes avancées ont permis une diminution de la quantité de particules émises mais aussi une diminution générale de la taille des particules émises. Ainsi, la masse de particules recueillies à l'échappement lors d'un essai moteur en vue d'une analyse devient de

---

<sup>47</sup> EPEFE Report, Executive Summary, (1996) and Worldwide Fuel Charter (January 2000)

<sup>48</sup> Ueki, S. ; Miura A., "Effect of difference of high pressure fuel injection systems on exhaust emissions from HDDI diesel engine", *JSAE Review* 1999; 20, 555-561

<sup>49</sup> Mogi, H. ; Hosoya, M. ; Shimoda M., The Reduction of Diesel Engine Particulate Emissions Using an Oxydation Catalyst – The Effect of High Oxidation Catalyst and Ultra-Low-Sulfur Fuel on Reduction of Diesel Engine Emission, *JSAE Review*, 1996; 17 83-99

<sup>50</sup> Guibet, J.-C., Carburants et Moteurs – Technologies, Energie, Environnement, *Publication de l'Institut Français du Pétrole, 2d. Technip.*, 1997.

plus en plus faible jusqu'à atteindre les limites de mesurable dans certains cas. Compte tenu d'une part de la toxicité des particules et des composés adsorbés à leur surface, et, d'autre part, du besoin de comprendre les phénomènes de combustion dans un moteur et de la croissance des particules, il apparaît nécessaire de développer des techniques analytiques de pointe dans ce domaine.

Nous verrons dans le chapitre 2 en quoi la spectrométrie de masse est un outil précieux notamment pour l'analyse des hydrocarbures adsorbés à la surface des particules issues de la combustion.

## Chapitre II : La spectrométrie de masse : une technique de choix pour l'analyse des hydrocarbures

Depuis que certains hydrocarbures, et notamment les HAP, ont été reconnus comme mutagènes et/ou cancérigènes, ils ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine de la chimie analytique afin de les caractériser avec un maximum de sélectivité et de sensibilité.

Souvent précédées d'une étape de séparation par chromatographie, de nombreuses techniques de détection ont été décrites dans la littérature. La chromatographie en phase liquide (HPLC) est souvent couplée à la détection par absorption UV ou par fluorescence<sup>51</sup>. La chromatographie gazeuse (GC) couplée à la détection par ionisation de flamme (FID) est souvent reportée. Certains auteurs ont également décrit des couplages permettant l'analyse simultanée par GC/MS et GC/FTIR<sup>52</sup>, l'analyse par infrarouge permettant alors l'identification spécifique d'isomères.

Cependant, parmi toutes les méthodes décrites, il est indéniable que la spectrométrie de masse par analyse directe de solides, ou couplée aux différentes techniques chromatographiques, reste l'une des techniques les plus employées compte tenu de son extrême sensibilité<sup>53</sup>, de sa grande sélectivité, et de sa capacité à fournir une information structurale par le spectre de fragmentation des ions formés.

Après avoir rappelé quelques notions générales, nous passerons successivement en revue les techniques séparatives associées à la spectrométrie de masse, puis les analyseurs d'ions et enfin les différents modes d'ionisation utilisés au cours de cette étude, une grande part étant consacrée à l'ionisation laser.

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de caractériser un composé par la mesure du rapport entre la masse ( $m$ ) et le nombre de charges ( $z$ ) portées par les ions formés à partir des molécules présentes dans l'échantillon. Dans certaines conditions, il est possible de quantifier une substance par l'intensité du signal mesuré. Enfin, le

---

<sup>51</sup> Dridi S., Driss M. R., Sabbah S., Bouguerra M. L., *J. liq. chromatogr. relat. technol.*, 21, 4, **1998**, 475-489

<sup>52</sup> Smyrl, N.R.; Hembree, D.M.<sup>1</sup>; Davis, W.E.; Williams, D.M.; Vance, J.C., *Applied Spectroscopy*, 46, 2, **1992**, 277-282

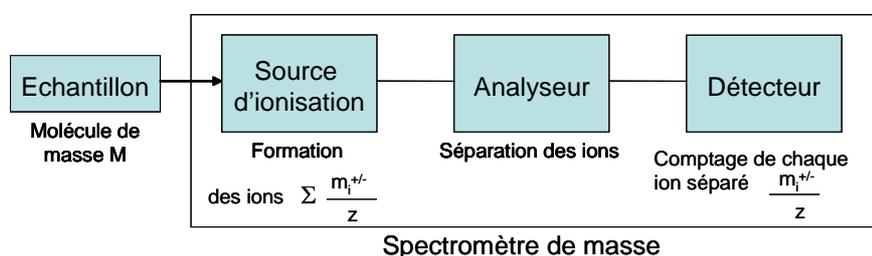
<sup>53</sup> Linda D. Gratz, Susan T. Bagley, David G. Leddy, John H. Johnson, Chung Chiu, Peter Stommel, *Journal of Hazardous Materials*, 74, **2000**, 37-46

Le spectromètre de masse permet d'étudier la chimie des ions en phase gazeuse sous ses divers aspects (cinétiques, énergétiques et mécanistiques). C'est un outil d'investigation puissant puisqu'il peut s'appliquer à toutes les catégories d'échantillons : minéraux, organiques, bio-organiques, quel que soit leur état physique : gazeux, liquide ou solide. Cette technique apporte des informations à partir d'une quantité infime d'échantillon (nano/picogramme). Elle est donc particulièrement bien adaptée à la détection de molécules ou d'éléments à l'état de traces.

Selon le type d'appareil utilisé, le spectromètre peut fournir une information sur la composition élémentaire de l'échantillon. Des informations sur la structure moléculaire peuvent aussi être déduites d'un spectre de masse de fragmentation des ions obtenu après dissociation spontanée ou induite par collision. Cette fragmentation se produit soit dans la source d'ionisation soit pendant le trajet des ions dans l'appareil. Enfin, un spectromètre de masse peut être utilisé comme un détecteur de très haute sélectivité en aval d'une technique séparative en phase gazeuse ou en phase liquide. Après avoir rappelé quelques notions générales, nous passerons successivement en revue les techniques séparatives associées à la spectrométrie de masse, puis les analyseurs d'ions et enfin les différents modes d'ionisation utilisés au cours de cette étude.

## II.1. Quelques rappels généraux

Le fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, en phase gazeuse, à partir de l'échantillon.



**Figure 14 : Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse**

Lorsqu'un échantillon est introduit dans un spectromètre de masse (Figure ), il est éventuellement vaporisé, avant d'être transformé en ions de masses distinctes. L'analyseur permet ensuite de trier cet ensemble d'ions, de mesurer leurs masses, de déterminer leurs

abondances et, éventuellement, de les fragmenter pour produire d'autres ions de plus faible masse.

- **Grandeurs**

Les deux caractéristiques essentielles d'un ion sont sa masse et sa charge. Le spectre de masse est le relevé graphique des abondances des rapports  $m/z$  des différents ions.

- La **masse d'un ion** peut s'exprimer en masse exacte et en masse nominale. La masse exacte d'un ion s'exprime en unité de masse atomique, notée  $u$  ou  $u_{ma}$ , et dont la valeur ( $1,66054 \cdot 10^{-27}$  kg) est par définition égale à  $1/12$  de la masse de l'isotope  $^{12}\text{C}$  du carbone. Cette unité est également dénommée dalton (symbole Da) bien que cette dénomination n'ait pas été adoptée par l'IUPAC. La masse nominale est égale à la somme des masses unitaires des atomes constituant la molécule ou l'ion.

- La **charge** s'exprimera toujours en fonction de la charge élémentaire  $e$  ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C) sous la forme  $\text{charge} = z \cdot e$  où  $z$  est un nombre entier. Le tri des ions est effectué en fonction du rapport masse sur charge,  $m/z \cdot e$ .

- **Ionisation**

Il existe un large éventail de méthodes qui permettent d'ioniser des échantillons. Le choix de la technique à utiliser dépend de la nature de l'échantillon (minéral, organique ou bio-organique), de leur état physique (gazeux, liquide ou solide). Selon l'information recherchée (ion moléculaire, pseudo-moléculaire, fragmentation plus ou moins intense), on utilisera une méthode plus ou moins douces. Les différentes techniques d'ionisation disponibles au LSMCL seront détaillées ultérieurement.

- **Analyse**

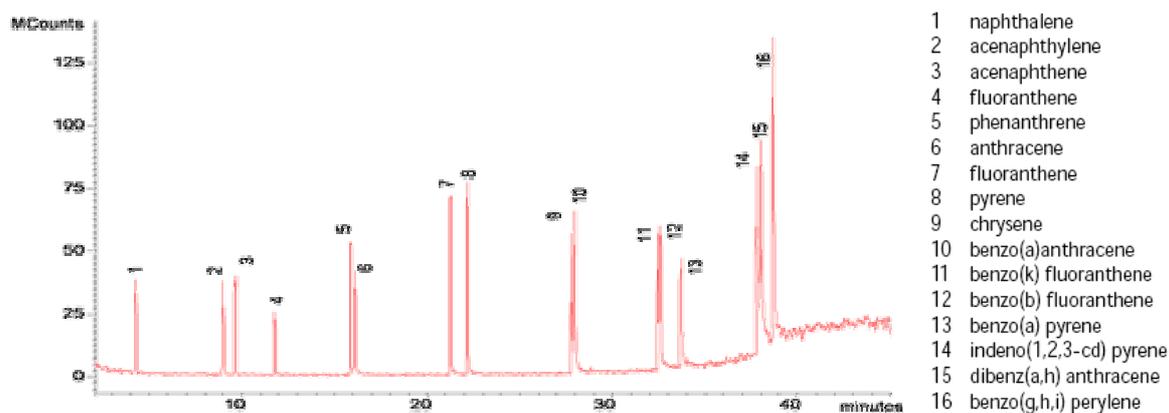
L'analyse des ions, c'est-à-dire leur séparation en fonction de leur rapport  $m/z$ , est réalisée grâce à l'action, d'un champ magnétique, ou électrique, ou d'une combinaison des deux, chacun de ces champs pouvant être fixe ou variable. Il existe de nombreux types d'analyseurs de performances (et de prix) très variables. La combinaison ou non de plusieurs

analyseurs permet non seulement d'analyser les ions formés lors du processus initial d'ionisation mais également, et surtout, ceux qui proviennent de dissociations spontanées ou induites par collision d'espèces évoluant entre la source et le détecteur. Les différents analyseurs utilisés au LSMCL seront décrits ultérieurement (Paragraphe II.A.4.).

## II.2. Les techniques séparatives associées à la spectrométrie de masse

### II.3.1. Couplage à la Chromatographie en phase gazeuse

Le spectromètre de masse est souvent couplé à un chromatographe en phase gazeuse afin d'identifier et de quantifier les constituants d'un mélange de molécules volatiles et de polarité faible. Après une injection à chaud (volatilisation des composés du mélange), la séparation se fait par modification du coefficient de partage entre la phase stationnaire (colonne) et la phase mobile (gaz vecteur) par l'application d'une rampe de température sur le four. Ce couplage permet l'analyse de composés thermiquement stables de masse moléculaire inférieure à environ 800 u. Le couplage GC/MS est largement utilisé dans l'analyse des composés pétroliers et notamment les HAP.



**Figure 15 : Analyse d'HAP par GC/MS d'une solution étalon de 16 HAP standard à 1 ng/ $\mu$ l**

Dans le cas de l'exemple précédent (Figure 15), la séparation obtenue en 45 minutes (Rampe de 100 à 300 °C, à 5°C/min) sur une colonne capillaire (Varian Factor Four VF-5MS, 30m x 0,25 mm, épaisseur de film = 0,25  $\mu$ m) permet le dosage des 16 HAP standard définis comme prioritaires par l'EPA. La limite de détection des HAP est de l'ordre du pg injecté.

La séparation de certains isomères comme le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène est souvent considéré comme un critère de qualité pour un type de colonne donné.

### II.3.2. Couplage à la Chromatographie en phase liquide

Dans le cadre de l'analyse de composés polaires ou thermosensibles, le spectromètre de masse peut être couplé à un chromatographe en phase liquide. La séparation se fait alors par modification de la polarité de la phase mobile (gradient de solvants). Ce couplage permet l'analyse de composés de masse élevée grâce à une interface de type électrospray (ESI) qui permet d'obtenir des ions multichargés. Le couplage LC/MS est donc largement utilisé dans l'analyse des composés d'intérêt biologiques. La séparation d'HAP par chromatographie en phase liquide est possible mais le rendement d'ionisation par Electrospray (ESI) est très faible. L'analyse par LC/MS ne donne pas de résultat satisfaisant par rapport aux techniques optiques (UV, ou fluorescence) en terme de sensibilité mais permet de s'affranchir de nombreux problèmes d'interférences. Pour l'étude de composés apolaires par LC/MS, on préférera des interfaces de type APPI<sup>54</sup> ou APCI<sup>55</sup> (voir chapitre II). Les limites de détection des HAP en APPI sont de l'ordre de quelques dizaines de pg injectés en phase normale et quelques centaines de pg injectés en phase inverse.

## II.3. Les analyseurs

Il existe une grande variété d'analyseurs en spectrométrie de masse. Ils reposent tous sur l'utilisation soit d'un champ magnétique (secteurs magnétiques, résonance cyclotronique des ions), soit un champ électrique (temps de vol, filtres de masse quadripolaires, pièges à ions) ou des combinaisons des deux. Différentes grandeurs sont utilisées pour caractériser les performances d'un analyseur :

#### - **La résolution :**

Cette grandeur représente le pouvoir séparateur de l'analyseur, c'est-à-dire sa capacité à séparer deux rapports  $m/z$  voisins. Elle est définie par le rapport  $R = m/\Delta m$ , où  $\Delta m$  désigne la plus petite différence de masse pour laquelle il est encore possible de « séparer » le pic  $m$  du pic  $m + \Delta m$  (Figure 16).

---

<sup>54</sup> Atmospheric Pressure Photo Ionization

<sup>55</sup> Atmospheric Pressure Chemical Ionization

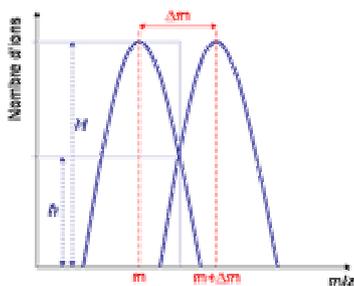


Figure 16 : Représentation graphique de la mesure de résolution entre deux pics séparés par une vallée

La valeur de  $m/\Delta m$  dépend du degré de séparation de deux pics considérés comme résolus (% de vallée =  $h/H$ ). La valeur communément admise est de 10% pour les analyseurs à secteurs et de 50% pour les analyseurs à temps de vol et les spectromètres à résonance cyclotronique des ions.

- **La précision sur la mesure de la masse :**

Cette grandeur est le rapport  $\Delta m_e/m$  où  $\Delta m_e$  est l'erreur sur la mesure de la masse de l'ion de masse  $m$ . Cette précision est exprimée en ppm. Si cette précision est suffisante (de l'ordre du ppm), on peut atteindre la composition élémentaire de l'ion considéré.

L'importance cumulée de la mesure de masse exacte et de la haute résolution peut être illustrée par l'exemple des HAP soufrés et alkylés. Le tableau 2 présente les résolutions nécessaires pour séparer des ions de masses très proches.

Composé	Formule	m/z	R nécessaire
Tetraméthylnaphtalène	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	184,1247	2035
Dibenzothiophène	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,0343	
Benzo[ghi]fluoranthène	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226,0777	62778
Triméthyl dibenzothiophène	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> S	226,0813	
Méthylbenzo[ghi]fluoranthène	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	240,0939	71132
Tetraméthyl dibenzothiophène	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S	240,0973	
tetraméthylchrysène	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub>	284,1565	3137
Benzo(b)phenantrothiophène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> S	284,0660	

Tableau 1 : Résolutions nécessaires pour la caractérisation de HAP soufrés et alkylés

Dans certains cas ( $R < 10\ 000$ ), la résolution d'un spectromètre de masse à temps de vol (TOFMS) est suffisante pour mesurer deux pics distincts. Dans les autres cas ( $R > 60\ 000$ ), seule la résolution d'un appareil à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FT-ICRMS), d'un spectromètre à secteurs, ou d'un Orbitrap permet l'identification formelle d'un composé à partir de son pic moléculaire. D'autres critères d'évaluation des performances d'un analyseur peuvent être cités comme la gamme de masse accessible par l'analyseur, la précision sur la mesure des abondances isotopiques, la sensibilité, le domaine de linéarité dynamique, la vitesse de balayage d'une certaine gamme de masses. Ces diverses performances sont bien entendu différentes d'un analyseur à l'autre. Si elles peuvent guider le choix, il faut leur ajouter d'autres critères : compatibilité avec le mode d'ionisation, facilité d'utilisation, convivialité du logiciel de pilotage, dimensions, prix.

Nous allons décrire les différents analyseurs utilisés lors de cette étude : l'analyseur quadripolaire (Varian 1200MS), le piège ionique (Varian Saturn 2000), l'analyseur à temps de vol (Bruker Reflex IV), et les analyseurs à résonance cyclotronique de ions et transformée de Fourier à source d'ionisation interne (Microsonde 3,4 Teslas), et à source externe (IonSpec Explorer FTMS 9,4 Teslas).

#### II.4.1. Analyseurs quadripolaires (QMS)

Le principe de fonctionnement du filtre quadripolaire a été décrit en 1953 par Paul et Steinwedel<sup>56</sup> qui ont présenté son utilisation comme spectromètre de masse quelques années plus tard<sup>57</sup>.

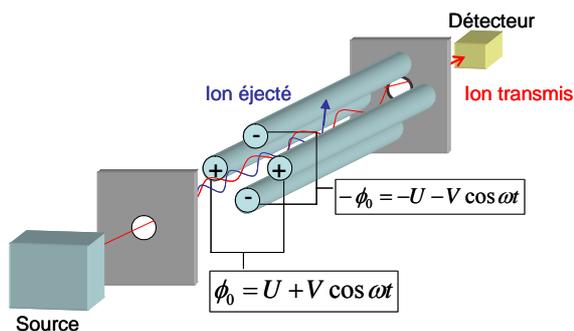
##### - *Principe*

Le filtre de masse quadripolaire (Figure 17) est constitué de quatre barres parallèles, idéalement de section hyperbolique, entre lesquelles on applique un potentiel continu  $U$  et un potentiel alternatif radiofréquence :  $V \cos \omega t$ .

---

<sup>56</sup> W. Paul, H. S. Steinwedel, *Z. Naturforsch.*, **8a**, 448, (1953)

<sup>57</sup> W. Paul, H. P. Reinhard, U. von Zahn, *Z. Phys.*, **152**, 143 (1958)



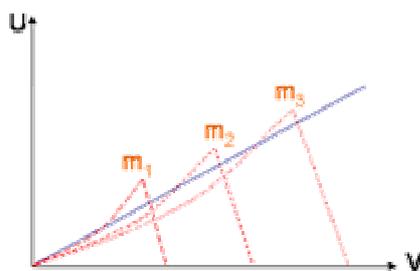
**Figure 17 : Principe du filtre de masse quadripolaire**

Selon les valeurs de  $m$ ,  $U$  et  $V$ , certains ions peuvent avoir une trajectoire oscillante leur permettant de passer entre les barres du filtre et d'arriver au détecteur, les autres sont éjectés. Les conditions de stabilité des trajectoires, déduites des solutions des équations de Mathieu sont imposées par les valeurs des paramètres  $a$  et  $q$  dans le plan  $xOy$  où

$$a_x = -a_y = 8zeU/(mr_0^2 \omega^2)$$

$$q_x = -q_y = 4zeV/(mr_0^2 \omega^2)$$

$r_0$  est le rayon du cercle inscrit entre les 4 barres du quadripôle, et  $\omega$  est la fréquence angulaire telle que  $\omega = 2\pi f$  avec  $f$  : fréquence de la tension alternative. L'ensemble de ces solutions est souvent représenté sous la forme d'un « diagramme de stabilité » donnant  $a$  en fonction de  $q$  ou plus simplement  $U$  en fonction de  $V$  (Figure 18).



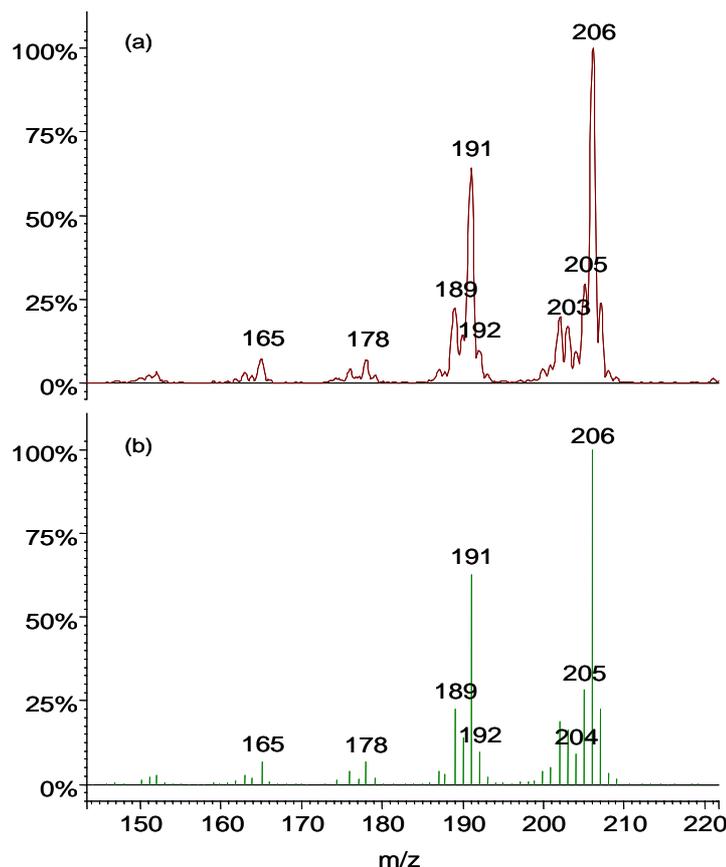
**Figure 18 : Diagramme de stabilité d'un quadripôle**

La pente de la droite de fonctionnement conditionne la résolution de l'appareil : une forte pente entraîne une résolution élevée mais une faible sensibilité. Une pente faible entraîne une faible résolution mais une sensibilité élevée. De façon générale, la pente est définie pour obtenir une résolution unitaire (permettant de séparer  $[M]^+$  et  $[M+1]^+$ ).

- **Performances**

Le pouvoir de séparation maximal d'un filtre quadripolaire est à présent de 2 000 à 2 500. Dans le cas d'un couplage GC/MS, la résolution est faible, afin d'obtenir une sensibilité maximale.

La Figure 19 présente le spectre de masse obtenu par un filtre quadripolaire lors de l'analyse GC/MS du diméthylantracène en impact électronique à 70 eV (Varian 1200 MS).



**Figure 19 : Spectre du diméthylantracène (5ng injectés) obtenu par un filtre quadripolaire (Varian 1200MS) a : mode profile ; b : mode centroïde**

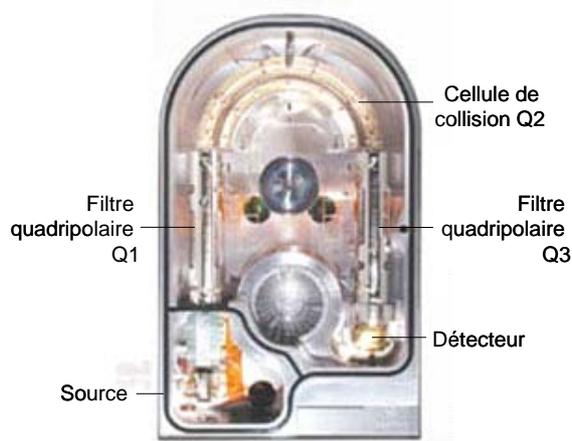
Dans le cas d'un couplage avec une technique séparative, les spectres obtenus (a : mode profile) sont généralement présentés sous forme de spectres en bâtons (b : mode centroïde) afin d'être comparés à des banques de données conçues à partir d'appareils aux performances différentes.

Le filtre de masse quadripolaire est certainement le spectromètre de masse le plus largement utilisé dans le monde et, ce, depuis plus de trente ans. Il continue à être très utilisé, particulièrement en couplage avec une technique séparative ou comme composant d'un

spectromètre tandem. Ce succès est dû à sa facilité de mise en oeuvre, sa simplicité de construction, son faible encombrement et surtout son faible coût.

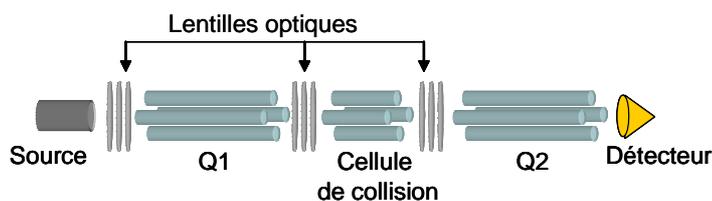
- *Appareils à triple quadripôle*

Une partie des analyses GC/MS mise en oeuvre dans cette étude a été réalisée à l'aide d'un chromatographe Varian CP-3800 couplé à un triple quadripôle Varian 1200MS (Figure 20).



**Figure 20 : Varian 1200MS**

Cette association de deux filtres de masse quadripolaires séparés par un quadripôle de collision conduit, très simplement, à un spectromètre de masse tandem. Les appareils bâtis sur ce principe comportent un quadripôle supplémentaire occupant une position centrale et fonctionnant en mode radiofréquence (Figure 21).



**Figure 21 : Appareil quadripolaire tandem**

Le quadripôle central, parfois remplacé par un hexapôle ou un octopôle, joue le rôle d'espace de confinement, où l'on peut introduire un gaz de collision (Ar, Xe, Kr...).

Les appareils à triple quadripôle sont les spectromètres de masse tandem les plus répandus en raison de leur simplicité technologique et de leur prix.

- **Dispositifs de guides d'ions à champs quadripolaires ( $q_{rf}$ )**

Les champs quadripolaires n'ont pas pour seule application le filtre de masse, ils sont également utilisés comme guides d'ions. Dans ce cas, on se place dans le cas d'une pente nulle, tous les ions sont alors transmis simultanément. Ces propriétés de guidage d'ions sont par exemple mises en œuvre entre la source ionique et la cellule d'analyse du FTMS Ionspec Explorer.

II.4.2. Pièges à ions (ITMS)

Tout comme le filtre quadripolaire, le fonctionnement d'un piège à ions (ou Ion Trap) est également basé sur l'action d'un champ électrique radiofréquence sur les ions provenant de l'échantillon. Ce développement du filtre quadripolaire est dû lui aussi à Paul et Steinweder<sup>58</sup>.

- **Principe**

Un piège à ions de type « piège de Paul » est constitué d'une électrode annulaire et de deux électrodes « couvercles » de sections hyperboliques (Figure 22).

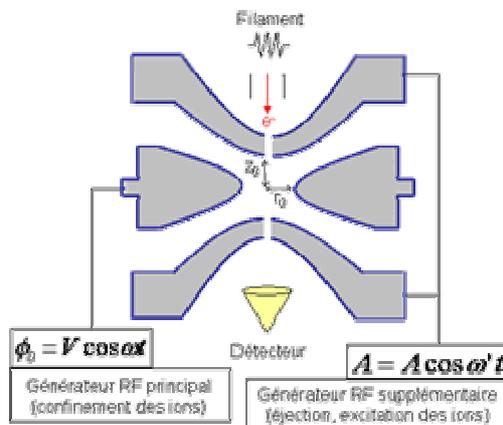


Figure 22 : Piège à ions de type « piège de Paul »

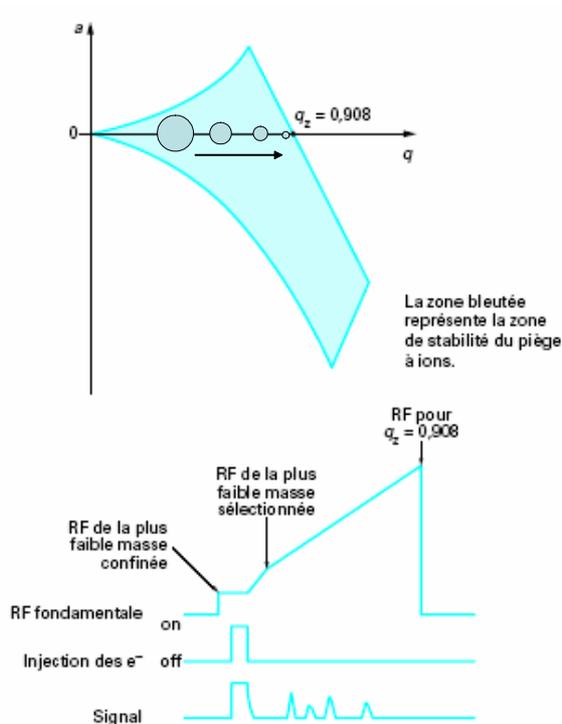
Ses caractéristiques physiques sont définies par les tensions appliquées ( $U, V \cos \omega t$ ) sur les électrodes, la fréquence de la tension alternative  $V \cos \omega t$  et les dimensions  $r_0$  et  $z_0$  définissant le volume interne du piège.

Si on applique un potentiel ( $U - V \cos \omega t$ ) sur l'électrode annulaire, le potentiel électrique  $\Phi$  en un point de coordonnées  $r$  et  $z$  à l'intérieur du piège est donné par :

<sup>58</sup> W. Paul, H. S. Steinwedel, US Patent, N°2939952, (1960)

$$\Phi = (U - V \cos \omega t)(r^2 - 2z^2)/(r_0^2 + 2z_0^2)$$

Le mouvement des ions est une figure assez complexe (courbe de Lissajous) qui sera contenue dans le piège pour certaines combinaisons de valeurs des deux paramètres  $a$  et  $q$  comme dans le cas de l'analyseur quadripolaire. La représentation graphique de ce domaine<sup>59</sup>, le diagramme de stabilité, est portée sur la figure 23.



**Figure 23 : Diagramme de stabilité d'un piège à ions et valeurs de potentiels appliquées pour le balayage de la radiofréquence**

Plusieurs modes de fonctionnement sont possibles. Le plus simple consiste à confiner des ions dans une certaine gamme de masse puis à les éjecter sélectivement en direction d'un détecteur situé à la sortie d'un orifice ménagé dans l'une des électrodes couvercles. Dans ce mode de fonctionnement, il n'est pas nécessaire d'appliquer une composante continue  $U$  au potentiel de l'électrode annulaire, seule la composante alternative  $V \cos \omega t$  est utilisée (c'est cette solution qui a été adoptée par l'ensemble des constructeurs industriels). Le diagramme de stabilité est alors fortement simplifié puisqu'il n'est plus constitué que d'une portion de l'axe  $q$  situé entre  $q = 0$  et  $q = 0,908$ . Ceci signifie que l'on confine des ions dont la plus faible masse  $m_i$  est donnée par :

$$m_i = 8zeV / [0,908 \omega^2 (r_0^2 + z_0^2)]$$

<sup>59</sup> Bouchoux G., Sablier M., Spectrométrie de masse, Principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur*, P2-645

Le spectre de masse de cet ensemble d'ions est obtenu en augmentant progressivement la tension  $V$  de manière à éjecter progressivement les ions du domaine de stabilité en fonction croissante de leurs masses.

- *Performances*

La gamme de masse accessible se déduit de l'équation donnant  $m_i$ . Elle est en fait limitée par la tension maximale  $V$  appliquée sur l'électrode annulaire (par exemple, avec 7 340 V appliquée sur cette électrode, on piège les ions jusqu'à un rapport  $m/z$  de 650 u). Les performances en terme de résolution, précision en masse et gamme dynamique sont fortement influencées par le nombre d'ions piégés (effets de charges d'espace). Des améliorations peuvent être obtenues en contrôlant le nombre d'ions. Les meilleures performances d'un piège ionique sont par conséquent obtenues quand le nombre d'ions stockés est réduit.

Le piège à ions possède des avantages indéniables en termes de coût et d'encombrement. Son couplage aisé avec un chromatographe et ses performances en mode MS/MS en font un dispositif très répandu. Une partie des analyses GCMS mises en œuvre dans cette étude a été réalisée à l'aide d'un chromatographe Varian CP-3800 couplé à un piège ionique Varian Saturn 2000.

#### II.4.3. Analyseur à Temps de vol (TOFMS)

Cet analyseur est celui qui a été le plus largement utilisé lors de cette étude. C'est Dempster<sup>60</sup> (1918) qui, en premier, a introduit l'usage d'une différence de potentiel ( $V_0$ ) à la sortie d'une source d'ions. Cette tension confère une énergie cinétique au faisceau d'ion. Les premiers spectromètres de masse à temps de vol, basés sur ce principe, ont été décrits dans les années 1950. Il a connu ces dernières années un essor considérable grâce d'une part à des améliorations électroniques notables, et à l'émergence de la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI). De ce fait, la spectrométrie de masse à temps de vol est devenue l'une des techniques les plus utilisées en analyses de composés bio-organiques.

- *Principe*

Des ions de masse  $m$  et de charge  $ze$  sont accélérés par une différence de potentiel  $V$ . Ils acquièrent une énergie cinétique donnée par :

---

<sup>60</sup> A. J. Dempster, Phys. Rev., **11**, 316 (1918)

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

Ils possèdent alors une vitesse égale à :

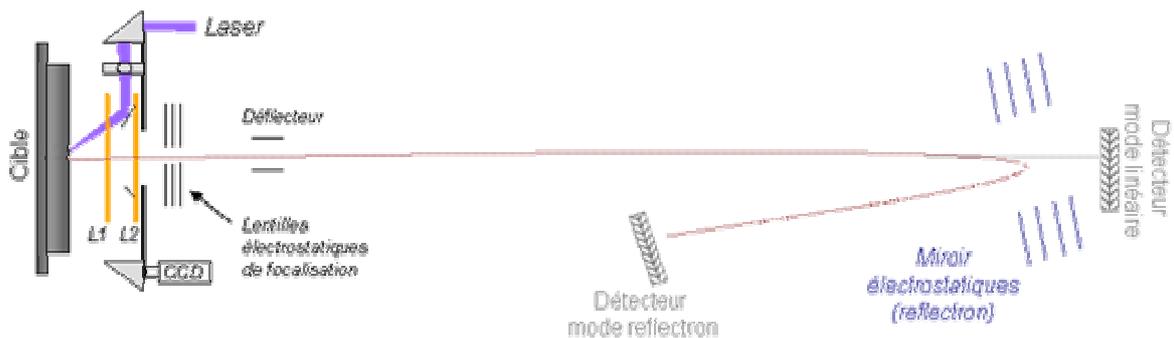
$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}}$$

À cette vitesse, le temps qu'ils mettront à parcourir une longueur L sera donné par :

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} = K\sqrt{m/z}$$

Après accélération, les ions parcourent la zone libre de champ en un « temps de vol » proportionnel à leur rapport m/z.

Les ions les plus légers sont détectés les premiers, les ions plus lourds parviennent au détecteur après un temps de vol plus long. Un schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol est présenté sur la figure 24.



**Figure 24 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse à temps de vol**

Pour être séparés selon leur temps de vol, les ions doivent être introduits dans l'analyseur par paquets de faible largeur spatiale et temporelle. Cela peut être réalisé soit en créant les ions de façon continue et en pulsant leur injection vers le tube de vol, soit en utilisant des techniques d'ionisation pulsée.

Le pouvoir de résolution d'un TOFMS est théoriquement donné par  $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}$

En pratique, la résolution est essentiellement limitée par le fait que des ions de même rapport masse/charge peuvent ne pas atteindre le détecteur au même instant. Ceci peut avoir trois origines :

**a) la durée de l'impulsion de la source d'ions :**

Si les ions sont produits durant un délai  $\Delta t$  trop important, le pic de masse correspondant sera évidemment élargi (Figure 25). Les ions formés par les derniers photons émis à la fin de l'impulsion laser atteindront le détecteur avec un retard équivalent à  $\Delta t$  par rapport à ceux formés en début d'impulsion.

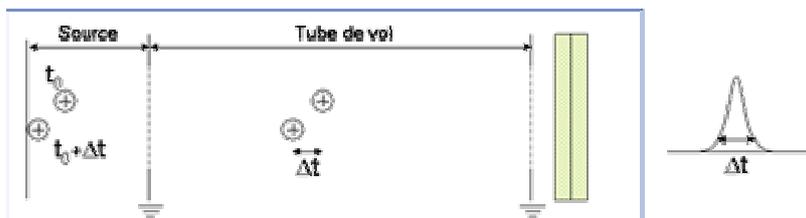


Figure 25 : Influence de la durée d'impulsion laser sur l'élargissement des pics

Pour remédier à cette difficulté, on utilise des impulsions d'ionisation de très courte durée (impulsion laser de l'ordre de la nano-, pico-, ou femtoseconde).

**b) l'épaisseur de la zone où s'effectue l'ionisation :**

La distribution spatiale des ions au moment de leur formation se traduit par une dispersion en énergie cinétique puisqu'ils ne subissent pas les effets de la tension d'accélération sur la même distance.

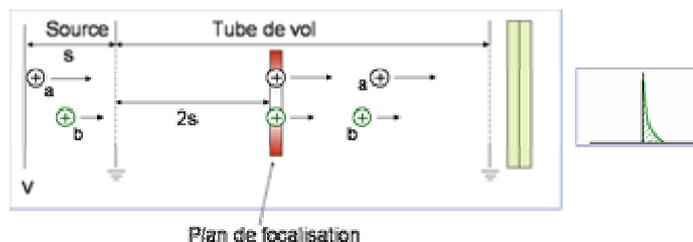


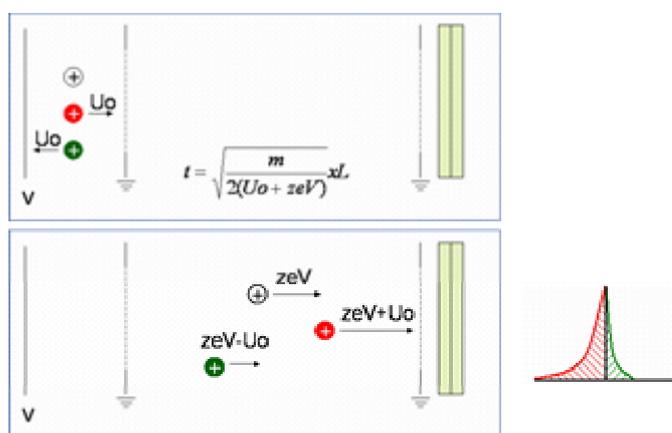
Figure 26 : Influence de la distribution spatiale sur l'élargissement des pics

La figure 26 illustre cette situation pour deux ions « a » et « b » de même masse : L'ion « a » subit le champ d'accélération sur une distance correspondant à la distance totale notée  $s$  parcourue dans la source. L'ion « b » quant à lui est accéléré sur une distance  $s/2$ . Il possède une énergie cinétique plus faible que l'ion « a » puisqu'il est formé plus près de la grille de sortie de la région d'accélération. Il arrivera donc plus tard sur le détecteur. Il existe un point sur le trajet de vol des ions où l'ion « a » va rattraper son retard sur l'ion « b ». Les ions sont

alors dans le même plan de focalisation. En jouant sur les paramètres d'extraction des ions, on pourra déplacer ce plan pour améliorer la résolution spectrale.

*c) la distribution initiale en énergie cinétique :*

Lorsque les ions sont formés en phase gazeuse ou par désorption, ils possèdent une distribution en énergie cinétique qui s'ajoutera à l'énergie cinétique communiquée par la tension d'accélération. Comme les directions initiales des vecteurs vitesse sont aléatoires, cela se traduit, après accélération, par une distribution en énergie cinétique autour d'une valeur moyenne et, par conséquent, par un élargissement du pic correspondant (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** 27).



**Figure 27 : Influence de la dispersion d'énergie cinétique sur la perte de résolution**

Différentes améliorations techniques ont été apportées pour diminuer les effets de ces dispersions énergétiques (extraction en deux étapes, extraction retardée, réflecteur électrostatique, injection orthogonale...). Nous détaillerons ici celles dont dispose le spectromètre à temps de vol Bruker Reflex IV (Bruker-Daltonics, Brême, Allemagne) utilisé lors de cette étude.

**- Réflecteur électrostatique**

Une autre manière de compenser les effets d'une distribution en énergie cinétique des ions analysés consiste à placer un réflecteur, ou « miroir », électrostatique (réflectron) à la sortie du tube de vol. Ce dispositif est constitué d'un ensemble d'électrodes annulaires portées à des

potentiels croissants et qui définissent un champ électrique qui s'oppose à la pénétration des ions et les renvoie vers le détecteur (Figure 28).

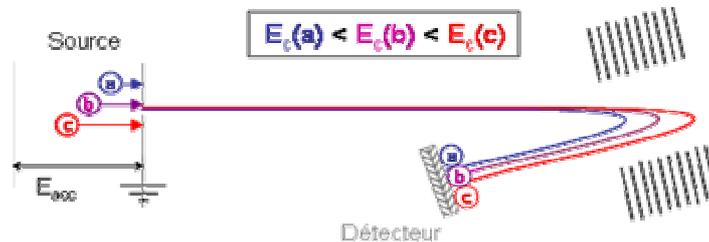


Figure 28 : Principe de la refocalisation des énergies cinétiques des ions de même  $m/z$  par le réflectron en LDI-TOFMS

Schématiquement, les ions de plus forte énergie cinétique pénétreront plus profondément dans le miroir et parcourront par conséquent un trajet plus long que les ions les moins énergétiques, d'où un phénomène de focalisation illustré sur la figure 29 par l'analyse du diméthylantracène en mode linéaire et réflectron (délai d'extraction = 600 ns).

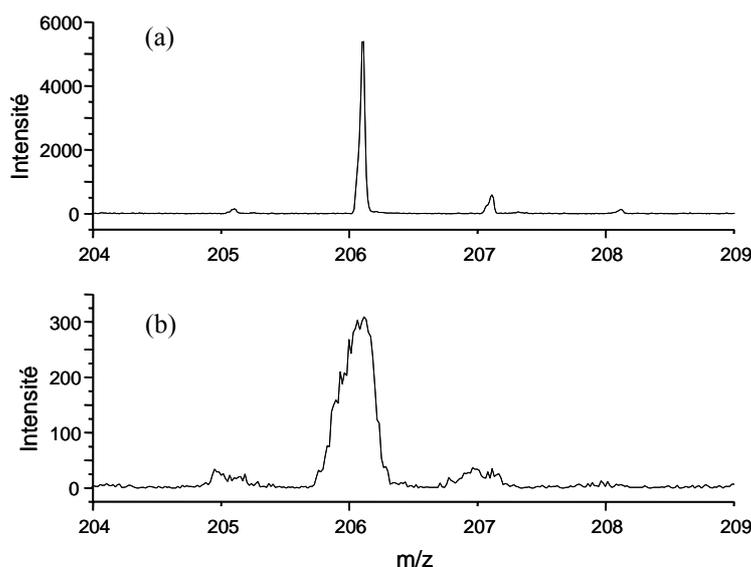


Figure 29 : spectres LDI-TOFMS du diméthylantracène (a) en mode réflectron et (b) en mode linéaire

En ajustant correctement la tension du réflectron, il est possible de conduire, pour une masse déterminée, les ions les plus rapides et les ions les plus lents simultanément sur le détecteur. La plupart des spectromètres à temps de vol actuels sont équipés d'un réflectron à 1 ou 2 étages.

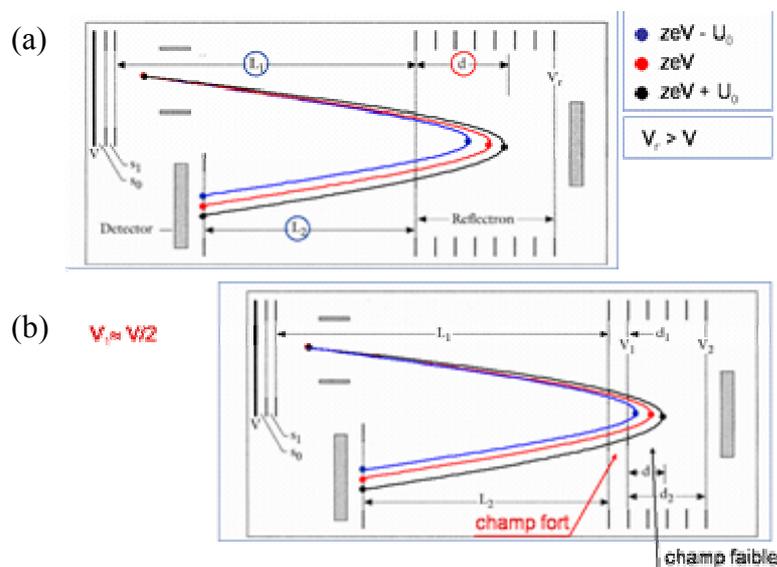


Figure 30 : (a) réflecteur à 1 étage ; (b) réflecteur à 2 étages

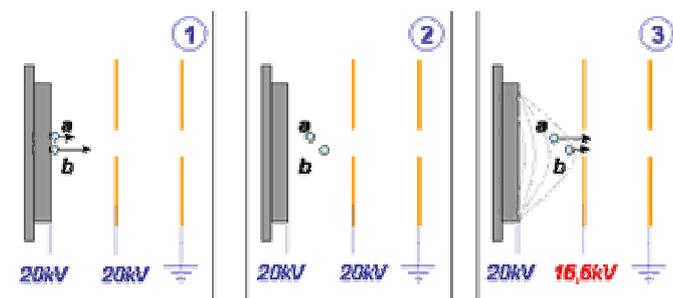
La figure 30 présente la différence entre les configurations du réflecteur électrostatique à 1 ou 2 étages. Le champ électrique de freinage du Bruker Reflex IV est un dispositif à deux étages pour améliorer la résolution et réduire la taille de l'instrument. Ce dispositif est plus compact et plus efficace que la configuration à un étage au prix d'une transmission plus faible.

- **Extraction retardée (DE : Delayed Extraction)**

L'une des causes de la perte de résolution lors de l'analyse par TOFMS est attribuée à une différence de vitesse initiale des ions de mêmes rapports  $m/z$ . Cette différence initiale sera répercutée sur le temps de vol total de ces ions. Des améliorations peuvent être réalisées en utilisant l'extraction pulsée retardée<sup>61</sup> (appelée PIE pour Pulsed Ion Extraction dans le cas du Bruker reflex IV) pour compenser la distribution initiale de vitesse du paquet d'ion produit par désorption/ionisation laser pour que les ions de mêmes  $m/z$  arrivent simultanément au détecteur. Ce principe est ancien puisque l'un des premiers spectromètres de masse à temps de vol (TOFMS), développé en 1955 (Wiley, McLaren) disposait d'un système d'accélération à deux étages, réglant ainsi le problème de la distribution spatiale, mais aussi d'un moyen de focaliser les ions provenant de molécules possédant une distribution de vitesses. Pour cela ils

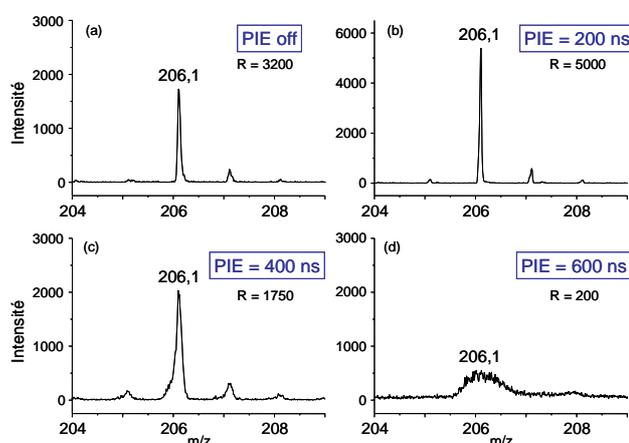
<sup>61</sup> M. L. Vestal\*, P. Juhasz, S. A. Martin, Rapid Comm. Mass Spectrom., **2005**, 9, 1044 - 1050

introduisent un délai entre l'ionisation et l'extraction des ions (appelé le Time-Lag Focusing). Le principe du PIE est décrit dans la figure 31 :



**Figure 31 : Principe de l'extraction pulsée (PIE : Pulsed Ion Extraction, IS/1 = 20kV, IS/2 = 16,6 kV) (1 : impulsion laser à  $t=t_0$  ; 2 : temps de retard à l'extraction ( $t=\tau$ ) ; 3 : accélération des ion  $t=t_0+\tau$ )**

Lors de l'impact laser, les ions a et b sont formés avec des vitesses initiales variables pour un même  $m/z$  (Figure 31.1). Pendant un laps de temps de quelques centaines de nanosecondes, les ions formés par l'impact laser évoluent entre la cible et la première lentille, ces deux éléments sont à un même potentiel (Figure 31.2). Au bout d'un temps  $t=\tau$ , le potentiel de cette lentille électrostatique est portée à un potentiel plus faible (Figure 31.3), les ions sont alors accélérés. L'ion a sera alors soumis à un champ électrique plus intense, et rattrapera ainsi le retard qu'il aurait eu sur l'ion b sans extraction retardée. Ceci a comme conséquence des distributions plus étroites de temps d'arrivée des ions au détecteur et donc une meilleure résolution par rapport à l'extraction continue. Selon la masse des ions à analyser différentes valeurs de délais d'extraction pourront être appliquées. La figure 32 présente le cas de l'analyse d'HAP par LDI-TOFMS avec différentes valeurs de PIE.



**Figure 32 : Influence du délai d'extraction (PIE) sur la résolution lors de l'analyse du diméthylanthracène par LDI-TOFMS en mode reflectron**

En désorption ionisation laser, les distributions spatiales et en énergie cinétique sont étroitement corrélées. L'amélioration apportée à la résolution par l'extraction retardée est spectaculaire (sans retard à l'extraction, la résolution est  $R = 3200$ , alors que  $R = 5000$  pour un délai d'extraction de 200 ns). Deux paramètres peuvent être optimisés : le délai  $\tau$  (0, 200, 400 ou 600 ns sur le Bruker Reflex IV) et la tension d'extraction intermédiaire (par exemple  $IS/2 = 16,6$  kV pour une tension  $IS/1$  totale de 20 kV). Les spectres présentés ont été réalisés avec  $t=200$ ns et une tension d'extraction intermédiaire  $IS/2$  de 16,6 kV (Figure 31).

- *Fragmentations en vol (PSD : Post Source Decay )*

Outre l'intérêt du réflecteur électrostatique en terme de gain en résolution, celui-ci est un élément essentiel du TOFMS dans le cadre d'analyses MS/MS. En effet, après leur accélération, les fragmentations des ions se produisant durant leur temps de vol, peuvent permettre une analyse structurale. Lorsqu'une dissociation se produit en vol, avant le reflectron, le fragment neutre poursuit son chemin et peut être détecté derrière le reflectron (détecteur en mode linéaire) tandis que l'ion fragment réfléchi par le reflectron pourra être détecté (détecteur en mode reflectron). En faisant varier la tension du reflectron, il sera possible de remonter à la masse des ions fragments. En pratique, il est nécessaire de sélectionner préalablement l'ion précurseur par ouverture/fermeture d'une porte temporelle. L'étude par PSD de la fragmentation de composés aromatiques polycycliques a été optimisée lors de cette étude sur le TOFMS Bruker Reflex IV. Cette partie est développée dans le chapitre IV.

#### II.4.4. Analyseur à résonance cyclotronique des ions et à transformée de Fourier (FT-ICRMS)

La détection des ions est ici basée sur la mesure de la fréquence de rotation des ions placés dans un champ magnétique intense. La Figure présente une cellule d'analyse cubique constituée de six plaques isolées les unes des autres. Cette cellule est placée au centre d'un champ magnétique intense produit par un aimant supraconducteur. Chaque paire de plaques parallèles joue un rôle distinct : **piégeage, excitation et détection**.

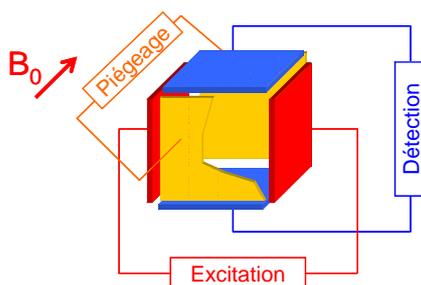


Figure 33 : Cellule d'analyse FTICRMS (Microsonde FTMS 3,04 Teslas, LSMCL)

### - Piégeage

Dans notre cas, l'ionisation de l'échantillon est assurée par un faisceau laser plus ou moins focalisé sur sa surface. Les ions formés à l'intérieur de la cellule (qui peuvent être positifs ou négatifs) sont piégés dans l'axe du champ magnétique ( $B_0$ ) par deux plaques (en orange sur la figure 33) portées à un potentiel inférieur à +/- 10 volt.

Sous l'action du champ magnétique, chaque ion soumis à la force de Lorentz acquiert un mouvement cyclotronique de très faible rayon perpendiculaire à l'axe du champ  $B_0$ , dont la fréquence de rotation ( $\nu_c$  en hertz) est inversement proportionnelle à son rapport masse sur charge ( $m/z$ ).

$$\nu_c = \frac{B_0 \cdot e}{2\pi} \times \frac{1}{m/z}$$

### - Excitation

Chaque ion ainsi piégé se déplace selon sa propre fréquence cyclotronique. Pour détecter les ions, il faut que leur mouvement orbital devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire. Ceci est réalisé grâce à un balayage très rapide en fréquence de quelques kHz à quelques MHz qui couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions. Lorsque la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique ( $\omega_c$ ) d'un ion de masse donnée, on est alors à la fréquence de résonance. L'énergie cinétique augmente selon :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = m \omega_c^2 \cdot R^2$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit par une augmentation du rayon R de giration de l'ion. Il décrit alors une spirale d'Archimède.

Ce phénomène est d'autant plus important que le temps d'excitation est long. C'est ce phénomène de transfert d'énergie qui est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR).

Après une très courte durée d'excitation avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont alors en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est devenu cohérent. Un signal peut alors être détecté.

#### - *Détection*

Les ions, animés d'un mouvement circulaire cohérent après excitation possèdent une trajectoire qui les amènent au voisinage des plaques de détection, ce qui va permettre d'induire un courant image. Les ions positifs, par exemple, approchant de façon alternative l'une de ces deux plaques, attirent les électrons, ce qui induit un courant alternatif appelé courant image transitoire dont la fréquence correspond à la fréquence cyclotronique.

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

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

avec  $N$  = nombre d'ions de masse  $m$  détectés

$q$  = charge des ions (C)

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

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

$C$  = valeur de la capacité

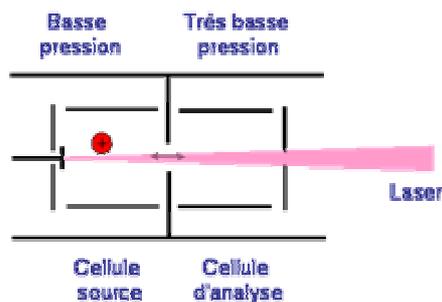
$\omega_c$  = vitesse angulaire des ions (rad.s<sup>-1</sup>)

$t$  = temps de mesure (s)

Le mouvement cohérent de chaque paquet d'ions de même  $m/z$  induit un courant image détecté par les plaques de détection. Si la cellule ne contient que des ions de même  $m/z$ , le signal transitoire observé en fonction du temps  $f(t)$  est une sinusoïde amortie de fréquence  $\nu_c$ . Dans le cas général d'un ensemble d'ions de rapports  $m/z$  différents, le signal  $f(t)$  correspond à la superposition des courants induits par chaque  $m/z$ . La transformée de Fourier

de ce signal temporel fournit le spectre des fréquences cyclotroniques correspondantes. Ce dernier est ensuite converti en spectre de masse.

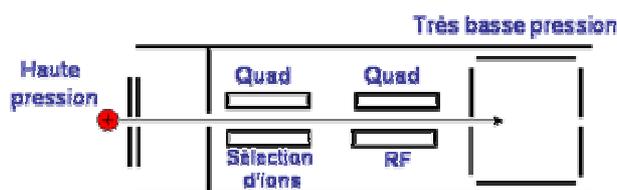
La désorption/ionisation de l'échantillon peut être réalisée directement dans la cellule par impact laser. C'est le cas de l'un des deux spectromètres de masse à transformée de Fourier Spectromètre disponibles au LSMCL (Figure 34).



**Figure 34 : Principe de la double cellule FT-ICRMS à source d'ionisation interne, champ magnétique de 3 Teslas, microsonde laser développée au LSMCL<sup>62</sup>**

Dans le cas de cette géométrie à double cellule, les ions formés par l'impact laser dans la cellule source peuvent être transférés dans la cellule d'analyse où le vide est plus poussé, ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution. Cette double cellule est placée au cœur d'un champ magnétique de 3 Teslas. Il s'agit d'un prototype développé à l'université de Metz à partir d'un appareil Nicolet FTMS-2000 permettant le couplage de différents types de lasers UV (Nd:YAG, laser à colorants, excimères). Le diamètre d'impact minimal est de l'ordre du micron. Cette microsonde laser permet d'atteindre un diamètre d'impact de 2 à 400  $\mu\text{m}$  et une résolution en masse maximale  $\Delta m/m = 250000$  à  $m/z = 238$  Da avec un champ magnétique de 3 Teslas. La gamme de masse accessible avec cet instrument est de 17 à 3000 Da.

Il est également possible de séparer spatialement la formation des ions de leur mise en oeuvre dans la cellule d'analyse. Trois constructeurs (Bruker Daltonics, IonSpec et Thermo Finnigan) proposent une source d'ions située à l'extérieur de la cellule d'analyse (Figure 35).

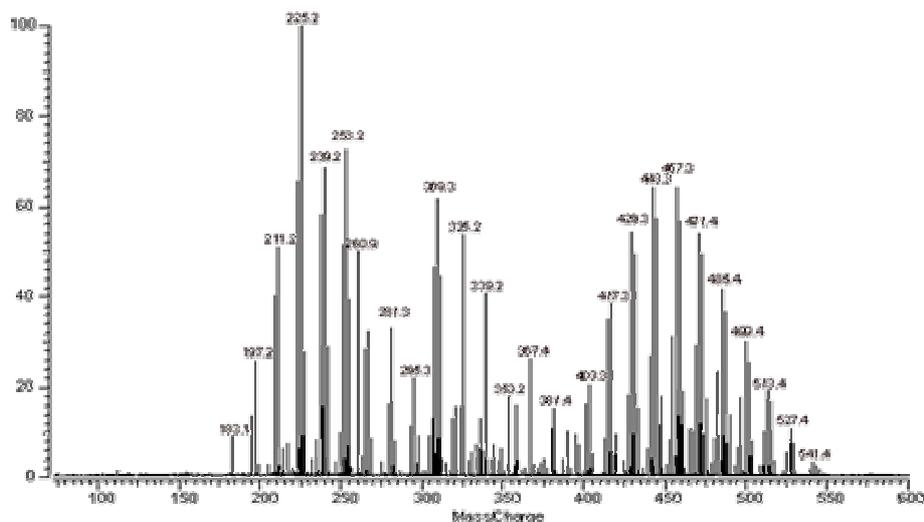


<sup>62</sup> C. Giancaspro, F.R. Verdun, J.F. Muller, Int. J. Mass Spectrom., Ion Processes, **1986**, 72, 63.

**Figure 35 : Source externe du FT-ICRMS IonSpec Explorer, Champ magnétique de 9,4 Tesla**

Dans ce cas, un dispositif de piégeage linéaire est interposé entre la source et la cellule d'analyse afin de stocker les ions avant leur injection ou de présélectionner une gamme de masses en vue d'une analyse MS/MS. Les sources d'ionisation proposées sont, en particulier l'électrospray, le MALDI, ou l'EI. La cellule d'analyse, éloignée de la source d'ions, est ainsi maintenue efficacement à une pression suffisamment faible ( $P = 2.10^{-10}$  mbar) pour conserver un pouvoir de résolution très élevé.

Par exemple, l'étude de la fraction acide d'une coupe pétrolière sur cet appareil a permis de détecter plusieurs centaines d'espèces avec une résolution maximale de 1 200 000 et une résolution moyenne supérieure à 500 000 sur l'ensemble de la gamme de masse. La présente le spectre obtenu par ESI-FTICRMS en mode négatif (Figure 36).

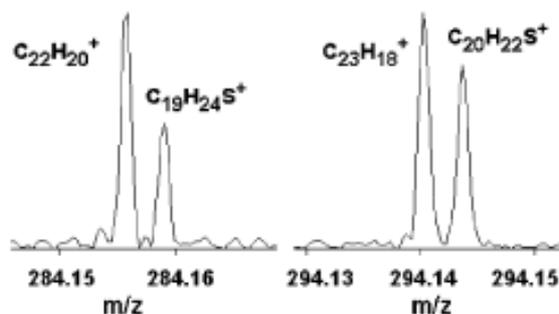


**Figure 36 : Spectre ESI-FTICRMS de la fraction acide d'une coupe pétrolière en mode négatif**

La calibration interne de l'appareil permet d'obtenir une erreur moyenne inférieure au ppm sur la mesure des ions formés par ESI à partir de cet échantillon (en mode négatif).

D'autres applications de la spectrométrie de masse FTICR ont été décrites pour l'analyse d'hydrocarbures. On peut ici citer les travaux de Marshall et al.<sup>63</sup> sur l'étude des composés apolaires présents dans des fractions de distillation de gas-oil par EI-FTICRMS.

L'analyseur permet de séparer des HAP soufrés et non soufrés séparés par une différence de masse de 3,4 mDa comme dans les deux cas présentés en figure 37.



**Figure 37 : HAP soufrés et non soufrés détectés en très haute résolution dans des fractions de distillation de gazole par EI-FTICRMS**

L'appareil utilisé dispose d'un champ magnétique de 7 T permettant dans ce cas d'obtenir une résolution d'environ 300 000 à m/z = 300, et une erreur sur la masse mesurée inférieure à 0,4 ppm.

#### - *Performances*

La résolution d'un spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique est liée au champ magnétique ( $B_0$ ) et à son rapport masse sur charge (m/z) selon :

$$R = m / \Delta m = K \cdot z e B_0 / 2m$$

où K est une constante d'amortissement du signal inversement proportionnelle à la pression et  $\Delta m$  la largeur du pic de masse à mi-hauteur.

En conséquence, un pouvoir de résolution important est obtenu avec un champ magnétique intense et avec une pression faible (en pratique  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  Pa). On constate également que le pouvoir de résolution diminue lorsque la masse augmente. La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique offre néanmoins les meilleures performances actuelles en matière de pouvoir de résolution ( $R > 10^6$ ). La précision sur la mesure de masse est de l'ordre du ppm.

<sup>63</sup> Fu, J.; Kim, S.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G.; Qian, K., Nonpolar Compositional Analysis of Vacuum Gas Oil Distillation Fractions by Electron Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Energy & Fuels*, **2006**; 20(2); 661-667.

## II.4. Les modes d'ionisation utilisés lors de cette étude

### II.4.1. Impact électronique (EI)

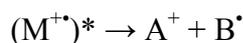
L'impact électronique<sup>64</sup> (EI : Electron Impact ou Electron Ionization) est l'une des plus anciennes méthodes d'ionisation. Elle a notamment été l'une des premières à être appliquée à l'ionisation des hydrocarbures et elle reste encore aujourd'hui la méthode la plus utilisée avec l'ionisation chimique, pour l'ionisation des petites molécules ( $M < 500$  u).

L'ionisation par impact électronique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents (noté  $e_i^-$ ) et les molécules M de l'échantillon vaporisé. Lorsque l'énergie cinétique des électrons [ $E_{cin}(e_i)$ ] est de l'ordre de 10 à 100 eV, les premiers ions formés résultent de l'arrachement d'un électron secondaire (noté  $e_s^-$ ) à la molécule M :



L'ion  $M^{+\bullet}$  est appelé « ion moléculaire », on notera qu'il s'agit d'un cation-radical, c'est-à-dire d'une entité portant une charge positive et un électron célibataire. La formation d'ions porteurs de deux charges positives est très rare dans les conditions de fonctionnement des sources classiques d'impact électronique car elle nécessite beaucoup plus d'énergie.

L'énergie d'ionisation,  $EI(M)$ , d'une molécule organique se situe autour de 8 à 10 eV. En utilisant des électrons d'énergie cinétique supérieure à cette valeur, on communique aux ions moléculaires une énergie interne, de nature essentiellement rotationnelle et vibrationnelle, située entre 0 et [ $E_{cin}(e_i) - EI(M)$ ]. Cet excédent d'énergie interne peut provoquer la dissociation des ions moléculaires et par conséquent la formation de fragments de type  $A^+$  et  $B^\bullet$  :



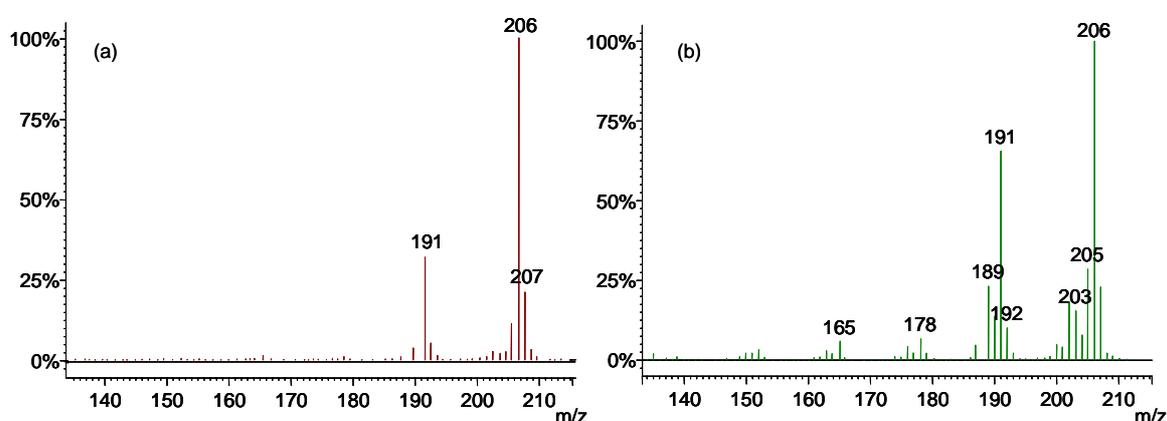
Des processus analogues peuvent se produire de manière compétitive ou consécutive et conduire ainsi à de nombreux ions fragments de rapports  $m/z$  évidemment inférieurs à la masse nominale de la molécule par des processus en une étape de type ( $\alpha$ ) ou (i). De plus, des réarrangements peuvent intervenir par des réactions ions-molécules ou par des mécanismes intra moléculaires (Mc Lafferty). Dans une source d'ions à impact électronique, le gaz à analyser est généralement introduit à une pression d'environ  $10^{-2}$  Pa de manière à éviter les réactions ion-molécule. Ce phénomène, qui n'est pas souhaitable en impact électronique, est en revanche mis à profit en « ionisation chimique ». Pour la plupart des applications

---

<sup>64</sup> Bouchoux G., Sablier M., Spectrométrie de masse, Principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur*, P2-645

analytiques, l'énergie cinétique des électrons est généralement fixée à 70 eV. Les spectres obtenus en mode impact électronique à 70 eV permettent d'obtenir des signaux intenses et une très bonne reproductibilité d'un instrument à l'autre. De ce fait, l'ionisation par impact électronique a permis de construire des bibliothèques de spectres pouvant aider à l'identification des échantillons. Pour la même raison, il a été possible d'établir des règles simples permettant d'interpréter les spectres.

La figure 38 présente le spectre de masse du diméthylantracène, obtenu par GC/EIMS à différentes énergies (20 et 70 eV). On y observe dans les deux cas le radical cation parent à  $m/z = 206$ .



**Figure 38 : Spectre de masse du diméthylantracène, obtenu par EI à (a) 20 eV et (b) 70 eV**

A 20 eV, la fragmentation est nettement plus faible qu'à 70 eV, le seul fragment significatif correspond à la perte d'un groupement méthyle. A 70 eV, ce fragment est plus intense, et l'on observe d'autres pics supplémentaires correspondant notamment à des déhydrogénation ( $m/z = 189, 203, 205$ ) et des fragments de plus basses masses qu'à 20 eV ( $m/z = 165, 178$ ).

L'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem à partir d'ion ion formé par EI à 70 eV peut permettre l'identification d'isomères. La figure 39 présente la différence spectrale obtenue en EI-MS/MS pour 2 composés ( $m/z = 156$ ) isomères dérivés du naphthalène<sup>65</sup>.

<sup>65</sup> Tong W., Alley E., Lynn B., *Varian Application Note*, GCMS 44:0695

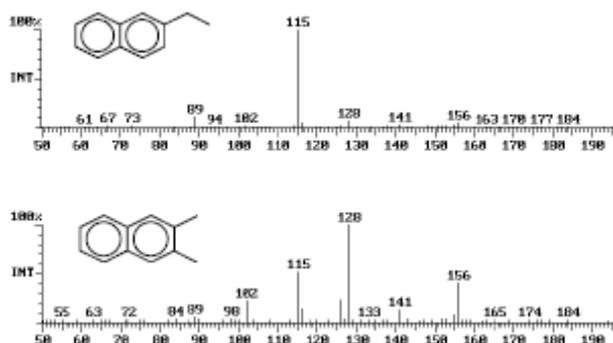


Figure 39 : Spectres EI-MS/MS d'isomères du C2-naphtalène

Les sources à impact électronique sont donc très utilisées pour l'analyse des HAP et de leurs dérivés. La formation des ions moléculaires  $M^{+•}$  permet a priori de déterminer la masse moléculaire des échantillons analysés. Leurs fragmentations permettent d'accéder à la structure moléculaire.

#### II.4.2. Ionisation chimique (CI)

L'ionisation chimique (CI : Chemical Ionization) est, avec le bombardement électronique, la technique la plus utilisée en spectrométrie de masse pour ioniser des substances de masse moléculaire inférieure à 500 u. Elle consiste à faire réagir, sur la molécule échantillon M, un ion réactif positif  $A^{+}$  ou négatif  $B^{-}$  formé à partir d'un gaz réactif (méthane, isobutane, ammoniac, vapeurs d'acétonitrile...) de manière à produire des ions  $C^{+/-}$  caractéristiques de la substance étudiée :



Dans le cas de l'analyse d'HAP, l'utilisation de différents gaz réactif a été décrite. Tzing et al. ont démontré l'intérêt du furane<sup>66</sup> et du tétrahydrofurane<sup>67</sup> pour l'analyse du naphtalène et de ses dérivés dont, par la formation d'adduits  $[M+13]^{+}$  et  $[M+41]^{+}$  selon la réaction suivante :

<sup>66</sup> Tzing S., Ghule A., Chang J., Ling Y., Selective adduct formation by furan chemical ionization reagent in gas chromatography ion trap mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* **2003**; 38: 401–408

<sup>67</sup> Tzing S., Ghule A., Chang J., Ling Y., Chemical ionization of substituted naphthalenes using tetrahydrofuran as a reagent in gas chromatography with ion trap mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**; 17: 811–815

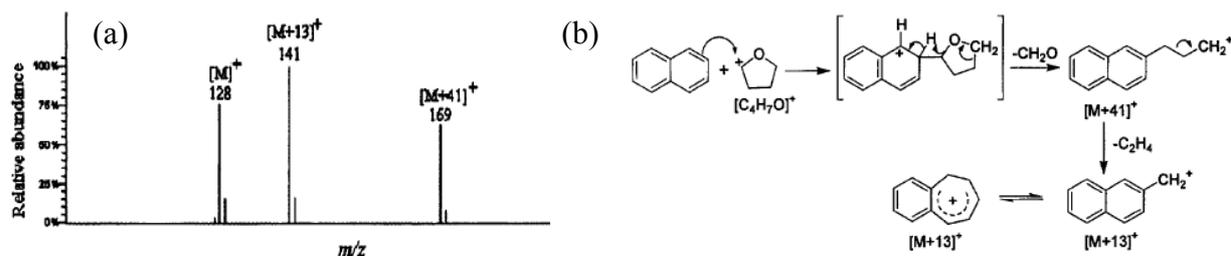


Figure 40 : (a) : Spectre de masse du naphthalène en CI-MS au THF ; (b) mécanisme de formation des adduits [M+13]<sup>+</sup> et [M+41]<sup>+</sup>

Le rapport d'intensité des ions  $M^+/[M+H]^+$  suit la variation de l'affinité protonique du substituant H (759 kJ/mol) < C<sub>1</sub> (760 kJ/mol) < NO<sub>2</sub> (809 kJ/mol) < CN (820 kJ/mol) < COH (838 kJ/mol) ≈ OCH<sub>3</sub> (838 kJ/mol) < COOCH<sub>3</sub> (852 kJ/mol) < NH<sub>2</sub> (876 kJ/mol) ≈ CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Par ailleurs, la fragmentation des adduits peut fournir une information structurale. L'analyse par CID des adduits formés par certains gaz réactifs avec des HAP permet d'identifier des isomères. Par exemple, en utilisant l'ionisation chimique au diméthyléther, Fleurat-Lessard et al. ont mis en évidence la corrélation entre l'affinité protonique des HAP et les abondances relatives des adduits formés.

PAH	IE (ev) <sup>a</sup>	PA (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Relative abundance (%) <sup>c</sup>	
			[M + 13] <sup>+</sup>	[M + 45] <sup>+</sup>
Chrysene	7.60	201	100	9
Benzo[b]fluoranthene	—	202.5 <sup>d</sup>	100	21
Benzo[k]fluoranthene	—	204.7 <sup>d</sup>	100	46
Benzo[j]fluoranthene	—	204.9 <sup>d</sup>	100	24
Pyrene	7.43	207.7	100	89
Anthracene	7.44	209.7	84	100
Perylene	6.96	212.4	2	100
Tetracene	6.97	216.4	3	100

Tableau 3 : Influence de l'affinité protonique des HAP sur la formation d'adduits par ionisation chimique au diméthyléther<sup>68</sup>

De plus, ils ont mis en évidence que la fragmentation par CID des adduits du pérylène et du tétracène conduit à des comportements différents selon l'isomère considéré :

<sup>68</sup> a : d'après S. G. Lias, J. E. Bartmey, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, Suppl. 1 (1988).

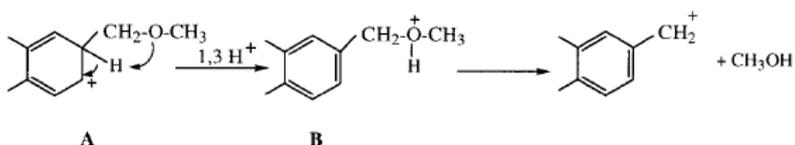
b : d'après E. P. Hunter and S. G. Lias, J. Phys. Chem. Ref. Data, 27, 413 (1998).

c : d'après E. P. Burrows, J. Mass Spectrom. 30, 318 (1995).

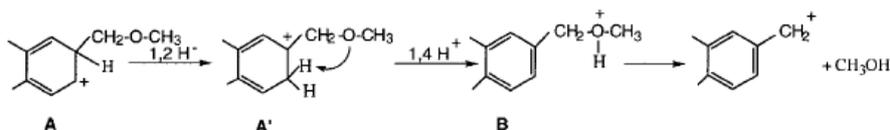
d : d'après K. Strouk-Pointet, A. Milliet and M. F. Renou-Gonnord, J. Mass Spectrom. 30, 1495 (1995).

PAH	[Adduct - CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> = [M + 13] <sup>+</sup>	[adduct - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O] <sup>+</sup> = M <sup>+</sup>
Tetracene	100	88
Perylene	100	12

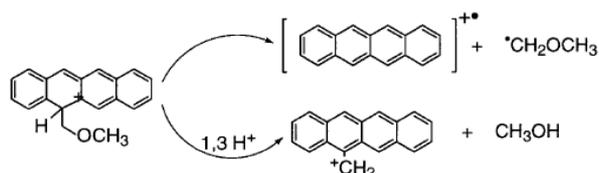
Un mécanisme a été proposé par Brodbelt et al. pour expliquer la formation de l'ion fragment [M+CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> formé par CID à partir de l'adduit [M + CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> :



Ce mécanisme n'explique pas la différence observée expérimentalement entre ces deux isomères. Pour expliquer cette différence, le mécanisme de formation de l'adduit a été discuté. Le mécanisme proposé consiste en un transfert d'hydrures entre les positions 1 et 2, suivi d'un transfert de proton de l'atome de carbone en ortho du substituant vers l'atome d'oxygène.



Contrairement au pérylène, le tétracène présente quatre sites réactifs où les atomes de carbone sont plus électronégatifs. L'attaque électrophile de CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub><sup>+</sup> y sera favorisée.



Le transfert d'hydrure entre les positions 1 et 2 conduit à un ions instable, ce qui défavorise la voie de fragmentation conduisant à la formation de [M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup> et explique les différences observées expérimentalement entre ces deux isomères.

L'ionisation chimique peut donc être utilisée pour différencier des molécules en fonction de leur affinité protonique ou être utilisée comme technique d'ionisation douce pour former un ion stable prêt à être analysé par MS/MS.

#### II.4.3. Photo-ionisation

Dans ce cas, l'ionisation se fait par interaction entre la molécule M et un faisceau de photons. Les photons permettant l'ionisation des molécules peuvent provenir de diverses sources :

- **lampes à décharge de gaz rares** produisant des raies discrètes ou des continuums dans des domaines d'énergie restreints ;

- **rayonnement synchrotron** qui produit un rayonnement allant de l'IR lointain jusqu'à des rayons X durs, un rayonnement monochromatique accordable étant obtenu à l'aide d'un monochromateur ;

- **lasers** (Annexe I)

Les longueurs d'onde pratiquement accessibles par les lasers sont actuellement limitées vers les courtes longueurs d'onde (grandes énergies) à 193 nm, soit environ 6 eV. En revanche, les lasers permettent d'obtenir des irradiances (puissance du faisceau par unité de surface) pouvant aller du MW/cm<sup>2</sup> au TW/cm<sup>2</sup>, soit de 10<sup>4</sup> à 10<sup>10</sup> fois supérieures à celles d'une lampe ou du rayonnement synchrotron. Grâce à cette intensité, il est possible d'accumuler plusieurs photons dans une molécule et de faire de l'ionisation multiphotonique.

● Ionisation monophotonique :

L'interaction d'un photon avec une molécule M peut, lorsque l'énergie du photon est suffisante, induire l'éjection d'un électron :



On forme par conséquent, de la même manière qu'en impact électronique, un ion moléculaire radicalaire M<sup>++</sup> dans le cas où  $h\nu_1 > E_{Ia}$ . Des fragments seront observés dans le cas où  $h\nu_2 > E_{Ia} + E_a$ .

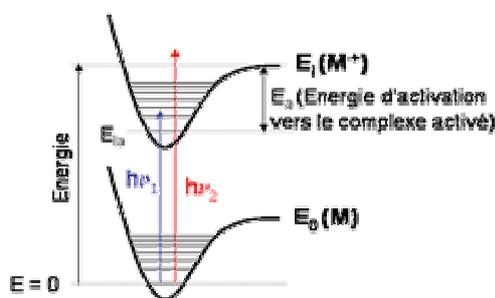


Figure 41 : Schéma simplifié de l'ionisation monophotonique d'un composé M ( $E_{Ia}$  est l'énergie d'ionisation adiabatique)

Cette formation n'est évidemment possible que si  $h\nu$  est supérieur ou égal à l'énergie d'ionisation de la molécule (c'est-à-dire environ 8 à 10 eV pour une molécule organique,

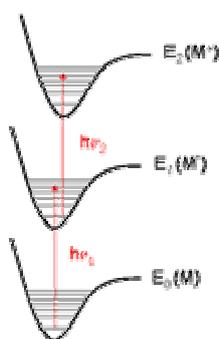
comme un HAP). L'ionisation monophotonique d'un composé ayant une  $EI = 9 \text{ eV}$  serait théoriquement possible avec une longueur d'onde de 138 nm, ce qui est impossible avec un laser classique.

- Ionisation multiphotonique :

Lorsque la longueur d'onde du rayonnement ne permet pas l'ionisation directe (cas des lasers), l'ionisation peut résulter de l'absorption de plusieurs photons. L'ionisation biphotonique, par exemple, résulte de l'absorption d'un premier photon qui induit un état excité de la molécule ( $M^*$ ) :  $M + h\nu_1 \rightarrow M^*$

puis d'un second qui conduit à l'ion moléculaire :  $M^* + h\nu_2 \rightarrow M^{+•} + e^-$

On atteint alors l'ionisation biphotonique de la molécule  $M$ .



**Figure 42 : Schéma simplifié de l'ionisation biphotonique d'un composé  $M$**

Pour des  $h\nu_1$  quelconques, l'état intermédiaire de  $M^*$  est un état virtuel. La probabilité d'ionisation multiphotonique (dite non résonnante) est, dans ce cas, très faible. En revanche, lorsque l'état intermédiaire est un état réel de la molécule (état excité), les probabilités d'ionisations multiphotoniques sont considérablement accrues (d'un facteur dix, au moins, par rapport à l'ionisation non résonnante).

L'un des avantages de ce dernier mode d'ionisation (appelé ionisation multiphotonique résonnante) est sa spécificité. Il permet en effet d'ioniser sélectivement un composé moléculaire bien précis puisque l'étape intermédiaire correspond à l'excitation de cette seule espèce.

## **II.5. Ablation/Ionisation laser (LDIMS)**

L'ablation/ionisation laser est la technique d'ionisation qui a été la plus largement utilisée lors de cette étude. Dans ce cas, l'impact laser sert à la fois à la volatilisation des molécules à partir d'un échantillon solide et à l'ionisation des molécules absorbant la longueur d'onde du laser parmi les molécules désorbées. Cette technique d'ionisation s'applique aux composés à faible tension de vapeur (non volatiles dans les conditions de vide poussé de source d'ionisation inférieures à  $10^{-6}$  mbar), aux composés thermolabiles, et aux composés piégés dans une matrice solide physique (composés adsorbés sur un matériau poreux) ou une matrice chimique.

Depuis la découverte des premiers lasers, cette technique a connu un intérêt grandissant dans le domaine de la spectrométrie de masse en tant que source d'ionisation. Grâce aux larges gammes de puissance et de longueurs d'onde accessibles avec les lasers disponibles sur le marché, ce type de source d'ionisation peut être adapté à l'échantillon à analyser. Les premières études ont porté sur l'analyse élémentaire<sup>69</sup>, la mesure de rapports isotopiques<sup>70</sup>, et l'étude de la pyrolyse laser<sup>71</sup>. Depuis les années 70, l'utilisation de l'ablation ou désorption / ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse a connu un essor important ces dernières années avec l'application de cette technique au domaine des biomolécules grâce au MALDI (désorption/ionisation laser assistée par matrice).

### II.5.1. Principe de la désorption/ionisation laser

Deux types de processus sont avancés pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau : les processus thermiques d'une part et les processus photochimiques<sup>72</sup> d'autre part. Selon la longueur d'onde et l'énergie émise par le laser, les mécanismes d'ablation peuvent se révéler différents. Il est couramment admis que les processus thermiques sont favorisés dans le domaine infrarouge alors que les processus photochimiques rendraient mieux compte des effets de l'ablation laser dans le domaine des courtes longueurs d'onde (ultraviolet).

### II.5.2. Rôle de la longueur d'onde en désorption/ionisation laser

#### - *Effet thermique et génération de neutres par désorption laser*

---

<sup>69</sup> Fenner, N. C. ; Daly, N. R., *J. Mater. Sci.*, **1968**, 3, 259

<sup>70</sup> Eloy, J. F., *Methodes Phys. Anal.*, **1968**, 5, 161

<sup>71</sup> Wiley, R. H. ; Veeravagu, P., *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 2417

<sup>72</sup> Catherinot, A. , *Ecole sur l'ablation laser*, Garchy, **1996**

D'après Van Vaeck et al.<sup>73</sup>, l'effet thermique domine à faible irradiance lorsque la désorption est fonction de la température du substrat. Des expériences ont montré l'influence de la conductibilité thermique du substrat et du coefficient d'absorption de la cible à la longueur d'onde considérée (dans l'ultraviolet) sur le processus de désorption. Il faut en effet moins d'énergie pour former des ions à partir d'un produit non absorbant déposé sur un substrat métallique que sur un substrat de faible conductibilité thermique<sup>74</sup>. D'autres groupes ont montré que l'émission de neutres et d'ions se poursuit parfois pendant plusieurs millisecondes après un impact laser de quelques nanosecondes, indiquant probablement la présence d'un processus thermique de redistribution de l'énergie absorbée<sup>75</sup>.

En effet, d'autres phénomènes que les effets thermiques sont également susceptibles d'intervenir lors de la désorption/ionisation laser. Depuis plusieurs années, des études de simulation en dynamique moléculaire ont été menées pour mieux comprendre les mécanismes d'ablation/ionisation laser<sup>76</sup>. Cette approche a permis de détailler ces processus en corrélant les paramètres thermodynamiques du système mis en jeu avec la dynamique microscopique à l'échelle moléculaire. Récemment, cette méthode a été appliquée au modèle de « breathing sphere » (littéralement, la « sphère respiratoire ») pour obtenir des informations sur l'éjection de matière en fonction de la fluence laser (énergie laser déposée par unité de surface), le temps d'impulsion laser et la température initiale de la cible. La figure 43 illustre de manière visuelle les résultats obtenus par ce type de simulations en fonction des conditions d'irradiation<sup>76</sup>. Il est clair que le processus d'ablation laser est fortement corrélé aux conditions de fluence laser déposée à la surface du matériau : la désorption molécule par molécule à faible fluence laser (Figure 43.a), la décomposition explosive de la région surchauffée de la surface (Figure 43.b), ou la formation de larges « gouttes » générées par la fusion transitoire et le mouvement hydrodynamique du liquide proche de la surface aux hautes fluences laser (Figure 43.c), ainsi que l'éjection de larges portions au travers de processus photomécaniques (Figure 43.d). En régime de désorption, c'est à dire à faible fluence laser

---

<sup>73</sup> Van Vaeck, L. ; Van Roy, W. ; Gijbels, R. ; Adams, F., extrait de « Laser Ionization Mass Analysis », Chemical Analysis Series, Ed. Vertes, Vol. 124, John Wiley & Sons, Inc., NY, **1993**, 177-319

<sup>74</sup> Van der Peyl, G. J. Q. ; Haverkamp, J. ; Kistmaker, P.G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **1982**, 125-141

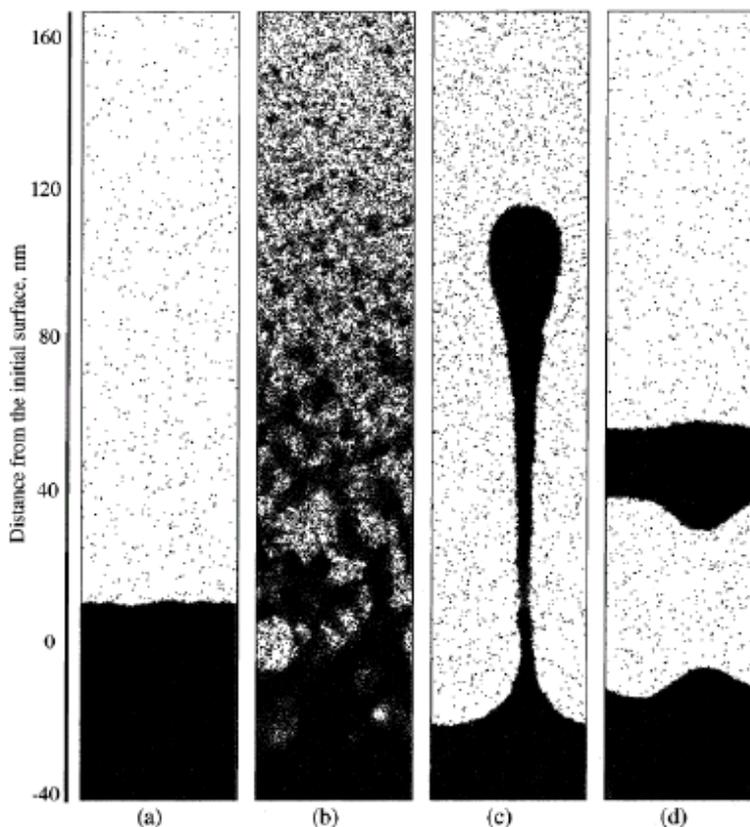
<sup>75</sup> Struyf, H. ; Van Vaeck, L. ; Poels, K. ; Van Grieken, R. E., "Desorption/ionization of Inorganic Compounds in Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry with External Ion Source", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1993**, 10, 551

<sup>76</sup> Zhigilei, L. V. ; Leveugle, E. ; Garrison, B. J. ; Yingling, Y. G. ; Zeifman, M. I., "Computer Simulations of Laser Ablation of Molecular Substrates", *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 321

(Figure 43.a), le rendement de molécules N en fonction de la fluence F ( $\text{J.m}^{-2}$ ) est bien décrit par l'expression de type Arrhenius suivante (pour  $F < F_{\text{th}}$ ) :

$$N = A \exp \left[ \frac{E_s^*}{k_B (T_0 + BF)} \right]$$

- où :
- N est le nombre de molécules désorbées pendant le temps de simulation,
  - $E_s^*$  est l'énergie d'activation (en eV),
  - A est le facteur préexponentiel ou facteur de fréquence,
  - B est le facteur de conversion de l'énergie déposée ( $\text{K.J}^{-1}$ ),
  - $T_0$  est la température initiale du système (en K),
  - $k_B$  est la constante de Boltzmann (en  $\text{eV.K}^{-1}$ ),
  - $F_{\text{th}}$  est le seuil limite de validité du modèle de désorption (en  $\text{J.m}^{-2}$ ).



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

Temps d'impulsion laser :

150 ps pour (a) et (b)

15 ps pour (c) et (d)

Fluences :

(a)  $34 \text{ J/m}^2$ , (b)  $60 \text{ J/m}^2$

(c)  $40 \text{ J/m}^2$ , (d)  $31 \text{ J/m}^2$

Profondeur de pénétration laser :

50 nm

Paramètres d'irradiation :

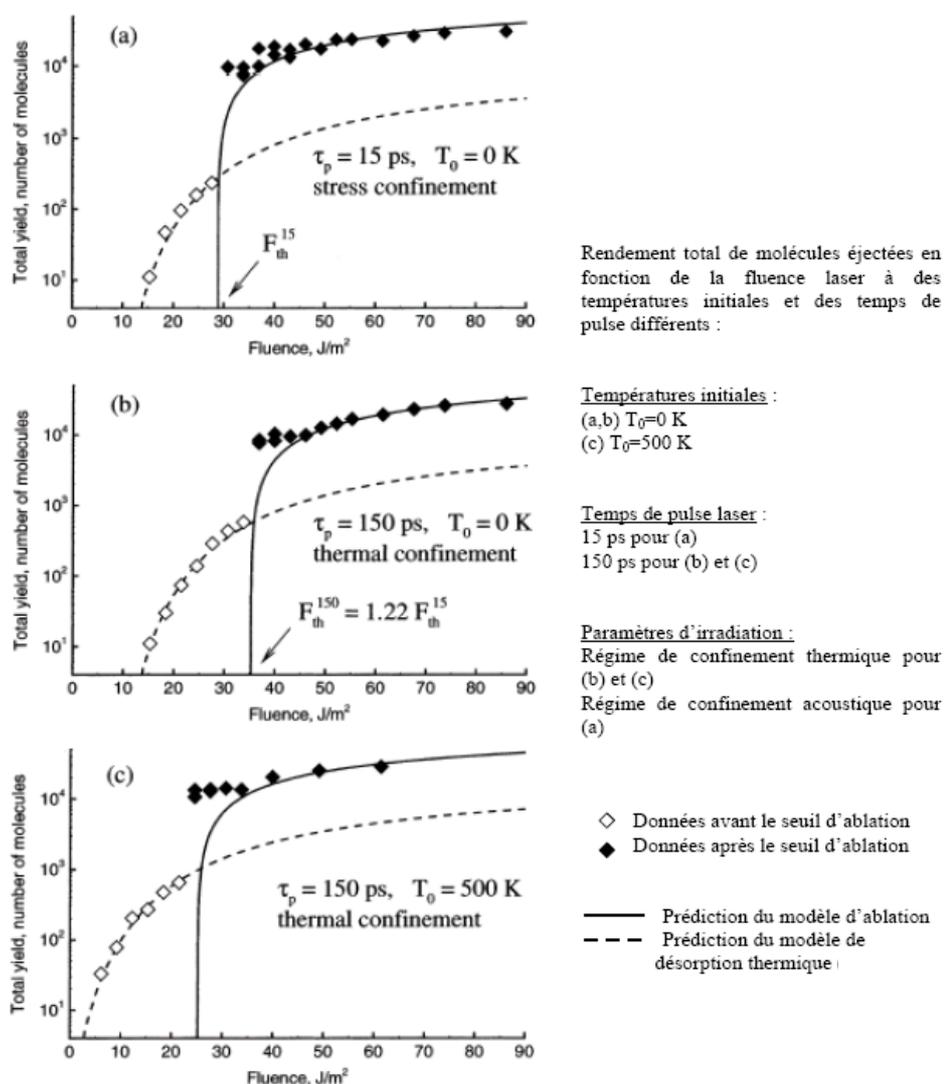
Régime de confinement thermique pour (a) et (b)

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

**Figure 43 : simulation de l'éjection par désorption/ionisation laser**

Pour des simulations réalisées avec des temps d'impulsion laser différents (150 et 15 ps) et des températures initiales différentes (0 et 500 K), cette équation s'ajuste bien au rendement de désorption pour une même valeur d'énergie d'activation  $E_s^* = 0.46$  eV (Figure ).

Le facteur préexponentiel A divisé par le temps de simulation après la fin de l'impulsion laser et par le nombre de molécules à la surface de la cellule de calcul donne une valeur du même ordre de grandeur que la fréquence des vibrations moléculaires (environ  $10^{12}$  Hz). Ce modèle de désorption thermique fournit donc une assez bonne description de l'éjection de molécules à faible fluence laser.



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

Températures initiales :  
 (a,b)  $T_0=0$  K  
 (c)  $T_0=500$  K

Temps de pulse laser :  
 15 ps pour (a)  
 150 ps pour (b) et (c)

Paramètres d'irradiation :  
 Régime de confinement thermique pour (b) et (c)  
 Régime de confinement acoustique pour (a)

Figure 44 : Prédictions des modèles d'ablation et de désorption thermique du rendement d'éjection

L'effet thermique, en régime de désorption, semble donc être le processus majeur responsable de la désorption d'espèces organiques.

- ***Désorption induite par transition électronique***

Le fait que la longueur d'onde est un paramètre déterminant en désorption/ionisation laser ne fait aucun doute<sup>77</sup>. Cependant, l'influence de la longueur d'onde est principalement associée au processus d'ionisation.

Une approche de la désorption prenant en compte la longueur d'onde utilisée a été menée par Menzel et Gomer<sup>78</sup>. Elle consiste à considérer la participation d'un état intermédiaire répulsif dans le mécanisme de désorption. L'absorption de photons UV par les complexes (adsorbant-molécule adsorbée) a pour effet de les porter dans un état électronique non-liant excité, super-excité, voir ionisé. A partir de ces états, une voie possible de désexcitation peut conduire à la dissociation de ce complexe.

La particularité de ce modèle, outre qu'il ne fait pas intervenir l'effet thermique, est qu'il rend compte, dans le cas d'une excitation cohérente, de la conversion de l'énergie électronique en énergie cinétique et en énergie vibrationnelle pour permettre le départ des composés adsorbés suivant un mouvement cohérent de translation. Pour les polymères, aucune fusion de la surface de la cible n'est observée, les cratères ne présentent aucune zone fondue indicatrice de processus thermiques. Les espèces désorbées présentent alors des distributions de vitesses très fortement orientées suivant la normale de la surface de l'échantillon<sup>79,80</sup>. Des calculs en simulation de dynamique moléculaire confirment la faisabilité de ce mécanisme lors de l'interaction laser-matière. Cependant, l'expérience montre que ce modèle pourrait décrire un phénomène peu prépondérant dans la plupart des cas.

- ***Effet de la longueur d'onde sur l'ionisation laser***

Les processus conduisant à la formation des ions lors de l'interaction laser-matière sont intimement liés aux processus induits par l'ablation laser. Le rôle de la longueur d'onde du faisceau laser, s'il est prépondérant dans tous les processus de photo-ionisation en phase

---

<sup>77</sup> Muller, J. F. ; *Spectra 2000*, **1987**, 15, 23-30

<sup>78</sup> Menzel, D. ; Gomer, R. ; *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 3311-3328;

<sup>79</sup> Garrison, B. J. ; Srinivasan, R., *Appl. Phys. Lett.*, **1984**, 44, 849-851

<sup>80</sup> Garrison, B. J. ; Srinivasan, R., *J. Appl. Phys.*, **1985**, 57, 2909-2914

gazeuse, l'est beaucoup moins en phase solide. En effet, l'absorption multiphotonique par le matériau étant la première étape et l'expansion du plasma la dernière, l'influence de la longueur d'onde (absorption sélective du rayonnement laser) est très souvent masquée par les caractéristiques du plasma ou du nuage gazeux (réactions ion-molécule)<sup>77</sup>. Dans ce cas, l'absorption va dépendre essentiellement de la densité électronique du plasma formé et par conséquent, de sa température.

A l'inverse, la longueur d'onde joue cependant un rôle important lorsque l'irradiance laser est de l'ordre de  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>, c'est à dire en régime de désorption. En effet, les calculs de température montrent l'impossibilité d'une ionisation purement thermique car les températures requises conduiraient systématiquement à la fragmentation des composés organiques<sup>81</sup>. En ce sens, les mécanismes d'ionisation laser sont non seulement gouvernés par les potentiels d'ionisation et/ou les énergies de réseau du matériau soumis à l'ablation laser, mais également par la nature, les niveaux d'énergie et la durée de vie des états électroniques mis en jeu, et donc, par les sections efficaces des transitions d'absorption ou d'émission, ainsi que par celles des autres processus de relaxation. Dans la plupart des cas, du fait de la forte concentration de photons laser sur des durées d'impulsion très courtes (de l'ordre de la nanoseconde), plusieurs photons peuvent être absorbés par les espèces irradiées pour conduire à un état ionisé.

### II.5.3. Paramètres laser à contrôler

Outre la longueur d'onde du laser incident, la puissance laser déposée par unité de surface (ou irradiance) est un paramètre crucial. Comme l'impact laser permet la désorption et/ou l'ionisation de l'échantillon, les propriétés du faisceau doivent être contrôlées pour connaître et maîtriser les différents processus d'interaction laser/matière impliquée lors d'une analyse LDIMS. Ainsi, il faut connaître avec la plus grande précision l'énergie déposée ( $E$  en J) et la surface irradiée ( $S$  en cm<sup>2</sup>) afin de déterminer l'irradiance ( $I$  en W.cm<sup>-2</sup>) mise en jeu :

$$I = \frac{E}{\tau \cdot S} \quad (\text{Avec } \tau : \text{durée de l'impulsion laser } \approx 4 \text{ ns dans notre cas})$$

En effet, selon l'énergie déposée sur l'échantillon, on se placera dans des conditions :

- d'ablation à forte irradiance ( $I > 5 \cdot 10^7$  W.cm<sup>-2</sup>)

---

<sup>81</sup> Vertes A., Gijbels R., "Methods Utilizing Low and Medium Laser Irradiance", *Laser Ionization Mass Analysis*, Chap. 3, Chemical Analysis Series, Vol. 124, John Wiley & Sons, Inc., NY, **1993**, 127-175

- de désorption à faible irradiance ( $10^6 < I < 5.10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ )

Il y a deux énergies seuils caractéristiques de la désorption/ionisation laser : le seuil d'ionisation et le seuil de formation d'un micro-plasma. Ces deux seuils représentent respectivement le minimum et le maximum d'énergie nécessaire à l'obtention d'informations exploitables pour l'analyse par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse.

Le respect de ses limites d'énergie est particulièrement important dans le cas de l'étude de composés adsorbés sur des particules. En effet, pour conserver l'information moléculaire des espèces présentes en surface, il est nécessaire de limiter leur fragmentation et d'éviter l'ablation des particules de suies. A une irradiance laser comprise entre  $10^6$  et  $10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ , le régime de désorption prédomine. La structure des suies est ainsi préservée.

Un faisceau laser est également caractérisé par sa distribution spatiale d'énergie. Le profil d'un faisceau laser est idéalement gaussien. Son contrôle permet d'estimer la qualité du faisceau et de mettre en évidence d'éventuels défauts (points chauds). De plus, il est important de contrôler la stabilité du laser afin d'éviter toute dérive de l'énergie soit au cours d'une série d'analyse, soit entre différentes campagnes d'analyses.

L'étude de ces paramètres, essentiellement appliquée au laser Nd:YAG, est détaillée dans le chapitre IV.

#### II.5.4. Cas particulier de la Désorption/Ionisation Laser Assistée par Matrice

L'effet MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) qui permet de porter de manière intacte les molécules thermolables et/ou de hautes masses en phase gazeuse sous formes ionisées, trouve son origine dans les travaux de Karas et Hillenkamp<sup>82,83</sup> et Tanaka<sup>84</sup>. Ces auteurs ont proposé d'inclure les molécules du composé à analyser dans une matrice absorbant fortement à la longueur d'onde du laser utilisé. Les méthodes de ces deux équipes ne diffèrent que par la nature chimique de la matrice. Dans les travaux de Tanaka, la matrice correspond à une suspension de particules de cobalt (diamètre de 300 Å) dans le glycérol. Dans la méthode de Karas, la matrice est un composé organique à savoir l'acide nicotinique présentant une forte absorption à 266 nm. Le couplage de ces méthodes avec la spectrométrie de masse à temps de vol a permis à ces auteurs de démontrer la faisabilité de l'analyse en

---

<sup>82</sup> Karas, M. ; Bachmann, D. ; Bahr, U. ; Hillenkamp, F., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1987**, 78, 53

<sup>83</sup> Karas, M. ; Hillenkamp, F., *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2299

<sup>84</sup> Tanaka, K. ; Waki, H. ; Ido, Y. ; Akita, S. ; Yoshida, Y. ; Yoshida T., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1988**, 2, 151

masse de macromolécules. Cette technique d'abord dédiée à l'étude des biomolécules<sup>85</sup> a été également appliquée aux HAP de hautes masses<sup>86</sup>.

La molécule de matrice présente en large excès dans le dépôt (environ 1 00 à 100 000:1) est choisie pour sa capacité à absorber la longueur d'onde émise par le laser UV et à restituer à l'échantillon une partie de l'énergie absorbée par dissipation thermique, en transférant un proton à la molécule à analyser, dont l'ionisation sera plus ou moins douce en fonction notamment de sa différence d'affinité protonique avec la matrice. On parle alors de Désorption/Ionisation Laser Assistée par Matrice ou MALDI. De nombreuses molécules ont été utilisées comme matrices, les plus répandues étant l'acide sinapinique (SA : acide 3-(4-hydroxy-3,5-diméthoxyphényl)-2-propénoïque), l'acide 4- $\alpha$ -cyano cinnamique (HCCA : acide 2-cyano-3-(4-hydroxyphényl)acrylique), l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB) et quelques-uns de leurs dérivés. Des ions de protéines de masse supérieure à 300 ku ont été formés à l'aide de cette technique avec des quantités d'échantillon de l'ordre de la picomole. On observe essentiellement des molécules protonées  $(M+H)^+$  et  $(M-H)^-$ , des di- et trimères, et des adduits cationisés.

Dans le cas de l'ionisation MALDI, l'échantillonnage est une étape cruciale. Le dépôt d'échantillon et de molécules à analyser peut se faire suivant différents protocoles :

- goutte sèche en mélange intime (dépôt simultané de matrice et d'analyte)
- sandwich (dépôts et séchages successifs de matrice et d'analyte)

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

---

<sup>85</sup> Stahl, B. ; Steup, M. ; Karas, M. ; Hillenkamp, F., *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1463

<sup>86</sup> Przybilla L., Brand J-D., Yoshimura K., Rader H. J., Müllen K., "MALDI-TOF Mass Spectrometry of Insoluble Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a New Method of Sample Preparation", *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 4591-4597

## II.5.5. Application à l'analyse directe de particules et à l'aide de complexant à transfert de charges

La capacité de la désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse à désorber et à ioniser des composés organiques présents sur un support solide a été exploitée pour l'étude des HAP présents à la surface des particules.

A priori, en considérant le support des HAP comme étant des particules de suies, composées principalement de carbone qui absorbe très fortement dans une gamme de longueurs d'onde étendue, le modèle thermique semble être le plus représentatif du processus de désorption laser dans le cadre de l'analyse des particules diesel.

En régime de désorption, l'ionisation des espèces désorbées et portées en phase gazeuse est favorisée par les longueurs d'onde ultraviolettes. En particulier, il a été montré que l'ionisation laser de ces composés est assez sélective aux longueurs d'ondes UV très courtes<sup>87, 88, 89</sup>.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité d'études menée au laboratoire par C. Schmitt et V. Carré sur l'utilisation de complexants à transfert de charge pour l'analyse de HAP<sup>89</sup> adsorbés sur des particules de moteur diesel. Dans ces précédentes études, l'objectif était d'analyser directement les HAP associés aux particules par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse (LDI-MS), en utilisant le spectromètre de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICR) à source d'ionisation laser interne. Une méthodologie consistant à former des complexes donneur/accepteur d'électrons par ajout d'une solution d'accepteur d'électrons  $\pi$  a été appliquée directement sur le filtre de prélèvement des particules. En mode de détection positif, l'irradiation laser UV de l'échantillon ainsi traité permet une augmentation significative de la détection des ions moléculaires des HAP. L'impact laser induit la dissociation immédiate du complexe à transfert de charge et ionise le HAP libéré in situ par un processus à deux photons. Pour que cet effet soit le plus efficace, l'irradiation laser doit être réalisée à courte longueur d'onde : 221,67 nm (longueur d'onde d'absorption des HAP), et à faible irradianance :  $5 \times 10^6 \text{ W.cm}^{-2}$

---

<sup>87</sup> Verdun F., « *Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques in Situ et Etude de l'Ionisation en Phase Solide avec Effets de Résonance par Effets de Résonance par Microsonde Laser LAMMA* », Thèse à l'Université de Metz, **1986**

<sup>88</sup> "Use of FTMS Laser Microprobe for the In-Situ Characterization of Nitro-PAHs on Particles", Delmas S., Muller, J. F. ; *Analisis*, **1992**, vol. 20, 165

<sup>89</sup> «Etude de l'Ablation/Ionisation Laser de Complexes Donneur-Accepteur d'Electrons Couplée à la Spectrométrie de Masse – Application à l'Analyse des HAP et de leurs Isologues Soufrés », Schmitt, Céline, Thèse de l'Université de Metz, **1999**

(régime de désorption). Deux accepteurs d'électrons ont été testés : la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) et la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF). La TCNQ assure une meilleure réponse sur la gamme de masse des HAP les plus courants ( $178 < m/z < 278$ ).

Cette méthodologie avait été appliquée à l'analyse de différents échantillons de particules. Ces derniers, collectés sur un banc moteur équipé d'un système de dilution à air au Centre de Recherche TOTAL de Gonfreville, correspondent aux émissions d'un véhicule diesel soit à des points de fonctionnement fixes (vitesse, charge), soit à différentes parties du nouveau cycle normalisé de conduite Européen (conduite urbaine avec démarrage à froid ou avec moteur à chaud ou encore en conduite périurbaine). L'influence de la température du moteur, des régimes de conduite et de la teneur en HAP des carburants sur l'empreinte spectrale des particules a pu être mise en évidence. L'influence de la teneur en soufre du carburant sur les émissions a également pu être évaluée grâce à la détection d'espèces relatives aux sulfates en mode de détection positif et négatif.

La collaboration avec le Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs (CNRS – Orléans) a d'autre part permis de réaliser l'analyse de particules de suies modèles formées dans un tube à choc à partir de précurseurs représentatifs des différentes familles chimiques des essences dans le cadre des travaux de thèse de D. Ladril. Une corrélation forte entre la nature du précurseur et la réponse spectrale des différentes suies a pu être mise en évidence. Il a notamment été montré que l'augmentation de l'aromaticité du précurseur conduit à la détection d'une distribution en HAP adsorbés moins étendue vers les hauts rapports masse sur charge.

#### II.5.6. Stratégie mise en œuvre dans cette étude

Au cours de cette étude, l'ionisation laser des HAP adsorbés sur les particules a été réalisée directement sans ajout de matrice, ou de complexants à transfert de charges<sup>90,91</sup> qui modifieraient l'état de surface des particules. De plus, dans le cas d'échantillons de moteurs de dernière génération associés à des procédés de post-traitement, la méthodologie utilisant des CTC<sup>92</sup> analysés par FT-ICRMS a atteint ses limites en terme de sensibilité.

---

<sup>90</sup> Wu J., Tomovic Z., Enkelmann V., and Müllen K., *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5179-5186

<sup>91</sup> Carré V., Vernex-Loset L., Krier G., Manuelli P., Muller J.-F., *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 3979-3987

<sup>92</sup> CTC : Complexants à Transfert de Charge

La stratégie retenue pour cette étude est l'ionisation directe à courte longueur d'onde, conduisant à l'ionisation directe des HAP<sup>93,94</sup>. L'analyseur à temps de vol a été choisi pour sa très haute transmission des ions formés. Le spectromètre de masse utilisé lors de cette étude est un MALDI-TOF Bruker Reflex IV, équipé dans sa configuration d'origine d'un laser à azote ( $\lambda = 337$  nm). Cette longueur d'onde n'étant pas adaptée à l'ionisation directe des HAP, un laser Nd:YAG ( $\lambda = 266$  nm) a été installé sur le spectromètre. Le banc optique a été mis en conçu de manière à pouvoir passer rapidement (en moins de 2 minutes) d'une configuration à l'autre parmi les possibilités suivantes :

- désorption/ionisation laser avec ou sans matrice à  $\lambda = 337$  nm (configuration d'origine)
- désorption/ionisation laser avec ou sans matrice à  $\lambda = 266$  nm (LDI-MS)
- désorption laser à 337 nm puis post-ionisation des neutres à 266 nm (L2MS)

Ces différentes possibilités d'ionisation laser ajoutées à la configuration d'origine du spectromètre permettent d'analyser un plus large éventail de composés. De nombreux composés organiques qui nécessitent un choix judicieux de matrice MALDI pour être analysés dans la configuration d'origine du spectromètre à 337 nm sont alors ionisées directement sans aucune préparation de l'échantillon à 266 nm.

Ces développements instrumentaux sont présentés dans le chapitre IV. Leurs applications à l'analyse de suies formées par onde de choc et de particules de moteur diesel sont décrites dans les chapitres V et VI.

---

<sup>93</sup> Muller J.-F., Verdun F., Krier G., Lamboule M., Muller D., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1985**, 64: 127-138

<sup>94</sup> Verdun F., Muller J.-F., Krier G., *Laser Chem.*, **1985**, 5: 5297



## **Chapitre III : Echantillons**

Deux types d'échantillons ont été étudiés. D'une part, des suies formées par ondes de choc ont été utilisées comme échantillons modèles. Le dispositif du tube à choc permet de porter un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures quasi-instantanément à des températures et des pressions comparables à celles subies dans un moteur thermique. L'étude des paramètres cinétiques de formation de ces suies en fonction de différents paramètres comme la nature et la concentration du précurseur a été réalisée au Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs. Cette étude est faite dans le cadre des travaux de thèse menés au LCSR depuis 2003 par O. Mathieu sous la responsabilité du Pr. Claude-Etienne Paillard. Une forte interaction a été développée entre les équipes afin d'optimiser les paramètres d'échantillonnage, et d'interpréter au mieux les phénomènes cinétiques observés et les résultats d'analyses.

D'autre part, des échantillons réels de particules issues de moteurs diesel ont été fournis par le département Essais Moteurs de TOTAL au Centre de Recherches de Gonfreville (CReG). Ces échantillons ont été collectés sur un banc à rouleaux permettant l'étude de nombreux polluants (réglementés ou non) recherchés dans le gaz d'échappement. Les particules collectées sur filtres servent à la mesure de l'indice pondéral (masse de particules) ramené au km lors des essais réalisés suivant des conditions d'utilisation du véhicule définies selon les normes en vigueur.

### **III.1. Suies formées par ondes de choc**

Différents dispositifs expérimentaux permettent l'étude de la formation des suies à partir d'hydrocarbures (flammes de diffusion, systèmes de combustion avec prémélange, tubes à choc). Pour l'étude de la formation des suies dans les conditions de fonctionnement des moteurs automobiles, la technique du tube à choc nous servira de réacteur modèle puisqu'elle permet de porter quasi-instantanément un gaz à des températures et pressions voisines de celles rencontrées dans les cylindres des moteurs.

Afin de pouvoir étudier la formation des suies à partir d'hydrocarbures ayant une faible tension de vapeur saturante à température ambiante, le tube à choc utilisé au cours de l'étude possède la particularité de pouvoir être chauffé à 130°C.

### III.1.1. Principe du tube à choc

Un tube à choc est un tube dans lequel est produite une onde de choc plane, susceptible d'élever brutalement la température et la pression d'un gaz. Une membrane sépare les deux compartiments d'un tube à choc : dans le compartiment dit basse pression se trouve le gaz à étudier, dans le compartiment dit haute pression on introduit un gaz "moteur" qui est généralement de l'hélium. Le principe du tube à choc est présenté sur la figure 45.

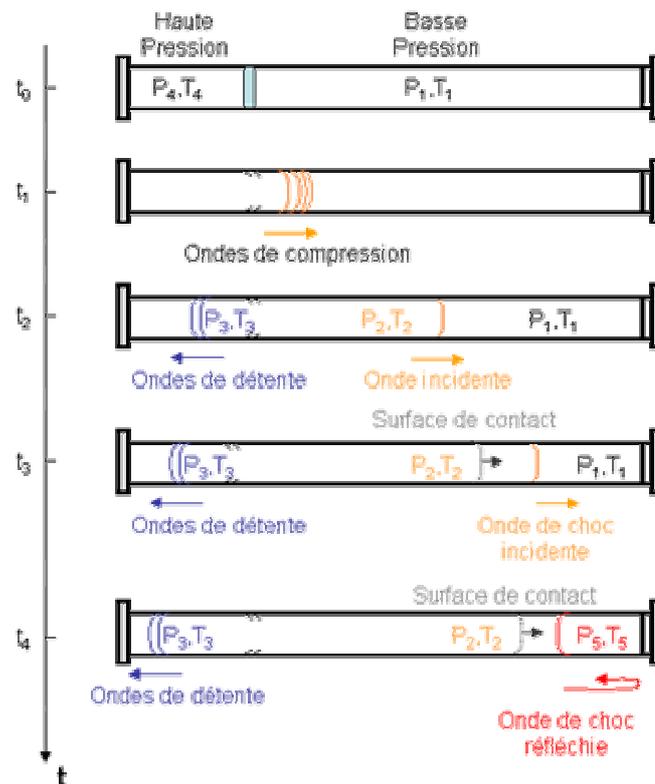


Figure 45 : Schéma de principe du tube à choc

Les deux parties du tube à choc (tube moteur et tube de travail) sont séparées par un double diaphragme constitué de deux membranes. Dans la partie haute pression (tube moteur), un gaz inerte est introduit, généralement de l'hélium, à la pression  $P_4$  et à la température  $T_4$ . Ce dernier est appelé gaz moteur ou gaz piston. Dans la partie basse pression (tube de travail), le gaz ou mélange à étudier est introduit à une pression  $P_1$  et une température  $T_1$ . Une brusque rupture du double diaphragme conduit à la formation d'une onde de choc plane.

- Au temps  $t = t_1$  :

Après la rupture successive des deux membranes, le gaz piston, qui se détend brutalement dans la partie basse pression, joue le rôle d'un piston brusquement accéléré. Un paquet d'ondes de compression est ainsi formé et se propage dans le mélange gazeux à étudier.

- Au temps  $t = t_2$  :

Au bout d'une distance égale à quelques diamètres de tube de travail, toutes les ondes de compression se rejoignent pour former une onde de choc, qui se présente comme une surface de discontinuité en température et pression, séparant les gaz frais des gaz dits "choqués". La pression et la température derrière l'onde de choc incidente sont appelées respectivement  $P_2$  et  $T_2$  (cf figure). Dans le même temps, des ondes de détente se propagent en sens opposé dans le gaz piston et créent un abaissement de la température ( $T_3 < T_4$ ) et une égalisation de la pression ( $P_2 = P_3$ ).

- Au temps  $t = t_3$  :

L'onde de choc plane se propage dans le mélange étudié à une vitesse supersonique constante. La surface de contact se propage à une vitesse subsonique. Le front de choc séparant les gaz frais en aval (état indicé 1) des gaz choqués en amont (état indicé 2) se sépare progressivement de la surface de contact séparant le gaz piston des gaz frais. L'onde de choc séparant les gaz dans l'état 1 de ceux dans l'état 2 est appelée onde de choc incidente. Cette dernière porte les gaz à étudier à une température  $T_2$  et une pression  $P_2$ .

- Au temps  $t = t_4$  :

A l'extrémité du tube, l'onde choc incidente se réfléchit et se propage dans les gaz préalablement chauffés et comprimés. L'onde choc réfléchie ainsi formée porte les gaz à une température  $T_5$  et une pression  $P_5$  supérieures aux précédentes valeurs  $T_2$  et  $P_2$ . La figure permet d'illustrer les différents phénomènes décrits précédemment.

Les gaz derrière l'onde de choc réfléchie sont considérés comme étant au repos ainsi les températures et pressions atteintes derrière l'onde de choc réfléchie restent relativement constantes tant que l'onde de choc n'a pas rencontré la surface de contact. Ainsi la durée d'observation à température et pression constantes dépend de la longueur du tube, des propriétés thermodynamiques des gaz, de la célérité du choc et de la différence de pression entre les deux compartiments. Cette "onde de choc réfléchie" se propage dans le gaz préalablement chauffé par l'onde incidente, le portant à température et pression encore plus élevées. Les températures et pressions atteintes ( $T_5$  et  $P_5$ ) dans un tube à choc peuvent être très élevées (plusieurs milliers de K et plusieurs milliers de kPa). Leurs valeurs dépendent des conditions initiales du gaz moteur et du rapport de pression de part et d'autre de la membrane

au moment du choc. L'élévation de température et de pression se fait en des temps très courts, très inférieurs à la microseconde, et généralement de façon adiabatique. Le niveau de température et de pression élevées se maintient pendant plusieurs centaines de microsecondes.

Le premier tube à choc fut mis au point par Paul Vieille en 1899. Depuis lors de nombreuses recherches et applications ont été effectuées dans différents domaines : cinétique à haute température (où les réactions se font en l'absence d'effet de paroi), initiation de détonations, physique (pour la conversion d'une forme d'énergie en une autre, pour l'étude de molécules excitées et de leur relaxation, pour l'étude des plasmas...), astrophysique (pour l'étude à très haute température des bandes d'absorption ou d'émission des étoiles...).

- ***Les avantages de la technique du tube à choc :***

Le tube à choc permet le chauffage adiabatique, homogène et quasi-instantané d'un gaz ou d'un mélange de gaz à étudier, par une onde de choc. Il est donc considéré comme un moyen efficace de production d'ondes, permettant une rapide élévation de température et de pression. L'élévation de température est due à la formation de l'onde de choc, est trop rapide pour que les molécules puissent diffuser vers la paroi froide du tube. Les effets de transfert d'énergie aux parois sont négligeables durant l'observation limitée à la milliseconde : le réacteur est parfaitement adiabatique et les réactions hétérogènes négligeables.

### III.1.2. Précurseurs utilisés

Différents précurseurs ont été étudiés au cours de cette étude. Tout d'abord, le toluène et le 2-méthyl-2-butène ont été choisis pour leur forte tendance à la formation de suies et leurs tensions de vapeur élevée ( $P_{\text{vap. (toluène)}} = 42 \text{ mbar}$  à 300 K) ou leur état gazeux (2M2B) dans les conditions ambiantes.

Ensuite, le thiophène, et le 3-méthylthiophène ont été utilisés pour étudier le comportement du soufre lors du processus de formation des suies.

Enfin, un mélange de n-paraffines (57,22 % en masse) et d'iso-paraffines (42,78 % en masse) issu de la coupe à 130 °C d'un gazole Fischer-Tropsch a été étudié. La distribution massique en nombre d'atomes de carbones est donnée en figure 46.

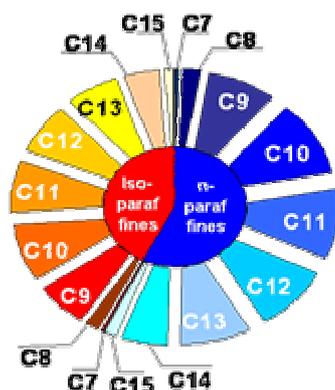


Figure 46 : Distribution massique des paraffines et iso-paraffines de la coupe gazole Fischer-Tropsch en fonction du nombre d'atomes de carbone

Les précurseurs sont introduits dans la partie basse pression à une concentration d'environ 1 à  $2 \cdot 10^{18}$  atomes de carbone par  $\text{cm}^{-3}$ .

### III.1.3. Description du tube à choc utilisé pour l'étude

Le tube à choc utilisé au LCSR pour l'étude est schématisé sur la figure 47.

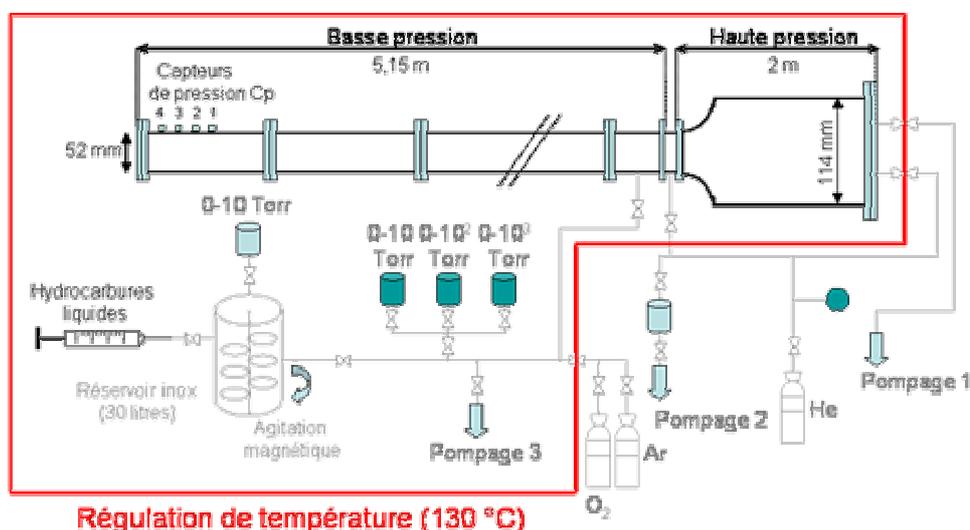


Figure 47 : Schéma détaillé du tube à choc utilisé au LCSR

Le tube est en acier inoxydable et possède la particularité de pouvoir être chauffé, afin d'étudier la formation et la croissance des suies à partir d'hydrocarbures ayant une faible

pression de vapeur saturante à température ambiante. Le temps d'observation, dans ces conditions expérimentales, peut atteindre 3 ms.

- **La partie haute pression**

La longueur de la partie haute pression du tube est de 2 mètres. Elle possède un diamètre intérieur de 114,3 mm et on y introduit le gaz inerte (hélium) à la température  $T_4$  et à la pression  $P_4$ . Elle est reliée à une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire avant d'introduire l'hélium à la pression  $P_4$  voulue.

- **Le double diaphragme**

Le double diaphragme est constitué de 2 membranes en terphane (polytéréphtalate d'éthylène glycol). L'épaisseur des feuilles varie de 12 à 200  $\mu\text{m}$  selon le domaine de pression étudié. Ces membranes sont montées sur support métallique et tendues entre 2 joints toriques en viton. Une brusque dépressurisation (pompage 2) de l'espace compris entre les deux membranes provoque les ruptures successives des deux feuilles, conduisant à la série d'ondes de compression puis à la formation de l'onde de choc plane.

- **La partie basse pression**

Cette partie du tube mesure 5,15 mètres de long et possède un diamètre intérieur de 52 mm. A l'extrémité de la partie basse pression du tube, sont placés quatre capteurs de pression piézoélectriques permettant de détecter le passage des ondes incidente et réfléchie, et le dispositif d'extinction laser. Comme la haute pression, la partie basse pression est reliée à une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire (pompage 3).

III.1.4. Paramètres physico-chimiques, thermodynamiques et cinétiques étudiés

- ***Détermination de la vitesse de l'onde de choc***

Elle se fait par la mesure du temps de passage de l'onde de choc incidente (OCI) entre deux capteurs dont la distance d'écartement est connue.

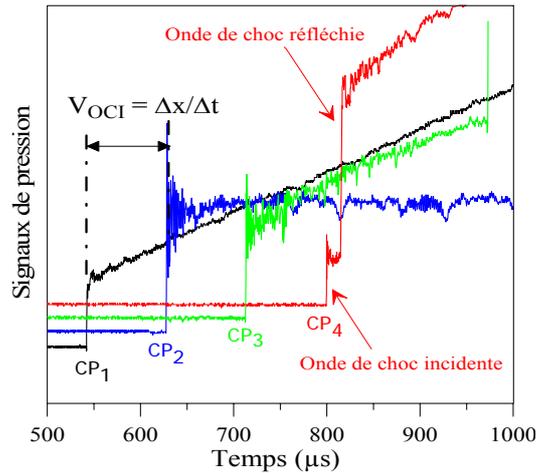


Figure 48 : Exemple de signaux de pression enregistré au cours d'un tir

- *Evolution temporelle de la fraction volumique en suies*

Un photomultiplicateur permet de mesurer l'extinction d'un faisceau laser hélium/néon traversant le tube à choc au niveau du 4<sup>ème</sup> capteur de pression.

En faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques, que leur diamètre ( $d$ ) est largement inférieur à la longueur d'onde du laser ( $\lambda = 632,8$  nm, approximation de Rayleigh), et que la diffusion multiple est négligeable, on peut appliquer la loi de Beer-Lambert qui donne la transmission  $I/I_0$  :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-N \cdot C_{ext} \cdot L)$$

Avec  $N$  = nombre de particules,  $L$  la longueur du trajet optique,  $C_{ext}$  = section efficace d'extinction. L'indice de réfraction  $m$  prend des valeurs complexes dans un milieu absorbant. On définit alors la section efficace d'extinction par

$$C_{ext} = -\frac{\pi^2 d^3}{\lambda} \operatorname{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$$

avec  $\operatorname{Im}[(m^2-1)/(m^2+1)]$  : la partie imaginaire de  $(m^2-1)/(m^2+1)$

$N$  étant lié à la fraction volumique  $f_v$  et au diamètre moyen des particules  $d$  par :

$$N = \frac{6f_v}{\pi d^3}$$

On peut donc atteindre la fraction volumique  $f_v$  par la relation

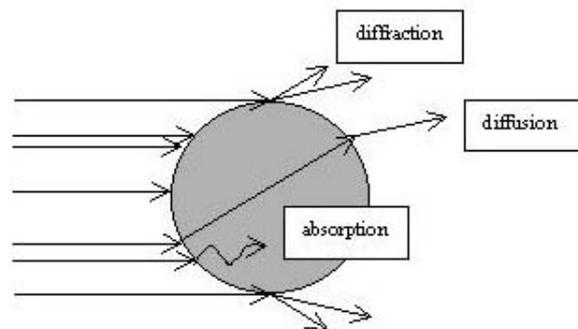
$$f_v = \frac{\lambda}{6 \cdot \pi \cdot L \cdot E(m)} \ln \frac{I_0}{I}$$

- Où :
- $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  = longueur d'onde du laser hélium-néon
  - $L = 52 \text{ mm}$  = diamètre interne du tube à choc
  - $E(m)$  est une fonction de l'indice de réfraction complexe  $m$  des particules de suies, définie par

$$E(m) = -\text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)$$

Quand le diamètre des particules est très inférieur à la longueur d'onde, la technique de diffraction laser doit céder la place à la spectrométrie par corrélation de photons qui utilise les approximations de Rayleigh.

Pour des particules de taille proche de la longueur d'onde utilisée, la théorie de Mie (1908) apporte une précision indispensable. En effet, la lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, mais aussi réfléchi et diffusé. Cela signifie que le faisceau laser traversant la cellule d'analyse va se propager sans déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice de la phase continue. Ce changement d'indice va créer une réfraction du faisceau laser. Cette partie réfractée de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumise aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Le faisceau lumineux va arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de son axe de propagation (Figure 49)



**Figure 49 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule de diamètre proche de la longueur d'onde.**

L'indice de réfraction est donc exprimé par un nombre complexe, sa partie réelle représente le rapport des vitesses de la lumière entre le milieu et la particule, sa partie imaginaire représente l'absorption du matériau.

Expérimentalement, on suit la variation de l'extinction du faisceau laser (Figure 50) mesuré au même niveau que le capteur de pression Cp4 :

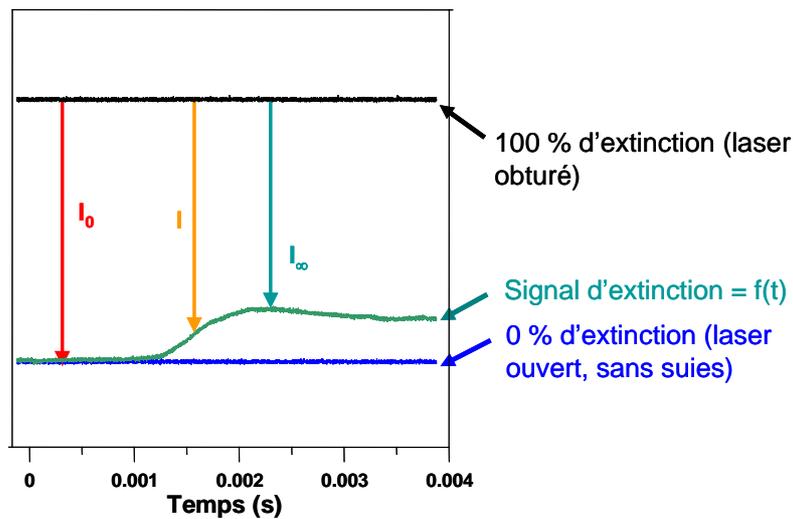


Figure 50 : Exemple de signal d'extinction laser

A partir de la variation du signal d'extinction laser en fonction du temps (Figure 51), on obtient la variation de  $f_v = f(t)$ :

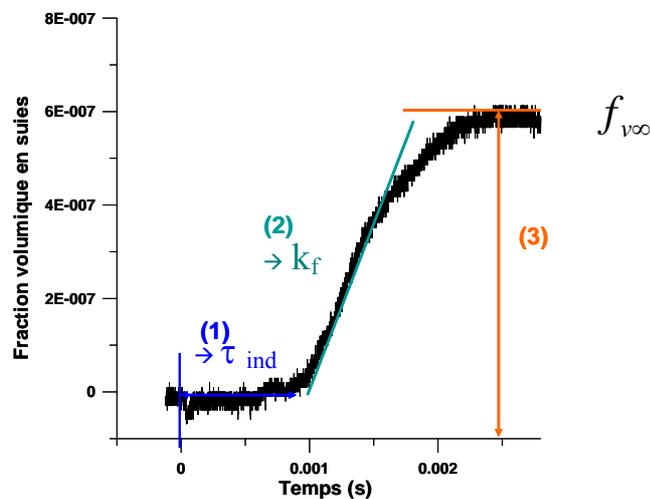


Figure 51 : Variation de la fraction volumique au cours du temps d'observation

L'application de la loi de Beer-Lambert, permet de remonter à l'évolution temporelle de la fraction volumique en suies. Cette évolution va nous permettre d'identifier 3 phases caractérisant la cinétique de formation des suies: Il faut un certain temps pour que les suies soient détectées, cette phase est appelée délai d'induction, en fait durant cette phase on passe de la phase gaz vers les 1ers noyaux solides détectables. Durant la seconde phase, ces noyaux

vont croître pour donner les suies finales. Enfin, l'augmentation de la fraction volumique en suies n'est pas infinie mais tend vers une valeur maximale au bout de 1 à 2 ms suivant le cas et caractérisant la 3ème phase. On obtient alors des informations sur :

- **le délai d'induction des suies :  $t_{ind}$  ( $\mu s$ )**, qui est le laps de temps nécessaire à la formation des premières particules solides détectables. Ce délai est mesuré entre le temps de passage de l'onde de choc réfléchie au niveau du 4<sup>ème</sup> capteur de pression et l'instant défini par la méthode des tangentes comme le début de la formation des suies.
- **La constante de vitesse de croissance des suies :  $k_f$  ( $s^{-1}$ )**, uniquement par réactions de surface (coalescence et agglomération négligeables). La croissance des suies suit une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre :

$$\frac{df_v}{dt} = k_f (f_{v\infty} - f_v)$$

En pratique, on mesure :  $\ln \frac{f_{v\infty}}{f_{v\infty} - f_v}$  en fonction du temps (t)

La pente de la droite donne la valeur de  $k_f$ .

- **Le rendement en suies : Y (%)**, qui est le pourcentage d'atomes de carbone transformés en suie par rapport au nombre d'atomes de carbone introduits sous forme de carburant, obtenu par la relation :

$$Y = \frac{N_{av}\rho}{12\pi[C]_{initial}} f_{v\infty}$$

- où
- $N_{Av}$  est le nombre d'Avogadro,
  - $\rho$  est la masse volumique des suies prise égale à  $1,86 \text{ g.cm}^{-3}$ .
  - $[C]$  est la concentration initiale en atomes de carbone.

Typiquement pour les expériences réalisées lors de cette étude, la valeur de  $[C]$  est comprise entre  $1$  à  $2,5 \cdot 10^{18}$  atomes de carbone par  $\text{cm}^3$ , soit environ  $0,5\text{g}$  pour un volume total de  $10 \text{ dm}^3$ .

A partir de ces mesures, des corrélations issues des expériences a permis de déterminer des expressions des paramètres cinétiques concernant :

- le rendement en suies :  $Y = Y_{\max} \cdot \exp\left\{-A_{rdt} \left[\frac{T_{opt}-T}{T}\right]^2\right\}$

Cette formule permet de modéliser les courbes gaussiennes de rendement en fonction de la température (T).  $T_{opt}$  correspond à la température optimale, c'est-à-dire celle pour laquelle le rendement est maximal ( $Y_{max}$ ), et  $A_{rdt}$  est une constante expérimentale.

- le **délai d'induction** :  $\tau_{ind} = A_{\tau_{ind}} \exp(E_{ind}/RT)$

Cette relation permet d'obtenir l'énergie d'induction ( $E_{ind}$ ) des suies, pour un précurseur et une richesse donnée, dans la gamme de température étudiée.  $A_{\tau_{ind}}$  est une constante expérimentale.

- la **constante de vitesse de croissance** :

Après la période d'induction, la fraction volumique en suie croît très rapidement par réactions de surface et par coagulation, jusqu'au point d'inflexion. Au-delà du point d'inflexion, la croissance de la fraction volumique peut être décrite par une loi de vitesse du premier ordre. En déterminant la constante de vitesse pour chaque signal de chaque expérience, il est possible de tracer une évolution en fonction de la température. Cette évolution suit une loi d'Arrhenius modifiée de la forme  $k_f = A_{k_f} \exp(-E_a/RT)$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation pour la réaction de croissance des suies issue de cette corrélation à partir de résultats expérimentaux. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) est donc calculée pour un précurseur et une richesse donnée, dans la gamme de température étudiée.  $A_{k_f}$  est une constante expérimentale.

- l'**évolution temporelle de la fraction volumique en suies** :

$$f_v = f_{v\infty} / [1 + A_{fv} \cdot \exp(k_f \cdot (\tau_{ind} - t))]$$

- **Mesure du diamètre moyen des particules**

Les diamètres moyens des particules ont été mesurés à partir de clichés MET de suies échantillonnées sur le fond du TAC.

### III.1.5. Dispositif de prélèvement des suies

Au fil de l'étude, la qualité du prélèvement des suies a considérablement augmenté. Les premiers échantillons ont été récupérés à la spatule sur les parois et le fond du tube à choc,

puis par frottement avec des filtres téflonnés identiques à ceux utilisés au centre d'essais moteur du CReG pour la collecte des particules de moteurs diesel. Ces modes de prélèvement étant très hétérogènes, le développement de fonds de tubes à choc amovibles a été entrepris (Figure 52).

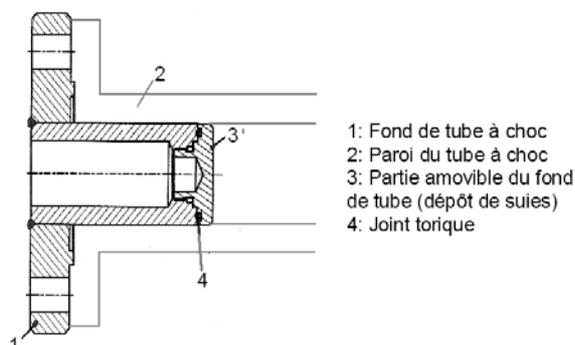


Figure 52 : Fond du tube à choc avec équipé d'une partie amovible (3)

Deux types de fonds de tubes permettant l'analyse directe des suies dans le spectromètre de masse sans autre manipulation de l'échantillon ont été conçus.

- **Fonds de tubes à pastilles amagnétiques :**

Afin de pouvoir analyser directement le dépôt de suies dans les différents spectromètres du laboratoire équipés de lasers à courte longueur d'onde (LDI-TOFMS et FT-ICRMS à source interne 3T), l'équipe du LCSR a réalisé des fonds de tube avec des pastilles en acier amagnétique (Figure 53).

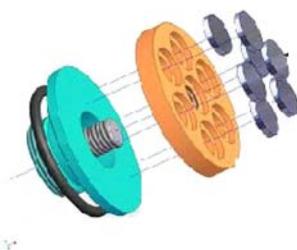


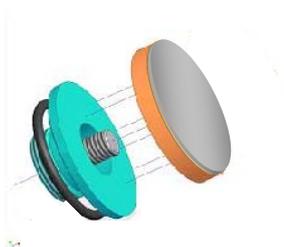
Figure 53 : fond de tube à choc à pastilles amagnétiques amovibles

Les 7 pastilles sont serties dans le fond de tube (partie orange sur la figure). La surface est alors repolie, afin d'obtenir une surface de dépôt la plus lisse possible. L'avantage de ce support est la possibilité d'analyser les dépôts de suies directement dans le spectromètre de masse FT-ICR à source interne ( $B = 3$  Teslas). L'échantillon étant placé au cœur du champ magnétique, les ions sont désorbés directement dans la cellule. Le support des suies doit donc

être amagnétique. Celui-ci peut également être placé dans un emplacement usiné sur un porte-échantillon du spectromètre de masse à temps de vol. Cependant, ce support est à usage unique puisque les pastilles ne peuvent pas être réinsérées dans le support après analyse. De plus, l'usinage de ces pièces représente un travail important et demande donc un certain délai.

- **Fonds de tubes à larges plaques en acier :**

Afin de pouvoir effectuer un plus grand nombre d'essais, et comme les analyses sont principalement réalisées par LDI-TOFMS, un support réutilisable a été développé (Figure 54).



**Figure 54 : Fond de tube à choc à plaques d'acier amovibles (diamètre = 52 mm)**

Dans ce cas, une plaque d'acier de 52 mm de diamètre, soit le diamètre du tube à choc, est fixé à la partie intermédiaire (orange) à l'aide de plusieurs aimants. Ainsi, ces plaques peuvent être démontées facilement de leur support et fixé dans un emplacement usiné dans le porte-échantillon du spectromètre de masse à temps de vol. Ce dispositif présente l'avantage d'être facile à usiner et d'être réutilisable. De plus, il permet d'étudier l'homogénéité du dépôt de suies sur l'ensemble de la section du tube à choc. Cependant, il n'est pas compatible avec le spectromètre FT-ICRMS 3 Teslas du fait de sa trop grande taille et de son caractère magnétique.

### III.1.6. Dispositif de prélèvement des gaz

Un dispositif d'analyse des gaz résiduels en fin de réaction est en cours de réalisation au LCSR. A l'aide d'une soupape, un prélèvement de gaz derrière l'onde de choc réfléchie est réalisé dans une ampoule inox de 150 mL. Le contenu de cette ampoule est transféré dans un piston permettant de comprimer ou détendre les gaz à analyser. Les gaz sont alors injectés à pression constante (boucle d'injection de 1 mL) et analysés par GC/FID-MS.

## III.2. Particules issues de moteurs diesel

### III.2.1. Principe du moteur diesel

Dans un moteur à essence, la combustion est provoquée par l'étincelle d'une bougie. Au contraire, le moteur Diesel repose sur l'auto-inflammation du mélange air-carburant comprimé dans 1/20 du volume du cylindre (à environ 65 bars), la température s'élève à environ 450°C. Sitôt comprimé, le mélange s'enflamme seul (sans bougie) presque immédiatement. En brûlant, il augmente fortement la température et la pression, repoussant le piston qui fournit un travail sur une bielle, laquelle entraîne la rotation du vilebrequin (axe moteur). Un moteur Diesel 4 temps fonctionne comme suit (Figure 55) :

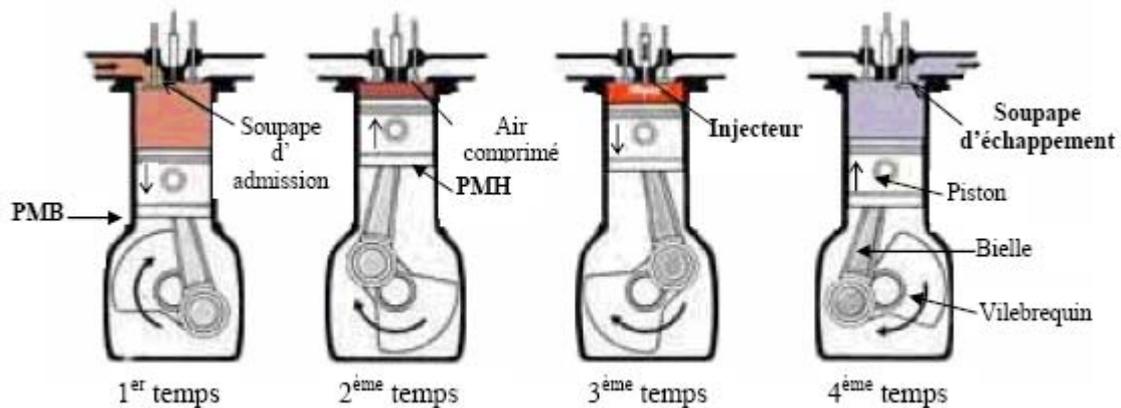


Figure 55 : Cycle de fonctionnement d'un moteur diesel<sup>95</sup>

#### - 1<sup>er</sup> temps : Admission

La soupape d'admission est ouverte, en descendant, le piston aspire de l'air frais dans le cylindre.

#### - 2<sup>ème</sup> temps : Compression

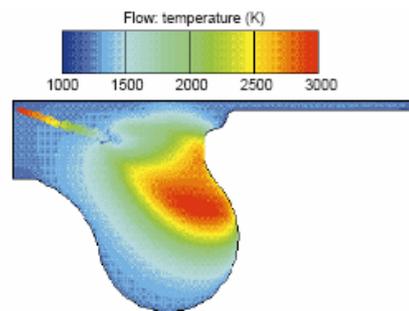
Les soupapes sont fermées, le piston comprime l'air en remontant, la température augmente (400 à 600 °C). Peu avant le Point Mort Haut (PMH), le combustible dosé par la pompe d'injection, est pulvérisé sous haute pression dans la chambre de combustion ; là, il est vaporisé et mélangé à l'air comprimé.

<sup>95</sup> G. Bodin, J.L. Cournut, S. Picard, *Fonctionnement et maintenance du véhicule Tome 2*, éd. Delta Press, 1997, 180 p.

### - 3<sup>ème</sup> temps : Détente

Les soupapes sont fermées. La combustion naît par auto-inflammation dans une ou plusieurs zones de la chambre où sont réunies les conditions de température, pression et concentration, nécessaires au déclenchement du processus. Le gradient de pression est alors élevé et provoque l'émission d'un bruit caractéristique de combustion. Le déroulement de ce dernier est ensuite gouverné par l'évolution, dans le temps, de la quantité de combustible injectée. Notons que la flamme est dite de diffusion, car le mélange se forme essentiellement pendant la combustion.

La figure 56 présente le gradient de température obtenu par simulation numérique dans le cas d'un moteur à injection par rampe commune (moteur HDi de PSA)<sup>96</sup>.



**Figure 56 : Simulation du gradient de température lors de la combustion dans un cylindre de moteur diesel à injection à rampe commune**

Cette technique de simulation de la dynamique des fluides permet d'étudier l'interaction entre le spray et la géométrie de la cuvette de piston.

La pression des gaz produits par la combustion repousse le piston vers le bas.

### - 4<sup>ème</sup> temps : Echappement

La soupape d'échappement étant ouverte, le piston remonte en chassant les gaz brûlés.

Pour réaliser ces 4 étapes, le piston effectue 2 allers-retours Point Mort Haut (PMH)/Point Mort Bas (PMB) et le vilebrequin situé à son extrémité effectue 2 tours. Un cycle moteur correspond donc à 2 tours vilebrequin.

<sup>96</sup> A Taklanti and B Delhay, Multi-Dimensional Modeling of the Aerodynamic and Combustion in Diesel Engines, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 54, **1999**, No. 2

- ***Améliorations du moteur diesel***

Le moteur diesel doit son succès essentiellement à son rendement supérieur à celui du moteur à essence et à sa moindre consommation. Cependant, l'hétérogénéité initiale du système air-carburant, inhérente au processus de combustion, l'existence d'une flamme de diffusion, et l'intervention de nombreux paramètres aérodynamiques liés à la conception technologique de la chambre de combustion, rendent extrêmement complexe la maîtrise du déclenchement et du déroulement de la combustion dans un moteur diesel. Les dernières innovations concernant le moteur diesel sont les suivantes :

- **l'injection directe à haute pression**

Avec les nouveaux injecteurs-pompe, rampe commune et à commande piézo-électrique la pression atteint jusqu'à 1800 bars ce qui assure une meilleure pulvérisation du gazole et donc une meilleure combustion ; cette technologie inventée par une filiale de Fiat porte le nom de HDI pour les véhicules du groupe Peugeot S.A. pour « High-pressure Direct Injection ». Cette innovation consiste en un dispositif déconnecté du système d'injection mécanique. Le système du Common Rail du moteur HDi sépare les différentes fonctions de l'injection. La pression, autrefois uniquement définie par le ressort, est désormais variable et le système d'injection contrôlé par un système électronique indépendant. Ce dispositif, le calculateur, réalise une série d'opérations qui activent les injecteurs selon un programme préétabli. Il donne au moteur plus de couple. De plus, étant découplé de la mécanique, ce système permet de générer plusieurs injections au cours d'un cycle moteur : les injections multiples.

Le moteur HDi permet de réduire à la source les émissions :

- de CO (monoxyde de carbone) de 40% (il est produit en cas de combustion incomplète, c'est-à-dire quand il n'y a pas assez d'air ; or le moteur Diesel fonctionne en excès d'air et produit donc peu de CO),
- de HC (hydrocarbures totaux dans les gaz d'échappement) de 50%,
- de particules de 60%,
- de CO<sub>2</sub> de 20%.

Ceci s'accompagne d'une moindre consommation de carburant (-20%)<sup>97</sup>. Enfin, le moteur HDi bénéficie d'une réduction du bruit et des vibrations.

---

<sup>97</sup> source PSA Peugeot Citroën

- **L'utilisation d'un turbocompresseur :**

Le turbocompresseur de suralimentation (les plus récents modèles sont « à géométrie variable », technologie qui leur permet d'être plus performants à bas régime) permet de récupérer l'énergie perdue à l'échappement (environ 25 % de l'énergie fournie par le carburant) et de l'utiliser pour augmenter la quantité d'air (donc d'oxygène) introduite dans le moteur.

- **L'utilisation du recyclage des gaz d'échappement (EGR) :**

La recirculation des gaz d'échappement (E.G.R.) permet de réduire les émissions de NOx dans les gaz brûlés dans les fonctionnements moteur chaud, faible charge. La réintroduction de gaz d'échappement dans les gaz frais diminue la température de combustion et permet d'abaisser d'environ 30% la production de NO dans les gaz d'échappement<sup>98</sup>. Le taux de recyclage pourra être variable selon le type de pilotage de la vanne (tout ou rien, pilotée jusqu'à 60%).

**Bilan**

À l'origine considéré comme un moteur « sale » du fait de son carburant moins raffiné et du bruit important qu'il produisait, le Diesel est aujourd'hui très performant en termes de pollution aussi bien atmosphérique que sonore. Les motorisations Diesel produisent actuellement moins de CO<sub>2</sub> que leurs équivalents à essence, et ont réglé en partie leur problème de particules grâce aux filtres à particules (voir chapitre III.).

Ces améliorations ont amené le diesel à 43,2 % du parc automobile français en 2004 et à près de 70 % des nouvelles immatriculations en 2005. Les émissions de particules arrivent aux limites du mesurables et nécessitent le développement de méthodes d'analyse des polluants à la mesure des innovations mises en œuvre et qui font l'objet du présent mémoire.

---

<sup>98</sup> P. Degobert, *Techniques de l'Ingénieur*, B2710, 1994.

### III.2.2. Normes et Cycles européens normalisés

#### - Normes applicables aux émissions des véhicules particuliers

Les véhicules diesel neufs doivent respecter des normes d'émissions fixées dans le cadre de directives européennes.

Valeurs limites d'émission en g/km	Euro I	Euro II	Euro III	Euro IV	Euro V ***
CO	2,72	1	0,64	0,5	?
HC + NOx	0,97	0,7	0,56	0,3	?
NOx	-	-	0,5	0,25	0,2
Particules	0,14	0,08	0,05	0,025	0,005
Date d'entrée en vigueur	31/12/92 *	01/01/97 **	01/01/01	01/01/06	?

\* : 31/12/1994 pour les véhicules à injection directe

\*\* : 01/02/1999 pour les véhicules à injection directe

\*\*\* : proposition en cours d'étude

**Figure 56 : Normes européennes d'émissions pour les véhicules diesel**

La réglementation Euro IV est la dernière en date d'une série de réglementations, dont la première remonte à 1972 (et ne concernait alors que le CO). Elle est entrée en vigueur en 2005 pour tous les nouveaux modèles mis sur le marché à partir du 01/01/2005 et s'appliquera à l'ensemble des véhicules en 2006.

La future norme Euro V est en cours d'élaboration. Elle s'adressera aux véhicules diesel vendus dans l'Union Européenne probablement fin 2008. Les propositions de limitations s'orienteraient vers 0.200 g/km de NOx et 0.005 g/km of particules (PM).

#### - Normes applicables aux émissions des véhicules particuliers

En Europe, les cycles ECE (nommé également UDC pour Urban Driving Cycle) et EUDC (pour Extra Urban Driving Cycle) définissent des vitesses de consigne à l'opérateur. La majorité des essais analysés au cours de cette étude ont été réalisés suivant cette procédure.

Ce cycle de fonctionnement nommé MVEG (ECE+EUDC) tire son nom du principal groupe de travail de la commission européenne (Motor Vehicles Emissions Group) qui travaille sur l'élaboration des règlements qui servent à la certification des véhicules légers.

La procédure complète comprend 4 cycles ECE suivi d'un cycle EUDC. Préalablement, le véhicule est préconditionné pendant 6 heures. Pour Euro 1 et Euro 2 (MVEG-A), le moteur était maintenu au ralenti pendant 40 secondes, avant le début du premier cycle. Désormais, la

collecte des polluants s'effectue dès le démarrage à froid du moteur (MVEG-B, ou New European Driving Cycle). Les émissions sont échantillonnées selon le système CVS (Constant Volume Sampling), analysées puis exprimées en g/km. La figure 58 présente les 3 phases de la procédure d'essai moteur.

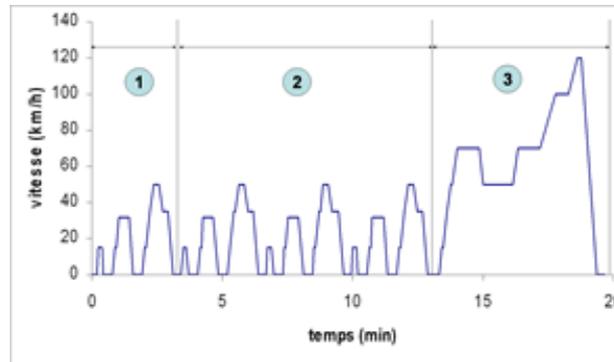


Figure 58 : Cycle MVEG (4 ECE + 1 EUDC)

La phase 1 comprend un premier cycle ECE représentant 1 km de circulation urbaines moteur froid. La phase 2 correspond à trois cycles urbains moteur chaud. La phase 3 correspond à environ 7 km en conditions de circulation extra urbaine (vitesse maxi 120 km/h).

### III.2.3. Motorisations utilisées

La majorité des essais moteurs utilisés pour la collecte des échantillons de particules a été réalisés sur des moteurs PSA HDi d'une cylindrée 2.2 litres (moteur type DW12).

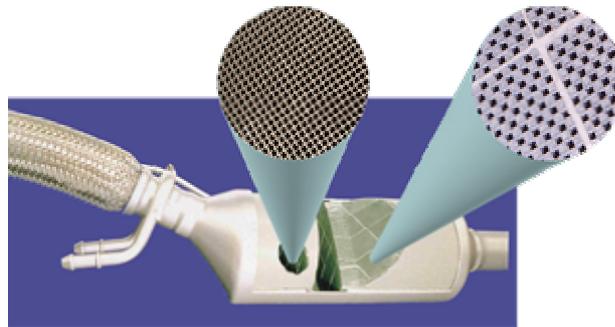
D'autres essais ponctuels ont été réalisés sur des moteurs PSA de 1.9 litres de cylindrée (Type XU9, à injection indirecte), de 2.0 litres (HDi, DW10) et des moteurs VAG à injecteurs pompe (1.9 TDi). Nous décrivons ici brièvement le moteur DW12 (PSA 2.2 HDi). Les moteurs DW sont issus d'une famille de moteurs à 4 cylindres, introduite en 1998, en remplacement des moteurs de type XU. Le DW12 est un moteur à double arbre à cames en tête, équipé de 4 soupapes par cylindre. Il utilise une rampe d'injection commune (common-rail) et un turbo à géométrie variable. Sa puissance est de 100 kW soit 136 chevaux.

### III.2.4. Procédés de post-traitement : le Filtre A Particules (FAP<sup>®</sup>, PSA)

Malgré une diminution notable apportée par les innovations technologiques au niveau des moteurs (injection haute pression, EGR...), les rejets de particules restent un problème majeur

des moteurs diesel. L'invention et la mise sur le marché de procédés de post-traitement des émissions polluantes tels que le Filtre à Particule (FAP<sup>®</sup> commercialisé sur les véhicules PSA) a pour objectif l'éradication des émissions particulaires des motorisations Diesel équipant les véhicules particuliers.

Le filtre à particule est monté sur la ligne d'échappement sous le véhicule à la place réservée habituellement au catalyseur. Il est constitué de 2 parties visibles sur la figure 59, un précatalyseur d'oxydation et le filtre :



**Figure 59 : Vue éclatée d'un FAP et de son précatalyseur**

Le filtre travaille selon plusieurs phases :

- 1ère phase, le **chargement** des particules :

Pendant cette phase le filtre stocke les particules.

- 2ème phase, la **régénération**

La régénération consiste à brûler périodiquement, tous les 300 à 500 km, suivant l'utilisation du véhicule, les particules accumulées dans le filtre. En présence d'oxygène, la régénération par combustion des particules s'effectue naturellement lorsque la température des gaz d'échappement dépasse 550°.

Ces 550°C sont très éloignés des températures observées dans la plage classique d'utilisation du moteur HDi. D'une part, les progrès réalisés sur le rendement moteur ont réduit l'énergie dissipée à l'échappement. D'autre part, en ville, le moteur est thermiquement peu sollicité et la température à l'échappement varie généralement de 150° à 200°C.<sup>99</sup>

Afin de combler cet écart de température de façon transparente pour le conducteur, divers procédés sont utilisés.

En premier lieu, le fonctionnement correct du FAP est géré par le calculateur du système d'injection du "Common-rail". Cette technologie autorise des injections multiples qui

<sup>99</sup> Documents PSA

gènèrent, chaque fois que cela est nécessaire, une augmentation de la température des gaz de combustion supérieure à 300° C. Par une gestion appropriée du système d'injection "common rail", l'opération d'augmentation de la température s'effectue en deux étapes :

- une **post-injection** de carburant en phase de détente crée une postcombustion dans le cylindre et entraîne une hausse de la température de 200 à 250° C
- une **post-combustion** complémentaire, générée par un précatalyseur d'oxydation placé en amont du filtre, traite les hydrocarbures imbrûlés issus de la post-injection. La température peut ainsi augmenter de plus de 100° C

Même dans les conditions de conduite les plus défavorables où le moteur n'a pas le temps de monter en température, ces opérations, lorsqu'elles sont déclenchées, permettent de dépasser le seuil des 450° C dans les gaz de combustion. Pour atteindre le seuil de régénération, le carburant est additivé avec de l'Eolys<sup>®</sup>, un composé à base de cérine (CeO<sub>2</sub>) (et d'oxyde de fer dans le cas de l'Eolys 176 utilisé depuis 2002 et qui permet de repousser l'entretien de FAP à 200 000km) mis au point par la société Rhodia, qui abaisse la température naturelle de combustion des particules à 450° C, soit environ 100°C de moins que leur température naturelle de combustion.

De nombreux tests ont été effectués et ont démontré l'innocuité de l'Eolys<sup>®</sup> vis-à-vis de la santé et de l'environnement. Il a reçu l'agrément des ministères de l'Environnement français et allemand et a obtenu la notification européenne qui autorise sa commercialisation et son utilisation. La régénération du filtre est pilotée l'électronique du moteur. Un capteur de pression suit l'état de colmatage du filtre et déclenche, dès que nécessaire, l'opération de régénération. Cette régénération s'effectue grâce à des postcombustions contrôlées qui portent la température des gaz d'échappement à 450°-500° C à l'entrée du filtre. Une régénération complète nécessite deux à trois minutes. Elle s'effectue tous les 300 à 500 km. Les performances du FAP sont présentées dans le tableau 4 :

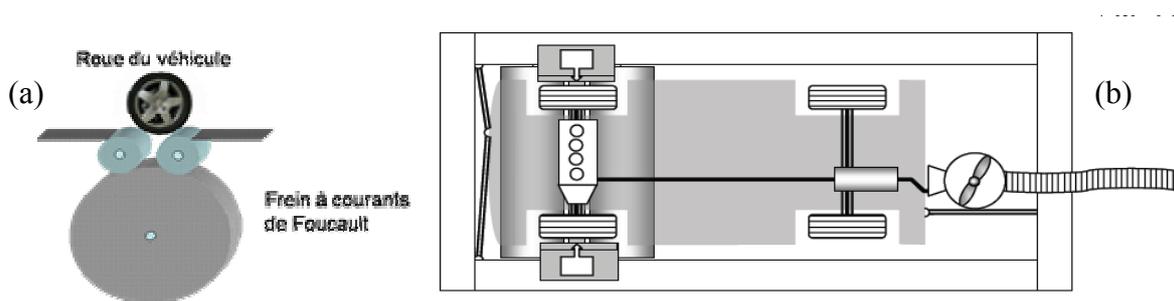
<i>Particules en g/km</i>	<b>Sans système FAP</b>	<b>Avec système FAP</b>
Utilisation urbaine	0,044	0,002
Utilisation non urbaine	0,03	0,001

**Tableau 4 : Performances du FAP sur les émissions de particules en conduite urbaine et extra-urbaines, diminution d'un facteur 22 à 30 de la masse de particules en fonction des conditions d'utilisation (données PSA)**

Les quantités de particules émises par des véhicules équipés de FAP sont très faibles et proches des limites de détections de balance utilisées pour la pesée des filtres de collecte. La quantité de particules collectée pour de tels échantillons est insuffisante pour fournir une information sur les composés adsorbés en utilisant la technique de référence (extraction puis analyse GC/MS). Ceci justifie le développement d'une technique d'analyse de très haute sensibilité de la phase particulaire à l'échappement de tels véhicules.

### III.2.5. Principe du banc à rouleaux

Cet équipement permet de faire fonctionner des véhicules de moins de 3,5 tonnes. Il permet d'étudier les émissions de polluants réglementés ou non réglementés, et l'analyse des tailles des particules. Ces analyses se font sur la base des cycles réglementaires (MVEG, FTP pour Federal Test Procedure qui est l'équivalent américain du MVEG, etc) représentatifs des véhicules en usage réel.



**Figure 60 : schéma d'un banc à rouleaux (a) : vue de profil ; (b) vue de dessous**

Le banc à rouleaux est constitué par deux trains de rouleaux situés sous la chambre d'essais, sous les roues motrices (entraxe 4,80m - voie max. 1,60m - diamètre des rouleaux 1,20m). Ces deux grands rouleaux sont reliés au deux petits rouleaux présentés sur la figure 60. Les rouleaux sont reliés à un frein à courants de Foucault. Le frein peut dissiper une puissance maximale de 150 kW et la vitesse périphérique maximale des rouleaux est de 55 m/s.

Des capteurs déterminent la valeur du couple de freinage et fournissent les informations nécessaires à la régulation de la vitesse de rotation des rouleaux ou à la réalisation de simulations routières.

### III.2.6. Dispositifs d'analyse en ligne

Le dispositif d'analyses (Horiba 9300T) est relié à la sortie du pot d'échappement du véhicule placé sur le banc à rouleaux. Les gaz d'échappement sont envoyés dans un tunnel de dilution, capable d'éliminer complètement la condensation d'eau dans les systèmes de dilution et d'échantillonnage. Ce système permet également de simuler la dilution des gaz et des particules dans l'atmosphère. Le prélèvement est dit à volume constant (Constant Volume Sampling). Dans ce cas, on réalise une dilution variable de l'aérosol d'échappement avec de l'air ambiant filtré pour maintenir un débit total (air + échantillon) constant dans toutes les conditions de marche. Un schéma du dispositif de prélèvement est présenté en figure 61.

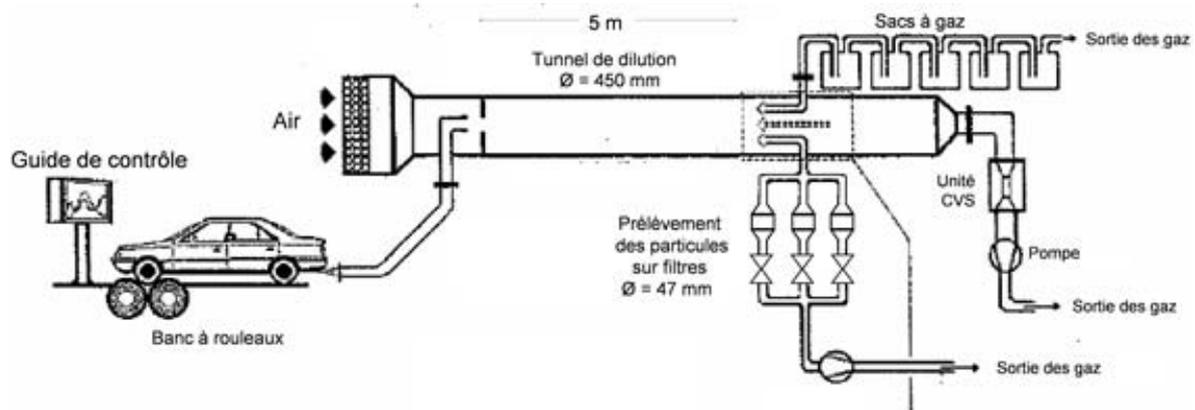


Figure 61 : Schéma du dispositif de prélèvement des émissions à l'échappement des véhicules diesel

A l'aide de ce dispositif, différents polluants gazeux sont mesurés :

- ***monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>):***

Le dosage du CO par absorption infrarouge présente l'avantage de ne pas être destructif ; il s'agit d'une méthode directe, qui ne recourt pratiquement à aucun produit chimique. La mesure se fait à  $\nu = 2160 \text{ cm}^{-1}$  pour CO et  $\nu = 700 \text{ cm}^{-1}$  pour CO<sub>2</sub>.

- ***hydrocarbures (HC):***

Si l'on injecte dans une flamme air-hydrogène des molécules contenant des atomes de carbone, on obtient des ions dont on peut mesurer la concentration en recueillant le courant sur une électrode placée au dessus de la flamme. Le détecteur à ionisation de flamme (FID en

anglais) donne une réponse proportionnelle à la quantité d'hydrocarbures présents. Cependant, le détecteur n'est pas spécifique et répond à la quasi totalité des composés organiques présentant des liaisons carbone-hydrogène, on parle donc d'analyseur d'hydrocarbures totaux. La réponse des appareils dépend aussi de la teneur en oxygène du gaz à analyser. Il faut donc calibrer l'appareil avec un mélange dont la teneur en oxygène est du même ordre que celle du gaz à analyser. La calibration des appareils est effectuée au moyen de mélanges étalons air-méthane sous pression. Le coefficient de réponse des produits organiques diffère selon les groupements fonctionnels des molécules. Il y a également d'autres facteurs qui doivent être pris en compte comme la géométrie ou la température de la flamme. Dans le cas de mélange, le résultat obtenu ne peut être que qualitatif. De plus, il est possible d'analyser n'importe quel hydrocarbure avec des appareils étalonnés au moyen d'un mélange air-méthane, mais le résultat est exprimé en ppm équivalent méthane.

- *oxydes d'azote (NOx):*

La chimiluminescence est un phénomène par lequel certaines molécules portées à un état excité par une réaction chimique retournent à l'état fondamental en restituant une partie de l'énergie sous forme d'émission de photons. Le phénomène utilisé ici est la chimiluminescence du monoxyde d'azote après réaction avec l'ozone. Cette technique, aboutie en 1978, est aujourd'hui la plus employée pour les mesures d'oxydes d'azote (NOx).



Il s'agit en fait de placer l'échantillon à étudier en présence d'ozone en excès. Il y a alors émission de lumière ; cette émission est proportionnelle à la concentration en monoxyde d'azote. On peut grâce à un photomultiplicateur (préalablement étalonné) déterminer la concentration en NO. En pratique, on considère un échantillon à analyser contenant, entre autres, une certaine quantité de monoxyde d'azote et une autre de dioxyde d'azote. On sépare l'échantillon en deux parties homogènes et de même volume.

Le premier volume est envoyé dans une chambre à réaction où il est mélangé à de l'ozone présent en excès. Le rayonnement produit selon le mécanisme rappelé ci-dessus est mesuré par un photomultiplicateur. On en déduit la concentration [NO] de l'échantillon initial.

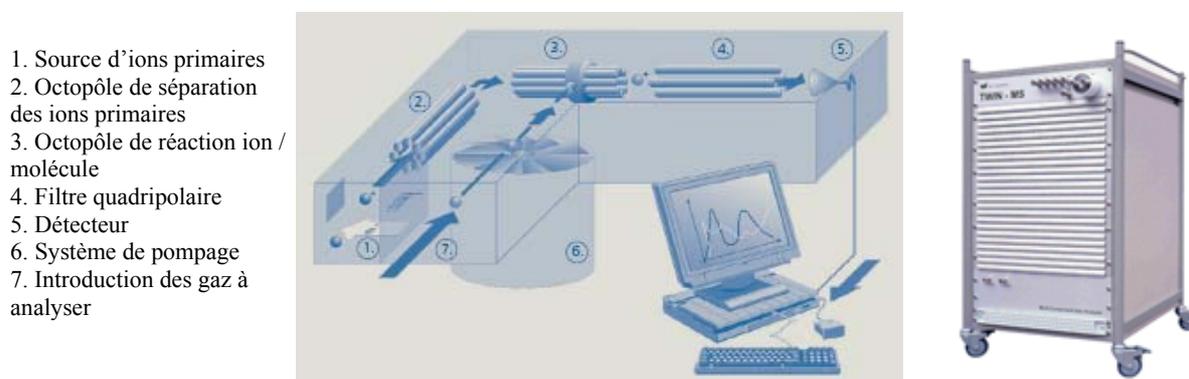
Le second volume est envoyé dans un four à catalyse en molybdène chauffé à haute température. Tous les oxydes d'azote sont alors réduits en NO. Ce volume ne contenant plus que le NO est envoyé dans une autre chambre de réaction où il est mélangé à l'ozone en excès.

Le rayonnement émis est maintenant proportionnel à la quantité totale d'oxydes d'azote NO<sub>x</sub>.  
On détermine [NO<sub>2</sub>] par soustraction :  $[NO_2] = [NO_x] - [NO]$

### III.2.7. Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse (SM)

#### - Description de l'appareil

Afin de suivre en temps réel, la composition des gaz d'échappements, un spectromètre de masse (Twin MS, V&F) a été installé au BVE (Banc Véhicule Environnement) au département Essais Moteurs au Centre de Recherches de Gonfreville.



**Figure 62 : Schéma de principe (à gauche) et vue frontale du TwinMS (à droite)**

Cet appareil (Figure 62) est constitué de deux spectromètres à analyseurs de type quadripolaires montés (Airsense 2000, V&F) en parallèle afin d'étudier l'efficacité des procédés de post-traitement (catalyseurs, FAP...) en réalisant des prélèvements de gaz bruts en amont et en aval du catalyseur et du FAP.

L'ionisation chimique peut être faite par l'un des différents gaz réactifs (Hg, Xe ou Kr) préalablement ionisé par impact électronique et choisi en fonction de l'énergie d'ionisation des molécules à analyser.

#### - Polluants gazeux dosés:

En pratique, les mesures sont réalisées pendant un essai moteurs normalisé (cycles) soit en ionisation au mercure (vapeurs de mercure, Hg) soit au Xénon (Xe).

L'ionisation au mercure (10,54 eV) est plus douce que celle au xénon (12,13 eV). Le mercure est utilisé pour l'analyse d'hydrocarbures (benzène, isobutène, propène, toluène), d'oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) et de composés soufrés (H<sub>2</sub>S et CH<sub>3</sub>SH). Le xénon est utilisé pour l'analyse de COS et de SO<sub>2</sub>. Il est également possible de doser O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, HNO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O. Une source au krypton (13,9 eV) est également disponible pour analyser CO<sub>2</sub>, CO.

### III.2.8. Dispositif de prélèvement des particules

Les particules sont recueillies au moyen de deux filtres (filtre primaire et filtre secondaire) installés en série dans le flux de gaz d'échantillonnage<sup>100</sup> (Figure 63).

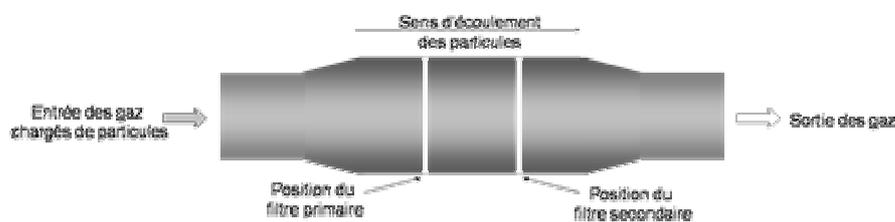


Figure 63 : Schéma du prélèvement des particules sur filtre

Compte tenu du facteur de dilution, la quantité de particules réellement émise par le véhicule ( $M$ , en g/km) et reliée à la quantité recueillie dans chaque paire de filtres (pesée de la masse  $m$  de particules, en g) par la formule suivante:

$$M = \frac{V_{\text{mix}}}{V_{\text{ep}} \cdot d} \cdot m \rightarrow m = M \cdot d \cdot \frac{V_{\text{ep}}}{V_{\text{mix}}}$$

où :  $V_{\text{ep}}$  : débit à travers le filtre

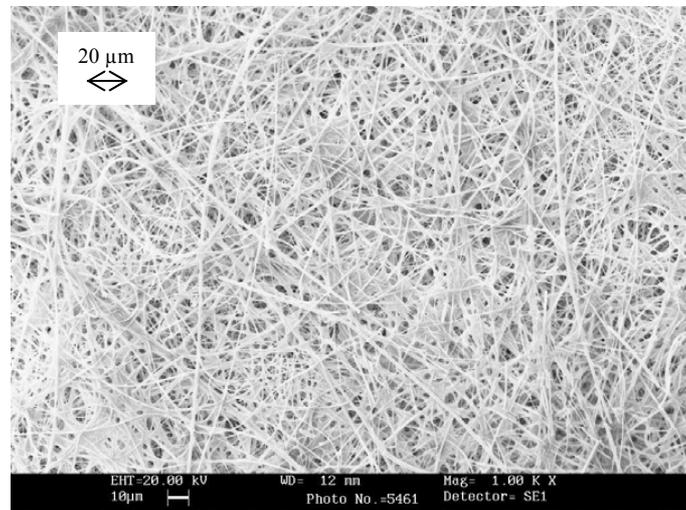
$V_{\text{mix}}$  : débit dans le tunnel

$d$  : distance parcourue

La surface des filtres doit être réalisée en un matériau hydrophobe et inerte vis-à-vis des constituants des gaz d'échappement (PTFE ou matériau équivalent). Les filtres utilisés sont en micro fibres de verre borosilicate renforcé par des fibres de verre tissées et lié par du PTFE (Pallflex TX40H120WW,  $\varnothing=47$  mm).

<sup>100</sup> Directive 88/436/CEE du Conseil du 16 juin 1988

L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) présentée en figure 64 donne un aperçu de la structure du filtre.



**Figure 64 : Image MEB d'un filtre vierge utilisé pour le prélèvement**

Ils sont couramment utilisés pour l'analyse organique des suies et répondant à la norme ISO 81-78.

### III.2.9. Paramètres étudiés

A l'aide des dispositifs d'analyses et des différents capteurs placés sur le véhicule et de la méthode d'analyse des particules développée lors de cette étude, il est possible de suivre de nombreux polluants en fonction de nombreux paramètres. D'une part, les caractéristiques propres au véhicule peuvent être testés :

- type d'injection (indirecte, injecteurs pompes, rampe commune)
- cylindrée du moteur (1800, 1900, 2000 et 2200 cm<sup>3</sup>)
- taux d'EGR,
- présence ou non d'un dispositif de post-traitement (FAP)
- vieillissement du véhicule et des procédés de post-traitement,

D'autre part, des caractéristiques relatives aux fluides :

- formulation du carburant et de lubrifiant,
- taux de soufre, d'aromatiques
- taux d'additifs (esters méthyliques de colza, ...)

Enfin, les émissions peuvent être étudiées en fonction des conditions d'utilisation du véhicule comme :

- les différentes phases d'un essai normalisé
- le régime moteur en fonctionnement stabilisé (température des gaz d'échappement, du catalyseur...)

### **Bilan**

Les deux types d'échantillons de particules ont permis de tester la méthodologie analytique développée dans cette étude.

D'une part, les **échantillons formés par onde de choc** serviront de suies modèles afin d'étudier les mécanismes de combustion et de formation des particules dans des conditions contrôlées. L'étude en parallèle des paramètres cinétiques de formation des suies par ondes de choc menée par Olivier Mathieu au LCSR lors de ces trois années a permis une interactivité importante conduisant notamment à améliorer le prélèvement des échantillons et ainsi en tirer des informations plus pertinentes. Par exemple, l'influence de paramètres tels que la richesse d'un mélange sur la nature des composés adsorbés à la surface de suies a pu être mise en évidence sur ce type d'échantillons.

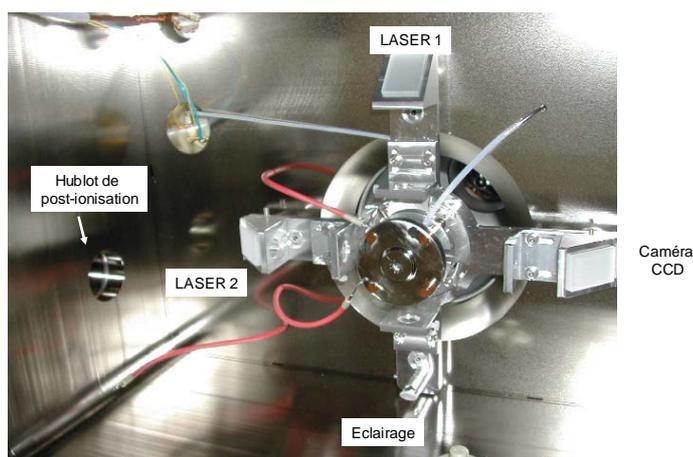
D'autre part, les **particules collectées dans des conditions normalisées à l'échappement de véhicules diesel de dernière génération**, équipés de FAP, représentent des échantillons très faiblement chargés, où les techniques d'analyse classiques atteignent leurs limites. Nous verrons que la technique d'analyse par désorption/ionisation laser fournit une information pertinente sur la nature des HAP adsorbés avec une sensibilité très élevée.

Le chapitre suivant présente les développements instrumentaux et méthodologiques réalisés lors de cette étude sur le spectromètre de masse à temps de vol (MALDI-TOFMS Bruker Reflex IV) pour analyser comparativement les deux types de particules avec le maximum de sélectivité et de sensibilité.

## Chapitre IV : Développements instrumentaux et méthodologiques en ablation/ionisation laser

Le développement et l'optimisation d'un instrument permettant l'analyse la plus sensible possible de particules issue de la combustion ont été le fil conducteur de cette étude. En s'appuyant sur l'expérience du laboratoire dans le domaine des microsondes laser à multiples longueurs d'ondes (LAMMA, LDI-FTICRMS), le but de ce travail a été de mettre au point un tel développement sur la base du spectromètre de masse à temps de vol dédié à l'analyse par MALDI dont le LSMCL a fait l'acquisition en 2001.

Dans cet objectif, la source d'ionisation (Scout MTP) avait d'ores et déjà été aménagée selon le cahier des charges du laboratoire pour accueillir un second trajet optique en intégrant les hublots et éléments optiques nécessaires.



**Figure 65 : Photographie de l'intérieur de la source du (MA)LDI-TOFMS**

La figure 65 précédente présente l'intérieur de la source d'ionisation du spectromètre. On peut y voir les éléments prévus lors de sa conception pour la mise en œuvre de cette étude (hublot pour le faisceau laser de post-ionisation et voie laser 2).

Dans sa configuration d'origine (Figure 66), l'appareil est équipé d'un laser à azote ( $\lambda = 337$  nm). Le faisceau laser est légèrement défocalisé, c'est-à-dire que le point focal est situé juste en arrière du porte échantillon avec un angle d'incidence de  $45^\circ$ .

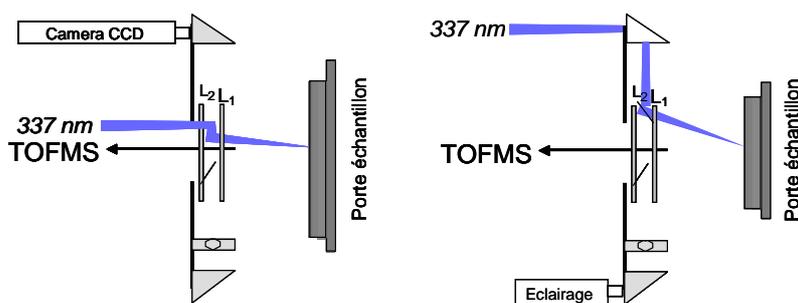


Figure 66 : Schéma optique de la LDI à 337 nm (configuration d'origine vue du dessus et de profil)

La longueur d'onde de ce laser ne permet pas l'ionisation directe de composés aromatiques polycycliques. La figure 67 présente les spectres de masse LDI-TOFMS en mode positif obtenus en utilisant le laser à 337 nm pour analyser des particules recueillies au niveau du collecteur des gaz d'échappement (près de la vanne EGR) d'un véhicule diesel HDi équipé d'un FAP (fonctionnant avec un gazole additivé de cérine).

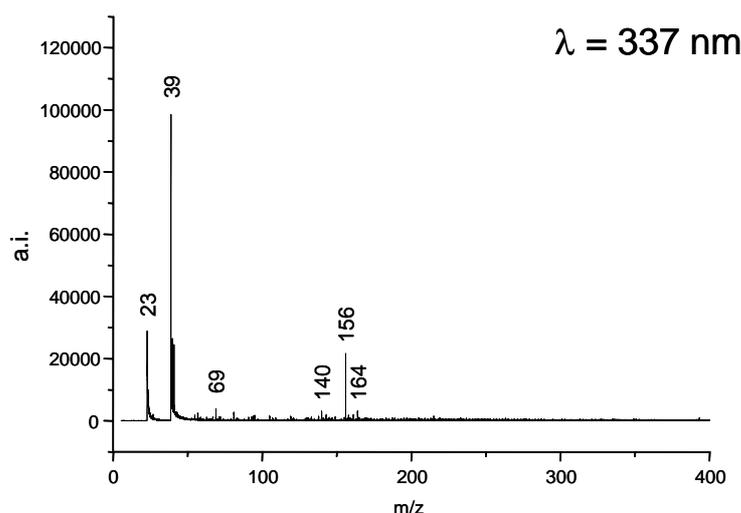


Figure 67 : Spectres de masse LDI-TOFMS de particules recueillies au niveau du collecteur des gaz d'échappement d'un véhicule diesel HDi équipé d'un FAP, obtenus à 337 nm

On observe que sur le spectre obtenu à 337 nm aucun HAP n'est détecté, et que seuls les composés relatifs au catalyseur du pyrolyse des particules du dispositif FAP sont détectés ( $\text{Ce}^+$ ,  $\text{CeO}^+$  et  $\text{CeC}_2^+$ ). Ceci est dû au fait que l'énergie apportée par le laser à 337 nm ( $h\nu = 3,5 \text{ eV}$ ) pour un processus biphotonique est inférieure à l'énergie d'ionisation des HAP ( $E_{\text{I}_{\text{HAP}}} > 7,5 \text{ eV}$ ).

L'ionisation de ces composés peut toutefois être réalisée à 337 nm d'onde à l'aide d'une matrice, ou de complexants à transferts de charges comme l'ont démontré C. Schmitt<sup>101</sup> et V. Carré<sup>102</sup>. Dans ces deux études réalisées au LSMCL, l'élaboration d'une stratégie mettant en jeu un complexant à transfert de charge comme matrice a été évaluée. Cette approche peut être considérée comme un cas particulier de l'ablation/ionisation laser des HAP complexés par un accepteur d'électrons  $\pi$ . En particulier, la 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) est un accepteur qui absorbe à 337 nm, longueur d'onde qui forme des complexes donneurs-accepteurs d'électrons  $\pi$  avec les composés aromatiques polycycliques. L'efficacité de ce processus est optimale à des longueurs d'onde inférieures à 230 nm, ce qui implique l'utilisation d'un laser coûteux (Excimère ou Nd:YAG en 5<sup>ème</sup> harmonique à 212,8 nm). Néanmoins, la sensibilité s'est avérée insuffisante pour l'analyse de particules de motorisations modernes couplées à des procédés de post traitement comme le FAP.

#### **IV.1. Couplage d'un laser Nd:YAG (266 nm) sur le spectromètre à temps de vol**

La stratégie adoptée dans cette étude est d'utiliser une longueur d'onde relativement courte afin d'obtenir une ionisation directe des HAP sans ajout de complexant ou de matrice pouvant modifier l'état de surface de l'échantillon, avec un spectromètre de masse de plus haute sensibilité comme le TOFMS. La première étape de cette étude a donc consisté à coupler un laser dont la longueur d'onde est appropriée à l'ionisation directe des HAP et de leurs dérivés. Compte tenu de l'expérience du laboratoire dans ce domaine<sup>103,104</sup>, le choix de la longueur d'onde s'est porté sur la quatrième harmonique d'un laser Nd:YAG ( $\lambda = 266$  nm).

A titre d'exemple la figure 68 présente l'analyse à 266 nm de l'échantillon dont l'analyse à 337 nm, présentée en figure 67, ne permet pas la détection d'aucun HAP.

L'analyse à 266 nm permet quant à elle d'observer de nombreux HAP et leurs dérivés alkylés. Ceci s'explique par le fait qu'à 266 nm l'énergie est de 4,6 eV/photon, soit une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation des HAP dans un processus biphotonique.

---

<sup>101</sup> Schmitt Céline, Etude de l'Ablation/Ionisation Laser de Complexes Donneur-Accepteur d'Electrons Couplée à la Spectrométrie de Masse – Application à l'Analyse des HAP et de leurs Isologues Soufrés, Thèse de l'Université de Metz, **1999**

<sup>102</sup> Carré Vincent, Caractérisation par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de particules émises par des véhicules diesel - Mise en place d'une méthode impliquant la formation de complexes à transfert de charge, Thèse de l'Université de Metz, **2003**

<sup>103</sup> Muller J.-F., Verdun F., Krier G., Lamboule M., Muller D., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1985**, 64: 127-138

<sup>104</sup> Verdun F., Muller J.-F., Krier G., *Laser Chem.*, **1985**, 5: 5297

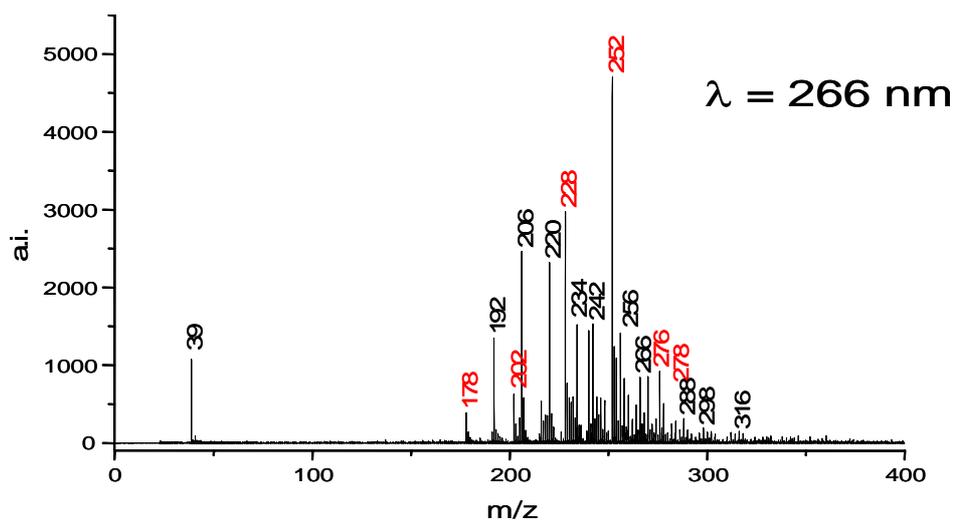


Figure 68 : Spectres de masse LDI-TOFMS de particules recueillies au niveau du collecteur des gaz d'échappement d'un moteur diesel HDi équipé d'un FAP, obtenus à 266 nm

L'un des objectifs de ce couplage a été de ne pas perturber les performances du spectromètre lors de son utilisation dans sa configuration d'origine. De plus, le passage d'une configuration à l'autre ne doit nécessiter que quelques minutes et aucun réajustement optique lors du passage d'une campagne d'analyses à 337 nm à une campagne d'analyses à 266 nm.

#### IV.1.1. Montage

Le faisceau laser à 266 nm entre donc dans la source d'ionisation par le trajet optique prévu lors de sa conception et atteint l'échantillon avec un angle d'incidence de 45° (Figure 69) comme dans le cas du laser à 337 nm (Figure 66).

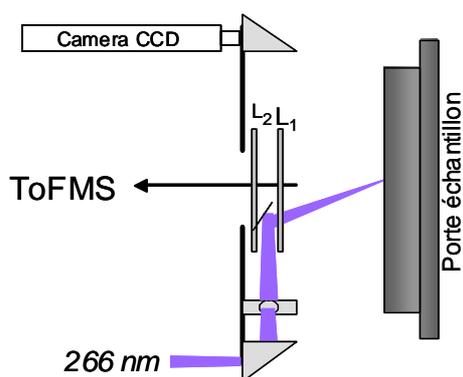
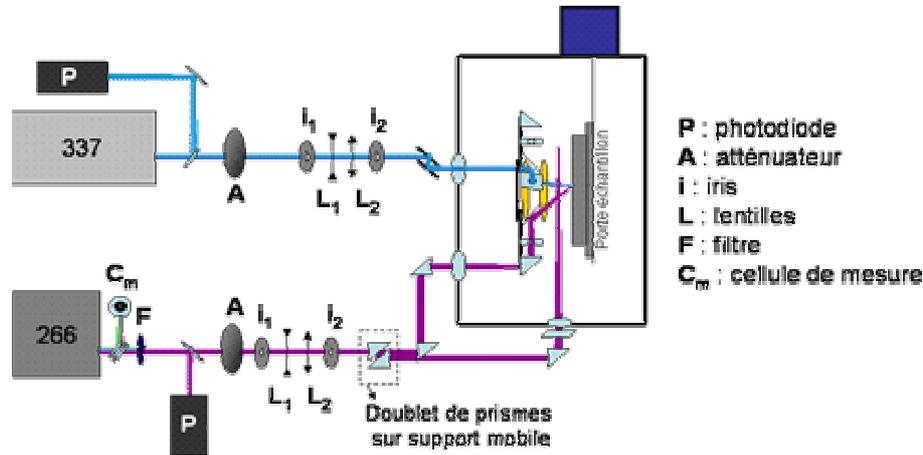


Figure 69 : Schéma optique de la désorption/ionisation laser à 266 nm (source vue du dessus)

Lors de l'élaboration du banc optique permettant l'analyse par désorption/ionisation laser à 266 nm, il a fallu prévoir la possibilité d'utiliser le laser à 266 nm pour post-ioniser le

nuage gazeux désorbé par un impact laser à 337 nm (mode L2MS). Ce montage devait permettre le passage aisé d'un mode à l'autre. De nombreux montages optiques ont été testés avant de parvenir à un banc robuste offrant une reproductibilité satisfaisante des alignements lors de passages successifs entre différents modes d'analyse. Les différents parcours optiques disponibles sur le spectromètre de masse sont représentés en figure 70.



**Figure 70 : Schéma d'ensemble des parcours optiques disponibles sur le spectromètre de masse**

Sur ce schéma, on peut tout d'abord distinguer le dispositif d'origine du laser à 337 nm. Une partie du faisceau laser est prélevé par une lamelle de quartz et renvoyé sur une photodiode (notée P). Le signal reçu par cette photodiode donne la mesure de temps initial  $t_0$ , utilisé comme référence de temps pour la mesure du temps de vol des ions. Le faisceau traverse ensuite un atténuateur circulaire variable (noté A) dont la densité optique varie de façon linéaire en fonction de son angle de rotation. A ce niveau, le faisceau ne doit pas être focalisé sous peine de dégrader de revêtement de surface de l'atténuateur. Ensuite, le faisceau laser est rendu circulaire par deux iris de diamètres d'ouverture variable ( $i_1$  et  $i_2$ ). Le doublet de lentilles ( $L_1$  et  $L_2$ ) permet de régler la focalisation du faisceau légèrement en arrière du porte échantillon pour éviter la perturbation des premières espèces formées par les derniers photons de l'impulsion laser. Enfin, par un jeu de miroirs, le faisceau laser atteint la cible avec un angle de  $45^\circ$ .

Le banc optique ajouté au spectromètre pour le couplage du laser à 266 nm est conçu de la même manière que celui d'origine. Un filtre (noté F) a été ajouté en sortie du laser Continuum Minilite I afin d'éliminer la composante résiduelle à 532 nm. L'ensemble du banc est fixé au spectromètre de masse. Chaque élément optique est placé sur des platines de

positionnement micrométrique. Au niveau de la sortie du laser, le prélèvement d'une faible partie du faisceau permet le contrôle en ligne de l'énergie du laser.

Le passage du mode de désorption/ionisation à 266 nm au mode L2MS se fait par le simple déplacement d'un doublet de prismes fixé sur un support mobile. Ce support est placé sur une platine de translation micrométrique permettant de commuter d'un mode à l'autre sans aucun problème de réalignement. Le faisceau est alors dirigé vers un nouveau prisme qui l'oriente dans la source parallèlement au porte échantillon. Le faisceau est enfin focalisé à l'aide d'une lentille cylindrique de 25 cm de distance focale.

#### IV.1.2. Contrôle du laser (énergie, profils laser, diamètre d'impact)

- **Contrôle de l'énergie du laser**

Entre la sortie du laser et le filtre, un prélèvement d'une partie du faisceau laser est prélevé et renvoyé vers une cellule de mesure d'énergie laser (Figure 71) grâce à 4 lamelles de verre accolées renvoyant chacune 4% de l'énergie incidente par face. L'énergie mesurée est donc proportionnelle à l'énergie émise par le laser. Elle fournit une indication précieuse sur l'état du laser et sur sa stabilité relative dans le temps.



**Figure 71 : Cellule de mesure d'énergie laser Gentec ED-100 UV, positionnée pour mesurer l'énergie prélevée en sortie du laser ND:YAG (notée  $C_m$  sur la figure 69)**

Ce dispositif initialement utilisé pour contrôler l'état et la stabilité relative du laser a ensuite été utilisé pour déterminer en ligne l'énergie déposée sur l'échantillon. Pour ce faire, il a fallu évaluer l'ensemble des pertes optiques du trajet du faisceau. Ainsi, le coefficient de proportionnalité entre la valeur mesurée au niveau du prélèvement et l'énergie effectivement déposée sur l'échantillon a pu être évalué. Cette étude a été réalisée avec l'aide de Manuel Gerbeau (Stagiaire DESS, mars – mai 2005). L'absorption optique de tous les éléments fixes ou variables du parcours a été mesurée. Après modélisation de l'ensemble de ces mesures, un

programme informatique de calcul de l'énergie déposée en fonction des différents paramètres variables (atténuation, ouverture des iris,...) a été développé.

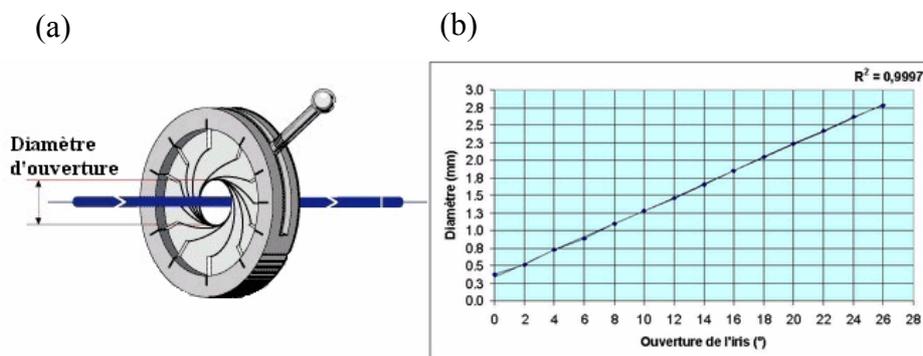
Trois types de sondes pyroélectriques ont été employés pour les mesures de transmission des éléments optiques :

- deux sondes Gentec-EO ED 100 pour des énergies de 15  $\mu$ J à 300  $\mu$ J.
- une sonde Gentec-EO ED 200 pour des énergies de 100  $\mu$ J à 5,7 J.
- une sonde Coherent J5-09 pour des énergies de 0,15  $\mu$ J à 12  $\mu$ J.

Les sondes ED 100 et ED 200 sont reliées à un boîtier DUO (Gentec-EO) qui autorise la prise de mesure de deux sondes simultanément. La sonde J5-09 est connectée à un boîtier Field Max-P de Coherent.

Dans un premier temps, l'ensemble des éléments fixes du montage a été mesuré pour en connaître l'absorption optique globale. Puis les éléments variables ont été étudiés et modélisés afin de connaître l'absorption ( $A = 1 - I/I_0$ ) ou la densité optique ( $DO = -\log I/I_0$ )

Dans le cas des iris, la DO varie en fonction du diamètre d'ouverture de l'iris, qui est directement proportionnel à l'angle de son levier (Figure 72).



**Figure 72 : (a) Schéma d'un iris ;  
(b) relation linéaire entre le diamètre d'ouverture et l'angle du levier**

La transmission des iris des deux parcours laser du spectromètre est présentée en Figure 73.

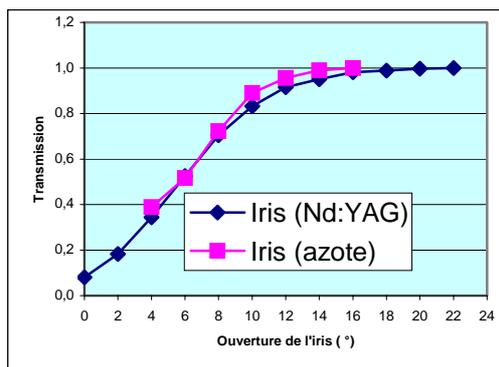


Figure 73 : transmission des iris des deux parcours laser du spectromètre

Les atténuateurs sont en silice et de forme circulaire. L'atténuation augmente continuellement sur un angle de 270°. Dans le logiciel XACQ utilisé pour la commande du MALDI-TOFMS, la variation de l'angle de 0° à 270° est convertie en pourcentage. La position de l'atténuateur exprimée en pourcentage est lue sur la station de pilotage du spectromètre. Chaque atténuateur est relié par le biais d'une courroie à un moteur piloté par l'ordinateur de la station de travail. Les résultats des mesures sont reportés dans la figure 74.

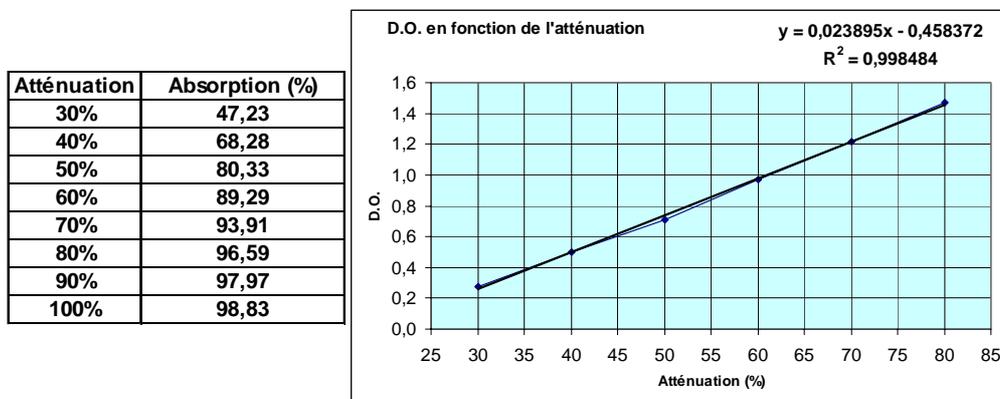


Figure 74 : Mesure de la densité optique en fonction de l'atténuation à 266 nm

Les spectres présentés dans cette étude ont été réalisés à des valeurs d'atténuation comprises en général entre 75 et 100 %. Dans cette gamme, moins de 10 % de l'énergie émise par le laser ( $E_{\text{laser}} = 2 \text{ mJ}$ ) est transmise par l'atténuateur.

- **Diamètre d'impact**

Différentes techniques ont été référencées pour déterminer le diamètre d'impact d'un laser. Les essais de mesure des impacts laser à 337 et 266 nm ont été effectués sur du PET (polyéthylène téréphtalate) aluminisé avec une énergie légèrement supérieure à celle utilisée en analyse. L'atténuation du faisceau étant de l'ordre de 75 à 100 % en analyse alors qu'elle n'est que de 30 à 40% pour la mesure du diamètre d'impact à 266 nm, et de 10 à 20 % pour le laser à azote.

Dans ces conditions d'atténuation, un seul tir laser permet de désorber la couche d'aluminium (épaisseur 75 nm) déposée sur le film de PET (épaisseur 12  $\mu\text{m}$ ). Pour les deux longueurs d'onde, selon les réglages optiques (ouverture des iris, distance entre les lentilles du télescope, ...), les diamètres des cratères mesurés par microscopie optique peuvent être de 10, 25, 35 $\mu\text{m}$ ... (Figure 75).



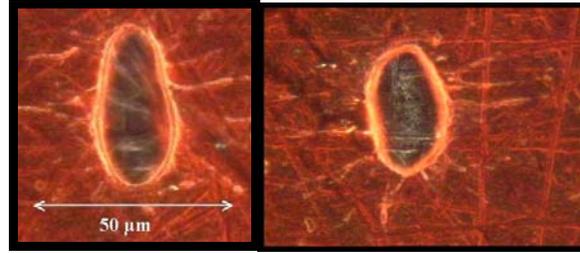
**Figure 75 : Photo d'impacts sur PET aluminisé (10, 25 et 35 $\mu\text{m}$  de diamètre moyen) obtenus à 266 nm**

Compte tenu de différences entre les conditions d'atténuation lors de la mesure du diamètre d'impact sur PET aluminisé et les conditions d'analyse, il est difficile de prendre en compte cette valeur de diamètre. De plus, la nature du composé désorbé (l'aluminium) est très différente des composés organiques analysés dans le cadre de l'étude des particules. Une autre méthode de mesure du diamètre d'impact dans des conditions d'analyses à basse irradiance a été recherchée.

Spengler et al.<sup>105</sup> utilisent un dépôt d'encre de feutre pour mesurer les diamètres de cratère à l'échelle sub-micronique. L'énergie nécessaire pour désorber la couche de feutre est compatible avec celle utilisée lors de l'analyse de particules. Cette méthode de dépôt par une couche unique de feutre rouge effaçable à sec a donc été utilisée pour déterminer les diamètres d'impacts obtenus sur le TOFMS (Figure 76, iris fermés au maximum sur les deux bancs optiques).

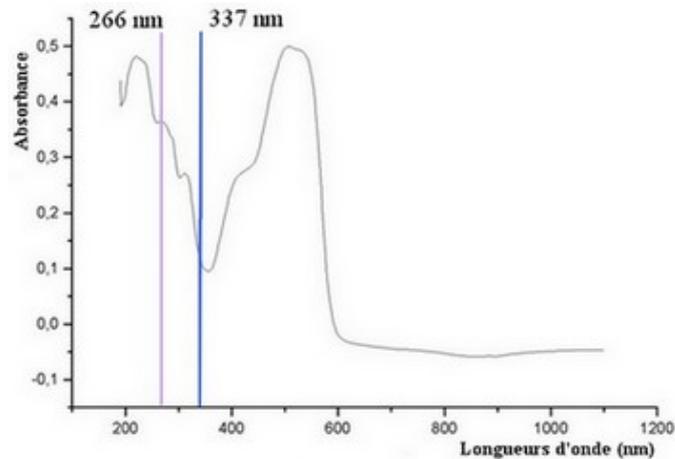
---

<sup>105</sup> Spengler B, Hubert M., Scanning microprobe matrix-assisted laser desorption ionization (SMALDI) mass spectrometry: instrumentation for sub-micrometer resolved LDI and MALDI surface analysis, *J Am Soc Mass Spectrom.* **2002** ; 13(6) : 735-48.



**Figure 76 : Impact du laser à azote à gauche et du laser Nd:YAG à droite sur feutre**

Le spectre d'absorption en phase solide du feutre rouge a été relevé grâce à un spectrophotomètre UV-visible dans le but de vérifier l'interaction lumière UV-feutre. Le feutre a été déposé sur de l'aluminium.



**Figure 77 : Spectre d'absorption en phase solide d'un dépôt d'encre de feutre rouge**

La figure 77 indique l'absorption de la lumière par le feutre de  $\lambda = 190 \text{ nm}$  à  $\lambda = 1100 \text{ nm}$ .

Le feutre absorbe aux longueurs d'onde étudiées :

- $A = 0,1316$  à  $337 \text{ nm}$
- $A = 0,3644$  à  $266 \text{ nm}$

La grande majorité des impacts sont nets et très faciles à mesurer avec précision. Ils sont d'une forme ovale puisque les faisceaux arrivent sur l'échantillon avec un angle d'environ  $45^\circ$ . Les variations du diamètre apparent du cratère en fonction des paramètres variables du banc optique ont été intégrées au programme de prévision de l'énergie déposée en fonction du prélèvement. Ainsi le programme permet de mesurer en ligne l'irradiance pour chaque tir laser.

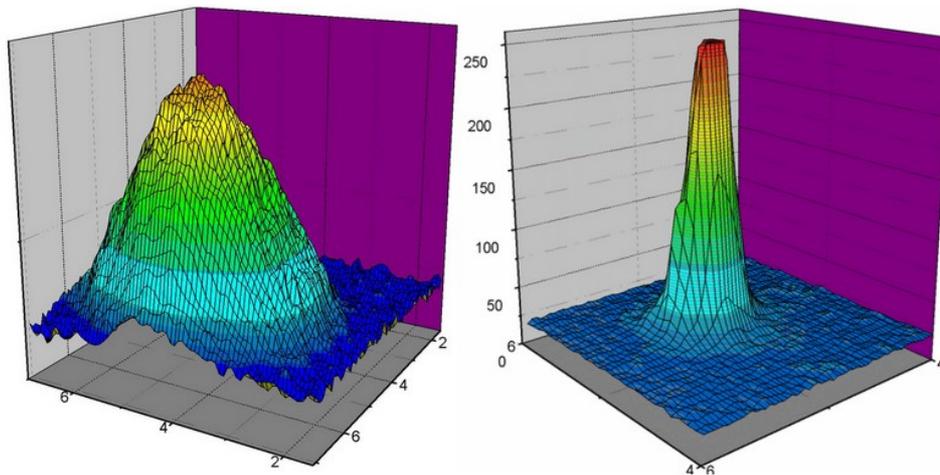
Les spectres présentés ont été obtenus avec un impact sur filtres de forme ovale de  $20 \times 25 \mu\text{m}$ , par accumulation de 100 tirs laser. Cette modularité du diamètre d'impact permet

d'appliquer ce développement instrumental à d'autres thèmes étudiés au laboratoire tels que l'analyse de cellules, la cartographie tissulaire ou végétale à l'échelle de quelques microns. Dans le cadre de cette étude, le contrôle du diamètre de l'impact laser permet de réguler la quantité de photons qui atteint le porte échantillon et donc le nombre d'ions qui atteint le détecteur.

- **Profilométrie laser**

Les profils lasers ont été réalisés grâce à un profilomètre Exitech, dédié à la l'étude de laser excimères. Cet appareil est constitué de miroirs, d'atténuateurs, de lentilles et d'un capteur CCD connecté à un ordinateur. Les éléments optiques sont destinés à atténuer le faisceau du laser à étudier de sorte à ne pas endommager le capteur. Les profils des faisceaux ont été capturés en plaçant directement le capteur CCD à l'emplacement du porte échantillon. Les faisceaux laser ont été atténués par des lamelles de verre en plus de l'atténuateur réglé à 100%.

Les profils de la figure 78 servent à déterminer la qualité des faisceaux. Le profil de gauche est celui du laser à azote, celui de droite, celui du laser Nd:YAG.



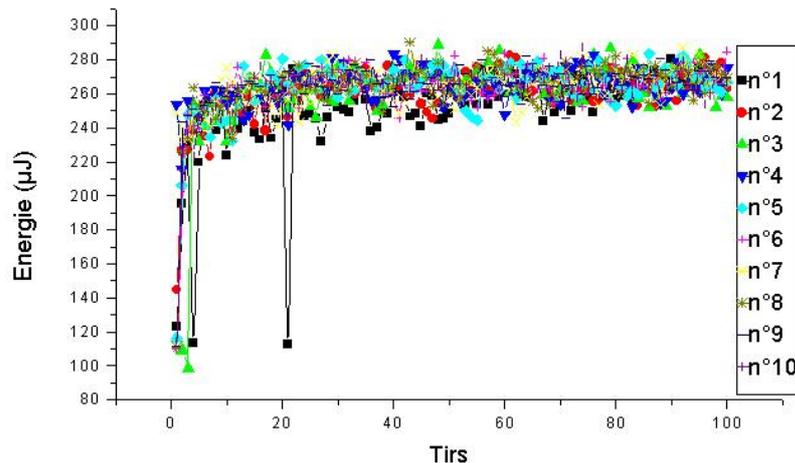
**Figure 78 : Profils des faisceaux lasers, le capteur est perpendiculaire aux faisceaux.  
A gauche le laser à azote, à droite le laser Nd:YAG**

Ces profils sont gaussiens et sont homogènes. On peut observer qu'ils ne sont pas focalisés de la même façon. Le faisceau laser Nd:YAG est focalisé dans ce cas plus près de la surface du porte échantillon que le faisceau du laser à azote.

- **Stabilité du laser**

La stabilité de l'énergie émise par le laser au cours d'une campagne d'analyse est un paramètre important pour pouvoir comparer des spectres entre eux.

Grâce au dispositif de prélèvement d'énergie, il est possible de suivre la stabilité du laser sur 10 séries consécutives de 100 tirs (Figure 79) :



**Figure 79 : Variation d'énergie du laser Nd:YAG sur 10 séries consécutives de 100 tirs, avec 1 minute de pause entre chaque série, les mesures sont réalisées après l'atténuateur réglé à 60%**

On observe que les 5 à 10 premiers tirs de chaque série sont de faible énergie. On atteint un palier au bout de 20 tirs. On peut noter que l'énergie mesurée pour la série n°1 (laser froid) est légèrement inférieure à celle des autres séries. Il est donc conseillé de faire chauffer le laser avant de commencer les analyses et de procéder à des accumulations de plus de 20 tirs laser pour enregistrer un spectre.

- **Prévision en ligne de l'irradiance**

Cette étude détaillée des parcours optiques et des lasers du spectromètre a permis de concevoir un programme de prévision en ligne de l'irradiance au niveau de l'échantillon d'après la valeur d'énergie prélevée et les réglages des éléments variables.

Ce contrôle se fait pour chaque tir sans perturber l'analyse. Des incertitudes peuvent être calculées pour chaque série de tirs correspondant à un spectre de masse. De plus, le programme fournit la surface irradiée modulée par l'ouverture des iris, la position des lentilles de focalisation et l'énergie déposée.

Par exemple, la valeur d'énergie maximale de sortie du laser est de 2mJ par impulsion. Cette valeur correspond à un prélèvement de 140  $\mu\text{J}$ . On travaille généralement avec les iris fermés au maximum (soit 0,4 mm de diamètre d'ouverture), ce qui permet d'avoir un nombre d'ion formés restreint et donc une meilleure résolution. Il est possible d'augmenter l'ouverture des iris lorsque la sensibilité est insuffisante. Le programme permet dans ces conditions de prévoir l'énergie atteignant l'échantillon ainsi que le diamètre de l'impact laser par corrélation avec des mesures réalisées sur feutre. On obtient donc à 266 nm :

- à 100% d'atténuation, une irradiance dans la source de  $3,8 \cdot 10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  déposée sur une surface de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen.
- A 75% d'atténuation,  $I = 9,5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$  sur une surface de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre

La majorité des spectres présentés dans cette étude ont été réalisés dans cette gamme d'irradiance, ce qui correspond à une énergie déposée de 0,12 à 0,5  $\mu\text{J}$  au niveau de l'échantillon. Cette gamme d'énergie est définie comme celle permettant de désorber des HAP et de former des ions (énergie supérieure au seuil d'ionisation) sans former de fragments et sans affecter la structure carbonée des particules (énergie inférieure au seuil de formation d'un plasma). Cette modélisation a également été réalisée sur les autres parcours optiques (laser à azote et post-ionisation)

Ainsi, le spectromètre de masse à temps de vol a été doté d'un second laser permettant l'analyse à plus basse longueur d'onde. Par conséquent, il est possible de travailler selon trois modes d'analyses :

- désorption/ionisation laser à 337 nm
- désorption/ionisation laser à 266 nm
- désorption laser à 337 nm et post-ionisation à 266 nm (L2MS)

Enfin, quelques essais ont été réalisés en L2MS avec deux laser Nd:YAG quadruplés.

#### IV.1.3. Analyses de solutions d'HAP

En utilisant le couplage décrit précédemment, un dépôt de 0,5  $\mu\text{l}$  d'une solution de pérylène à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  dans un mélange méthanol/eau. Le dépôt est délimité sur la cible par un puit de 2 mm de diamètre. Le spectre présenté en figure 80 correspond à l'accumulation de 5 séries de 100 tirs à 5 endroits différents du dépôt. Compte tenu du rapport entre la surface irradiée

(diamètre d'impact = 30  $\mu\text{m}$ ) et la surface du dépôt, la quantité de matière réellement irradiée n'est que de 2,8 femtomoles, soit 0,7 picogramme de pérylène.

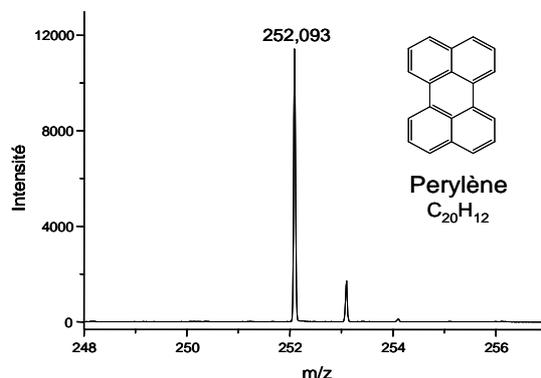


Figure 80 : Analyse par LDI-TOFMS à 266 nm d'un dépôt de 2,5 pmol de pérylène, à une irradiance de  $3,5 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$

La résolution spectrale obtenue ici est d'environ 6300, ce qui correspond à une largeur à mi-hauteur de 0,04 Da. Le signal enregistré est très intense ( $S/N = 12508$ ) pour une très faible quantité de matière irradiée. Le coefficient de réponse est variable d'un HAP à un autre HAP de masse différente mais également d'un isomère à un autre. Par exemple, la figure 81 correspond à l'analyse d'un dépôt équimolaire de deux HAP, le pérylène ( $m/z = 252$ ) et le chrysène ( $m/z = 228$ ).

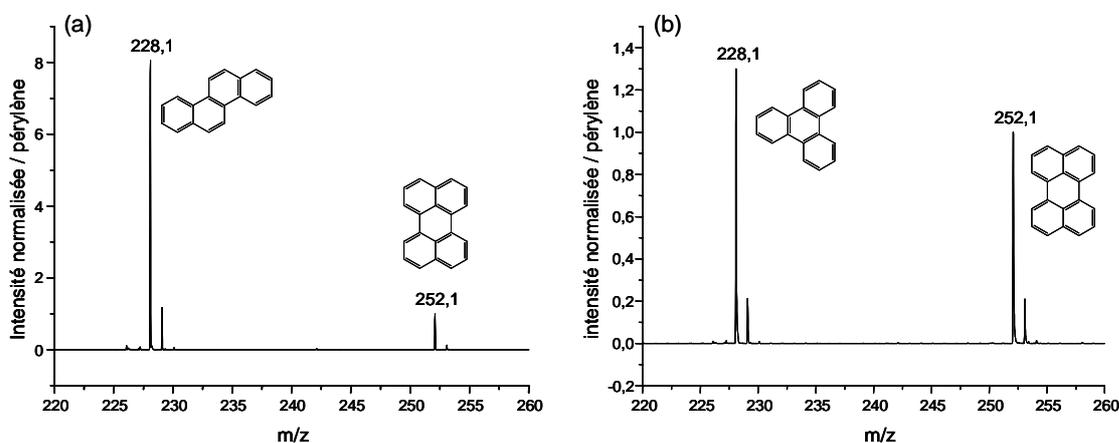


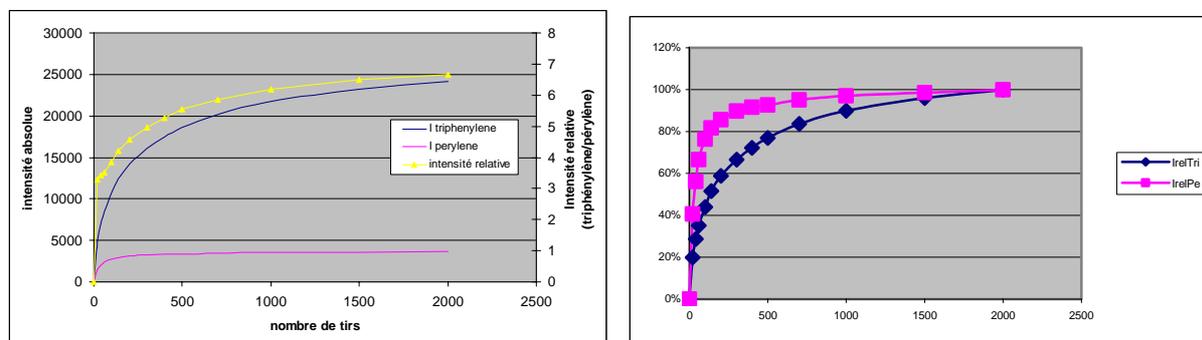
Figure 81 : Spectre de masse LDI-TOFMS à 266 nm d'un mélange équimolaire de pérylène ( $m/z = 252$ ) mélangé avec (a) du chrysène ( $m/z = 228$ ) et (b) du triphénylène ( $m/z = 228$ )

Le tableau 5 présente le logarithme du coefficient d'absorption UV à 266 nm (en solution) des 3 HAP considérés.

	m/z	log $\epsilon_{266\text{nm}}$	Intensité relative
Pérylène	252	3,9	1
Triphénylène	228	4,3	1,3
Chrysène	228	5,0	8,1

**Tableau 5 : Logarithme du coefficient d'absorption du pérylène, du triphénylène et du chrysène (d'après NIST), comparé à la valeur d'intensité relative du triphénylène et du chrysène par rapport au pérylène mesuré par LDI-TOFMS**

Il serait préférable de comparer des coefficients d'absorption UV en phase solide mais il n'a pas été possible de faire ces mesures en phase solide dans le temps imparti pour cette partie de l'étude. Toutefois, il existe une certaine corrélation entre les spectres en phase solide et en phase liquide. Ceci veut dire que les écarts observés ont une certaine signification. Le coefficient d'absorption du chrysène est nettement supérieur à celui des deux autres HAP à 266 nm. Cette différence peut expliquer que le chrysène a un coefficient de réponse nettement plus élevé que les deux autres HAP. La différence de signal mesuré peut s'expliquer par une différence de rendement de désorption et d'ionisation compte tenu notamment de la différence entre les coefficients d'absorption UV des différents HAP.



**Figure 82 : Variation de l'intensité absolue du signal mesuré pour le triphénylène et le pérylène (échelle principale) et du rapport d'intensités (échelle secondaire) en fonction du nombre de tirs laser**

Ces expériences ont été réalisées dans des conditions d'énergie laser plus douces ( $2.10^7$  W/cm<sup>2</sup>) que dans le cas de la figure 81 ( $8.10^7$  W/cm<sup>2</sup>), afin de mettre en évidence l'évolution du signal au fur et à mesure de l'accumulation des premiers tirs laser.

Dans ces conditions de faible énergie laser, le signal mesuré pour le triphénylène augmente plus lentement que celui du pérylène. Il faut environ 600 tirs pour obtenir 80% du signal final du triphénylène, alors qu'il n'en faut que 120 pour le pérylène.

Pour le pérylène (coefficient d'absorption faible), la quantité de matière ablatée à chaque impulsion laser est très faible et la part ionisée par les derniers photons est toujours la même. De plus, l'effet d'écran de la phase gazeuse doit être faible. De ce fait, le régime stationnaire est très vite atteint.

En ce qui concerne le triphénylène (coefficient d'absorption un peu plus élevé à 266 nm), la quantité de matière ablatée à chaque impact laser est un peu plus importante, mais il est vraisemblable que l'effet d'écran (coefficient d'absorption de la phase gazeuse) soit plus élevé. De ce fait, la vitesse d'ablation est plus faible et le régime stationnaire est plus long à atteindre.

Ainsi, le signal mesuré n'est pas directement proportionnel à la quantité irradiée. Il est donc impossible de quantifier directement un composé par désorption/ionisation laser. Toutefois, nous verrons plus loin de quelle façon il est possible d'obtenir une information semi quantitative en utilisant cette technique d'analyse.

#### IV.1.4. Désorption/ionisation Laser assistée par graphite (GALDI)

L'utilisation de graphite pour améliorer l'analyse par désorption/ionisation laser a été décrite dans le cadre de l'étude de vieillissement de vernis (triterpènes)<sup>106,107</sup>.

La Désorption/ionisation Laser assistée par graphite (ou GALDI) a également été appliquée à de nombreux autres champs d'investigations avec des modes de préparation des échantillons très variables. Ainsi, Sunner et al.<sup>108</sup> utilisent le graphite en poudre dans le glycérol pour l'analyse de peptides et de protéines. D'autres auteurs ont utilisé le graphite en mélange avec une matrice classique pour l'analyse d'oligosaccharides et polymères synthétiques<sup>109</sup>. Le graphite sert à transférer l'énergie du laser pour favoriser la désorption et la matrice classique sert d'agent de protonation. Dans notre cas, les molécules d'intérêt s'ionisent sans agent de protonation. L'ionisation est réalisée directement par un mécanisme biphotonique. Nous avons donc étudié l'effet du graphite sur la désorption/ionisation laser d'HAP.

---

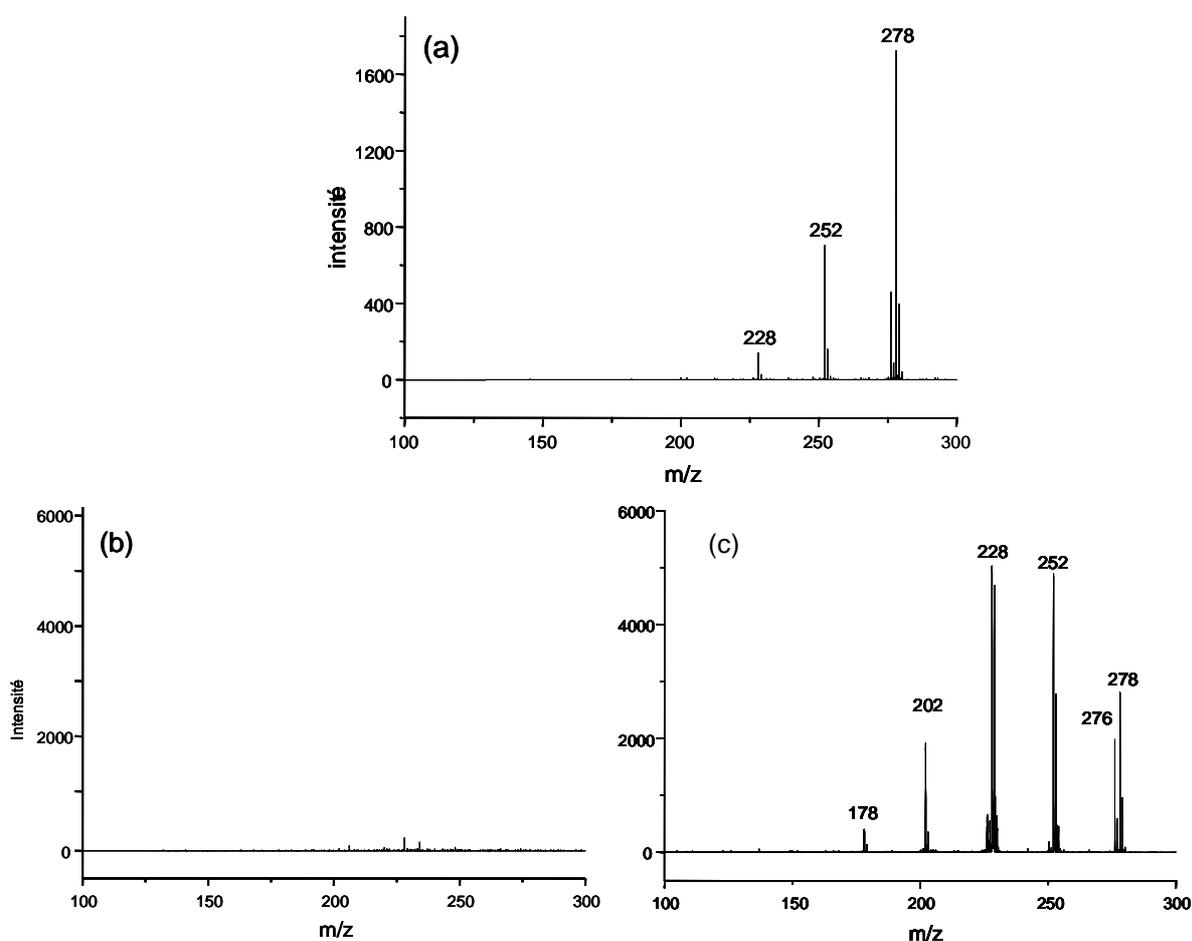
<sup>106</sup> Dietemann P., Edelmann M.J., Meisterhans C., Pfeiffer C., Zumbühl S., Knochenmuss R., Zenobi R., Artificial photoageing of triterpenes studied by Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry, *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 83, **2000**, 1766-1776

<sup>107</sup> Zumbühl S., Knochenmuss R., Wülfert S., Dubois F., Dale M.J., Zenobi R., A Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization study of light-induced ageing in triterpene dammar and mastic varnishes, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 707-715

<sup>108</sup> Sunner J., Dratr E., Chen Y., Graphite Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Peptides and Proteins from Liquid Solutions, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 4335-4342

<sup>109</sup> Michael J. Dale, Richard Knochenmuss, and Renato Zenobi, Graphite/Liquid Mixed Matrices for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **1996**, 68 (19), 3321 -3329,

En utilisant le laser à 266 nm, un dépôt de 1 µl d'une solution contenant les 16 HAP standard (M-610, Accustandard110) a été analysé. Cette solution commerciale a été diluée 10 fois, ce qui représente 10 ng de chaque HAP déposé sur l'ensemble d'un puit de 2 mm de diamètre, irradiés par un faisceau laser de 30-40 µm de diamètre, soit 3 pg de chaque HAP irradié. L'expérience a été répétée d'une part sur un puit standard d'une cible métallique, et d'autre part sur un puit recouvert d'une couche de graphite (crayon à papier, type HB). Les spectres obtenus sont présentés en figure 83.



**Figure 83 : Comparaison des spectres obtenus dans les mêmes conditions pour un dépôt de 16 HAP standard sur cible (a) et sur une couche de graphite (c), le spectre du graphite seul est présenté en (b) chaque spectre correspond à une série de 50 tirs**

Le spectre de masse obtenu sans graphite présente les pics de masses correspondants aux composés de masse supérieure à 228 Da. En présence de graphite, on détecte des espèces de masses supérieures à 178. De plus, le signal est beaucoup plus intense et les signaux des pics majoritaires sont saturés. Deux critères permettent de détecter la saturation d'un signal.

<sup>110</sup> [http://www.accustandard.com/ProductDetail/index.php3?catalog\\_number=M-610](http://www.accustandard.com/ProductDetail/index.php3?catalog_number=M-610)

On peut observer une perte de résolution des pics les plus intense, et le non respect du rapport isotopique (rapport d'intensité entre les ions de masses M et M+1).

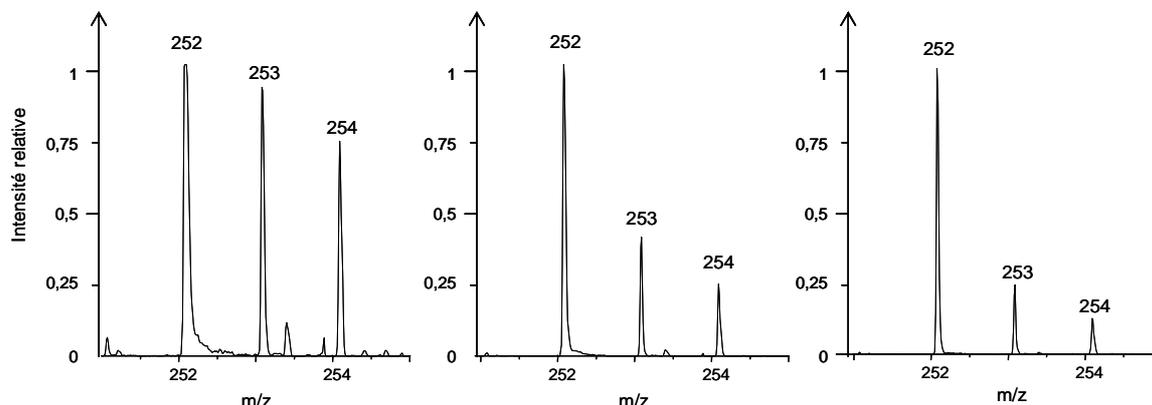


Figure 84 : Spectre de masse de l'ion à  $m/z = 252$  détecté à la surface d'un échantillon de suies à 85, 90 et 95% d'atténuation.

Les rapports isotopiques sont respectivement 92, 41 et 24 % alors que le rapport isotopique théorique est de 22,4 %. On peut donc considérer les spectres obtenus à 85 et 90 % d'atténuation comme saturés.

Dans le premier cas présenté en figure 83a, les HAP sont déposés sur une surface métallique lisse peu propice à l'adsorption. Dans le spectromètre de masse règne un vide variant de  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar en début d'analyse, à  $10^{-7}$  mbar en fin d'analyse. Les composés dont la tension de vapeur est supérieure à cette pression vont se sublimer, et ne seront donc pas détectés. La figure 85 présente la variation de la tension de vapeur des 16 HAP en fonction de leur masse.

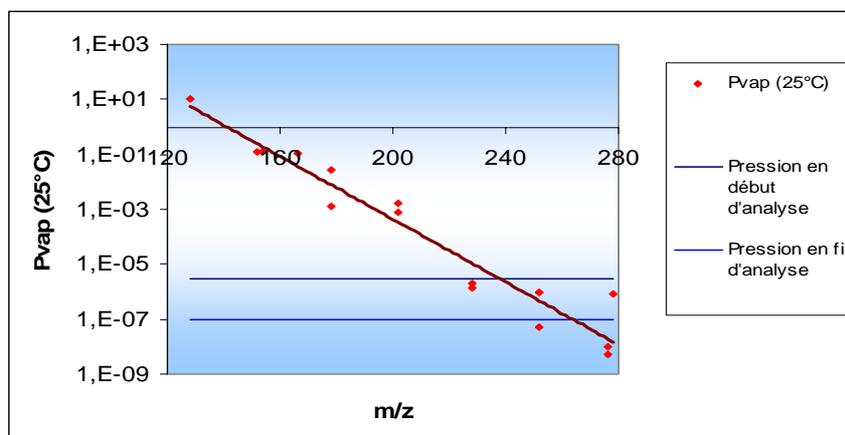
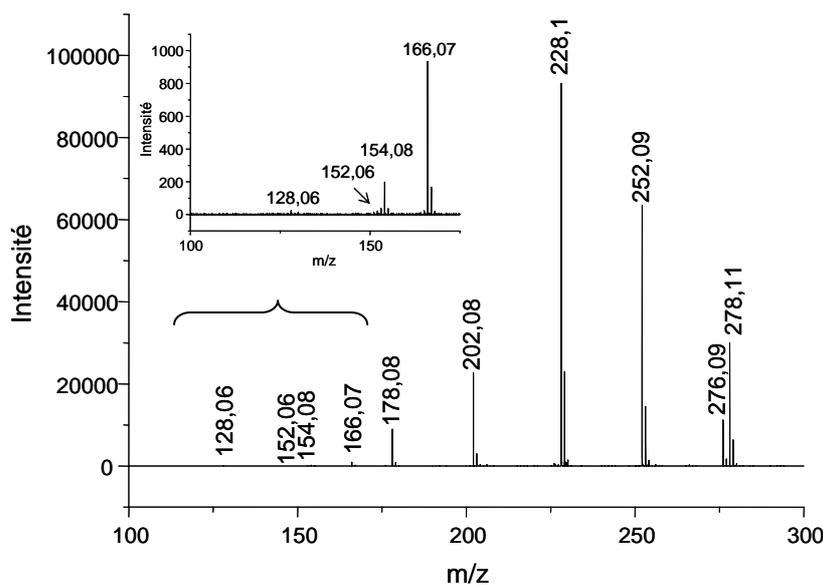


Figure 85 : Evolution de la tension de vapeur des 16 HAP standard à 25 °C en fonction de leur masse

On peut observer que tous les HAP de masses inférieure à 228 ont une tension de vapeur supérieure au vide poussé présent dans la source ( $P < 3.10^{-6}$  mbar). Ceci explique pourquoi ils ne sont pas détectés sur le spectre de la figure 83a.

Dans le cas de composés présent à la surface d'un matériau carboné, l'adsorption permet de limiter la sublimation, ce qui nous permet d'observer des composés de plus faibles masses. La figure 86 présente le spectre de masse d'un dépôt d'une solution de 16 HAP sur du graphite à une énergie laser et une tension de détecteur plus faible que dans l'exemple précédent afin d'éviter la saturation des pics.



**Figure 86 : Spectre LDI-TOFMS d'une solution de 16 HAP standard  
(3 pg irradié pour chaque HAP à  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>, 5 séries de 100 tirs)**

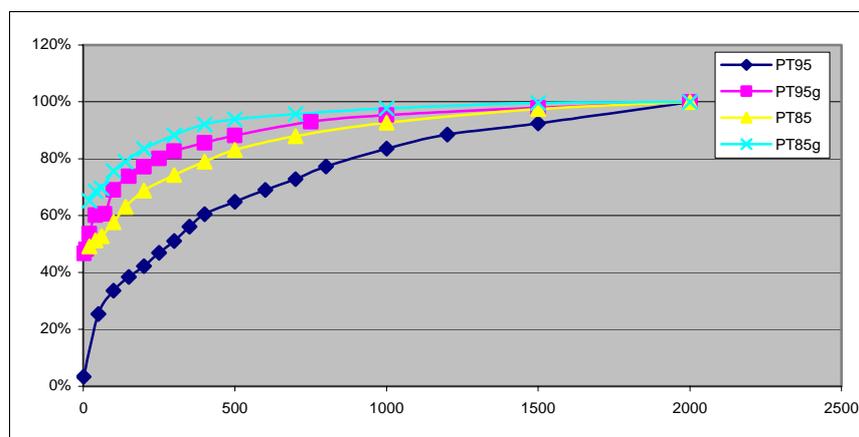
On observe des pics correspondant aux masses des ions radicalaires ( $M^+$ ) des 16 HAP. Il est à noter que les pics à  $m/z = 178, 202, 228$  et  $276$  correspondent à la contribution de 2 isomères et que le pic à  $m/z = 252$  correspond à la superposition des intensités de 3 isomères. Cependant, il est important de noter que le signal mesuré pour les composés les plus volatiles ( $m/z = 128, 152, 154, 166$ ) est très faible.

Par ailleurs, aucun ion n'est formé à 337 nm pour ce dépôt dans des conditions de faible irradiances ( $I \approx 10^7$  W.cm<sup>2</sup>). L'analyse par désorption/ionisation laser de HAP est donc possible à la longueur d'onde de 266 nm. La quantité de matière déposée sur le porte échantillon est dans ce cas comparable à la quantité injectée en GC/MS (30 ng). Le rapport S/N est beaucoup plus élevé dans le cas de l'analyse LDI-TOFMS. De plus, compte tenu de la faible surface irradiée, la quantité réellement analysée ne représente que 0,01% de la quantité

totale déposée. Ce premier résultat démontre donc une très grande sensibilité de la technique d'analyse des HAP par LDI-TOFMS.

La présence de graphite lors de la désorption/ionisation laser permet donc un gain en sensibilité et permet d'adsorber les composés dont la tension de vapeur est supérieure au vide présent dans la source.

Si l'on étudie, comme précédemment l'évolution du signal en fonction du nombre de tirs laser dans des conditions de faible énergie, il est possible de mettre en évidence que le rapport d'intensité se stabilise plus rapidement en présence de graphite.



**Figure 87 : Evolution du rapport d'intensité entre les signaux mesurés pour le triphénylène et le pérylène (noté PT) à deux atténuations laser différentes (95 et 85 %), avec graphite (notés PT95g et PT85g) et sans graphite(notés PT95 et PT85)**

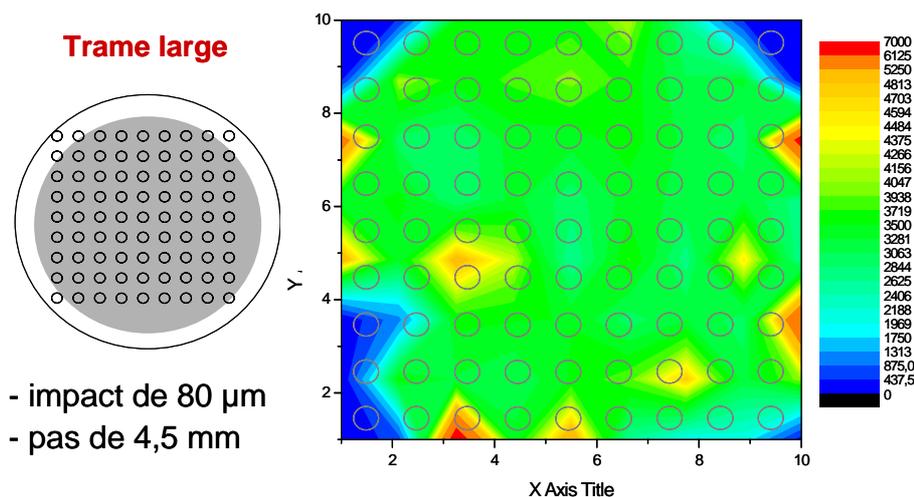
Le rapport d'intensité des signaux mesurés pour deux HAP peut atteindre une valeur fixe au bout d'un nombre de tir donné. La présence de graphite ainsi que l'augmentation de l'énergie laser permettent d'atteindre plus rapidement cette valeur, qui peut alors être considérée comme représentative des quantités d'HAP irradiées.

La mesure des intensités relatives des ions formés par désorption/ionisation laser sera utilisée pour l'analyse semi quantitative de HAP dans le chapitre IV.4.

#### IV.1.5. Cartographie

L'analyse par LDI-TOFMS permet d'étudier une très faible surface de l'échantillon. Cette propriété peut être mis à profit pour étudier les variations de signal mesuré pour un ion donné en différentes positions d'un échantillon. Il est ainsi possible de construire des images à partir de courbes d'iso réponses.

Lors de l'analyse d'un filtre, on en découpe quelques mm<sup>2</sup> que l'on fixe sur le porte échantillon du spectromètre. L'impact laser est de 20 µm de diamètre. L'analyse étant réalisée sur une très faible partie du filtre, la cartographie a permis de vérifier l'homogénéité du dépôt de particules en cartographiant un filtre complet avec une trame large. (Impacts de 80 µm, pas de 4,5 mm, total de 80 points). L'intensité du pic de masse  $m/z = 228$  Da a été reporté sous la forme de courbes d'iso réponses dans la figure 88.



**Figure 88 : Cartographie LDI-TOFMS du signal mesuré pour l'ion  $m/z = 228$  sur l'ensemble d'un filtre d'essai moteur**

L'appareil peut être réglé pour cartographier des zones restreintes d'échantillons en suivant une trame beaucoup plus fine (impacts de 10µm, pas de 20 µm). L'intégration des données est entièrement manuelle, ce qui nécessite une durée d'analyse importante pour réaliser une cartographie fine. Le constructeur propose un logiciel permettant l'acquisition automatisée d'images sur les spectromètres de type Reflex en nécessitant des changements électroniques et informatiques sur l'appareil, et éventuellement l'utilisation de lasers de haute cadence.

Cette cartographie, même si elle est assez large permet de mettre en évidence une bonne homogénéité du signal du chrysène ( $m/z = 228$  Da) sur l'ensemble du filtres. On observe tout de même des hétérogénéités sur les bords. Celles ci peuvent s'explique par la chute de particules lors du démontage du support des filtres.

## IV.2. Désorption laser / ionisation laser en deux étapes (L2MS)

Lors d'une analyse par désorption/ionisation laser, un tir laser unique permet à la fois de faire passer les composés adsorbés vers la phase gazeuse et de les ioniser. Le signal mesuré dépend donc du rendement de chacune de ces deux étapes indissociables dans le cas de l'analyse directe par un seul tir laser.

Il est possible de dissocier chacun de ces deux processus par l'utilisation synchronisée de deux lasers. Un premier impact de faible énergie est utilisé pour désorber les molécules neutres de leur support de dépôt. Un second impact est alors focalisé dans le nuage gazeux formé par le premier impact. On parle alors de post-ionisation. De tels montages ont été décrits dans la littérature et souvent appliqués à l'analyse environnementale d'eau de pluie<sup>111</sup>, de particules urbaines<sup>112,113,114</sup>, mais également de sols<sup>115</sup> ou de particules extra-terrestres<sup>116</sup>.

La majorité des dispositifs décrits mettent en jeu un laser de désorption infra-rouge (généralement un laser à CO<sub>2</sub>,  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) et un laser de post-ionisation UV. Dans ce cas, l'étape de désorption s'explique par des mécanismes thermiques.

Certaines géométries utilisent deux lasers UV ( $\lambda = 266$  ou  $248 \text{ nm}$ ). Ceci permet notamment une désorption sélective des composés absorbant cette longueur d'onde UV et également une diminution de la surface désorbée (quelques  $\mu\text{m}$  contre plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  dans le cas de la désorption IR). Ainsi, dans certains cas, la L2MS permet d'obtenir une image de la distribution de certaines molécules en intégrant sous forme de cartographie l'intensité mesurée pour un composé à différentes positions sur l'échantillon. Par exemple, la figure 89 présente l'image de la répartition de l'ion à  $m/z = 202$  (pyrène et/ou isomères) à la surface d'une particule d'argile contaminée par des HAP<sup>117</sup> :

---

<sup>111</sup> O.P. Haefliger, T.D. Bucheli, Dietiker R.J., R. Zenobi, Analysis of Water Contaminants and Natural Water Samples Using Two-Step Laser Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3671-3677

<sup>112</sup> O.P. Haefliger, T.D. Bucheli et R. Zenobi, Évolution de la teneur en composés aromatiques des aérosols urbains au cours d'une journée. Étude par spectrométrie de masse à deux lasers, *ANALUSIS*, **1999**, 27, N° 4

<sup>113</sup> O.P. Haefliger, T.D. Bucheli et R. Zenobi, Laser Mass Spectrometric Analysis of Organic Atmospheric Aerosols. 1. Characterization of Emission, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2178-2183

<sup>114</sup> O.P. Haefliger, T.D. Bucheli et R. Zenobi, Laser Mass Spectrometric Analysis of Organic Atmospheric Aerosols. 2. Elucidation of Urban Air Pollution Processes, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2184-2189

<sup>115</sup> Dale, M. J.; Jones, A. C.; Pollard, S. J. T.; Langridge-Smith, P. R. R.; Rowley, A. G., *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1693-1695.

<sup>116</sup> Clemett, S. J.; Maechling, C. R.; Zare, R. N.; Swan, P. D.; Walker, R. M. *Science* **1993**, 262, 721-724.

<sup>117</sup> Fye J.L., Nelson H.H., Mowery R.L., Baranavski A. P., Callahan J. H., Scanning Ultraviolet Two-Step Laser Mass Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Distributions on Creosote-Contaminated Soil Particles, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 3019-3029

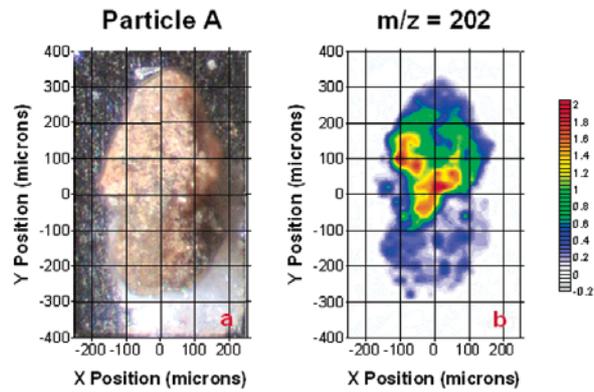


Figure 89 : Répartition de l'ion à  $m/z = 202$  (pyrène et/ou isomères) à la surface d'une particule d'argile contaminée par des HAP (a : microscopie optique ; b : Répartition de l'intensité de l'ion  $m/z = 202$  donnant l'imagerie par L2MS)

Cette technique de désorption UV associée à la post-ionisation UV a été mise en place sur le spectromètre de masse à temps de vol au laboratoire. Dans notre cas, le laser à azote équipant le spectromètre dans sa configuration d'origine a été utilisé comme laser de désorption. Le laser Nd:YAG est alors utilisé pour post-ioniser le nuage gazeux formé par le premier laser (Figure 90).

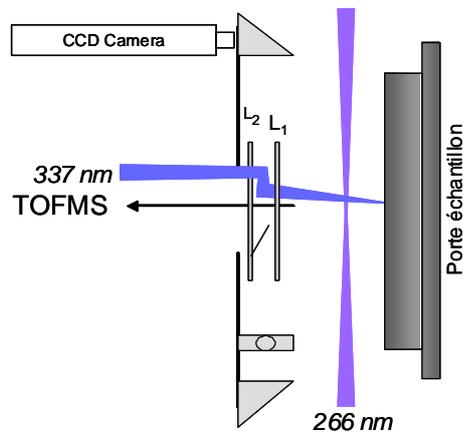
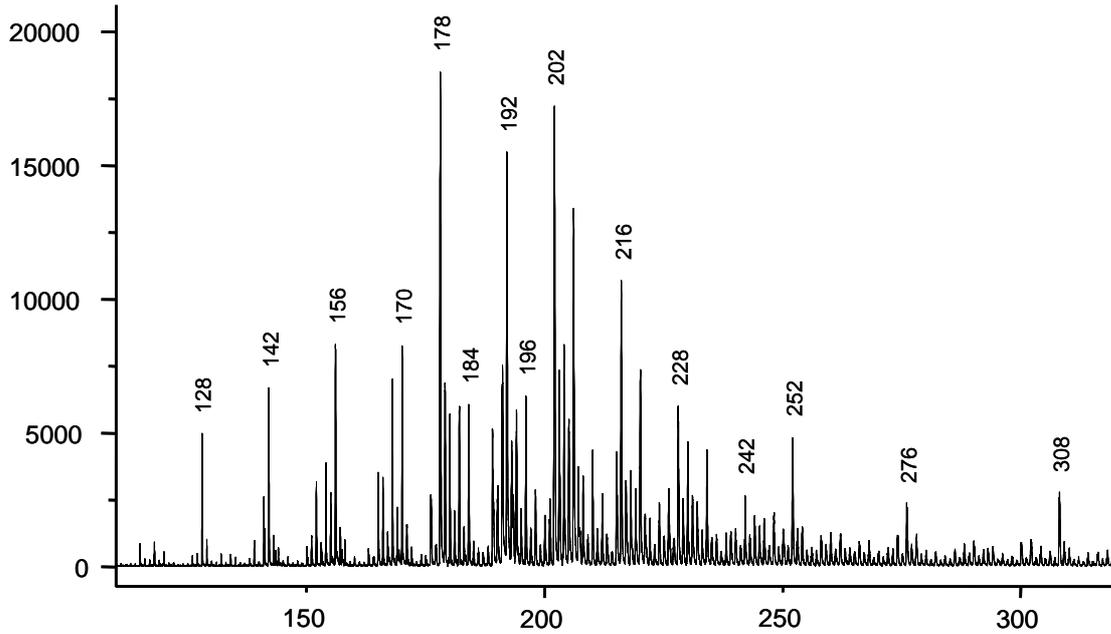


Figure 90 : Schéma optique de la L2MS (vue de dessus)

Nous présenterons ici différents paramètres qui influencent la réponse en L2MS dans le cas de l'analyse d'HAP sur des particules de moteur HDi équipé d'un FAP. La figure 91 présente un exemple de spectre de masse obtenu en L2MS pour un essai moteur réalisé sur un véhicule équipé d'un moteur HDi (1 cycle urbain moteur froid).



**Figure 91 : Spectre de masse obtenu en L2MS pour un essai moteur réalisé sur un véhicule équipé d'un moteur HDi (1 cycle urbain moteur froid)**

La spectrométrie de masse à deux lasers permet de détecter des composés de basses masses comme les HAP diaromatiques. Ces composés ont une énergie d'ionisation plus élevée ( $E_{I_{\text{naphthalène}}} = 8,144 \text{ eV}$ ) et un coefficient d'absorption à 266 nm plus faible que les HAP plus lourds. Le signal des HAP les plus lourds est d'ailleurs saturé, dans des conditions où les pics des composés diaromatiques ne le sont pas. L'optimisation des paramètres en L2MS est donc un compromis entre les conditions optimales de détection des différentes familles de HAP.

En L2MS différents paramètres doivent être optimisés. En ce qui concerne le laser de désorption, l'énergie doit être ajustée pour se placer entre le seuil d'ablation et d'ionisation ; le diamètre d'impact et la focalisation doivent être connus avec précision pour pouvoir comparer les énergies mises en jeu par rapport à l'analyse par un seul laser. Enfin, comme dans le cas de l'analyse à un seul laser, l'impact de désorption doit être aligné par rapport à l'entrée du tube de temps de vol.

Pour le laser de post-ionisation, l'énergie et la focalisation doivent être connues avec précision pour pouvoir comparer les énergies mises en jeu par rapport à l'analyse par un seul laser. De plus, le faisceau laser de post-ionisation doit être focalisé en un point où le nuage gazeux désorbé par le premier laser est dense, dans l'axe de l'entrée du tube de vol.

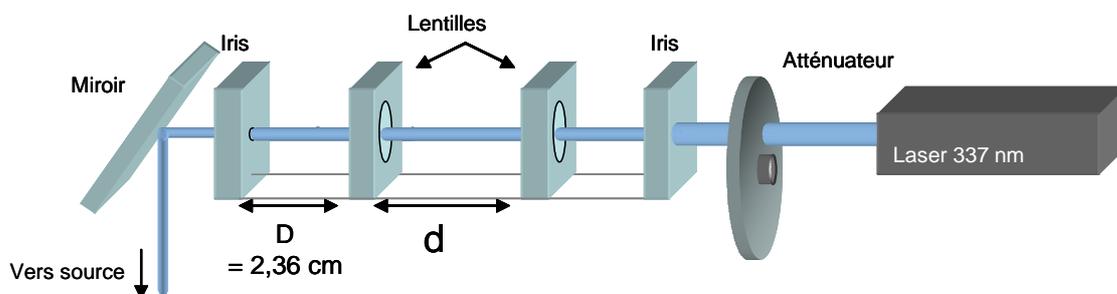
Les deux tirs lasers doivent être très précisément synchronisés. Pour ce faire, la temporisation entre les deux laser est gérée à l'aide d'un générateur de délais ayant une précision de l'ordre

de la nanoseconde (Berkeley Nucleonics Corp., modèle 555). Enfin, les paramètres propres à l'analyseur peuvent être modifiés (tensions d'accélération, tension de focalisation des ions, tension du réflectron, délai d'extraction des ions).

#### IV.2.1. Alignement optique

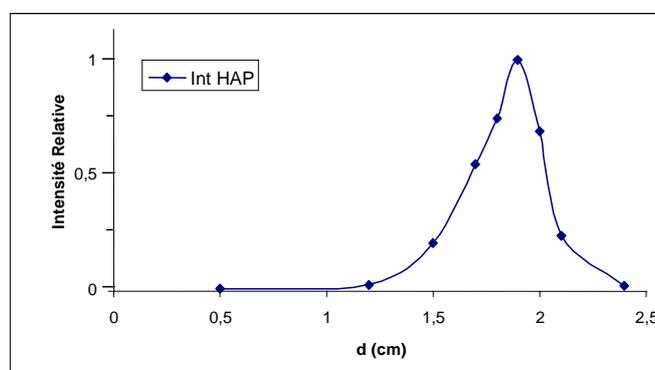
Le premier impact laser doit permettre de désorber un nuage gazeux de molécules neutres dans l'axe du tube de vol. l'énergie du laser de désorption doit être réglée de manière à former un maximum de neutres sans détruire la structure carbonée des particules. Ce phénomène est alors détecté sur le spectre de masse par la présence de clusters carbonés.

La focalisation du laser de désorption est ajustée par la distance ( $d$ ) séparant le doublet de lentilles du banc optique (Figure 92).



**Figure 92 : Schéma du banc optique du laser à azote**

Cette distance est apparue comme un facteur critique dans la détection des HAP par L2MS. La figure 93 présente la variation de l'intensité du pic de base de la distribution d'HAP détectés en fonction de la distance  $d$  entre le doublet de lentilles pour des énergie de désorption et de post-ionisation fixes.



**Figure 93 : Influence de la focalisation du laser de désorption sur la détection des HAP (Intensité du pic de base de la distribution)**

Ceci montre qu'une position optimale du doublet de lentille permet d'obtenir un signal maximal qui correspond au diamètre d'impact et à l'irradiance optimaux.

Le réglage de l'alignement et de la focalisation du laser de désorption est un paramètre critique en L2MS. Quand un signal de HAP est détecté, ceci signifie que la focalisation permet d'atteindre l'irradiance correspondant au seuil de désorption des HAP. A la position optimale du doublet de lentilles, le rendement de désorption est optimal

#### IV.2.2. Energie et focalisation du laser de post-ionisation

Pour que des ions soient détectés, le laser de post-ionisation doit traverser le nuage gazeux formé par le premier laser dans une zone la plus dense possible. Dans un premier temps, le banc optique de post-ionisation était équipé d'une lentille sphérique de focalisation (de distance focale 25 cm). Dans ces conditions, la proportion du nuage gazeux traversée par le faisceau de post-ionisation est faible et l'alignement très difficile à optimiser.

L'influence de l'énergie du laser de post-ionisation a été étudiée (Figure 94).

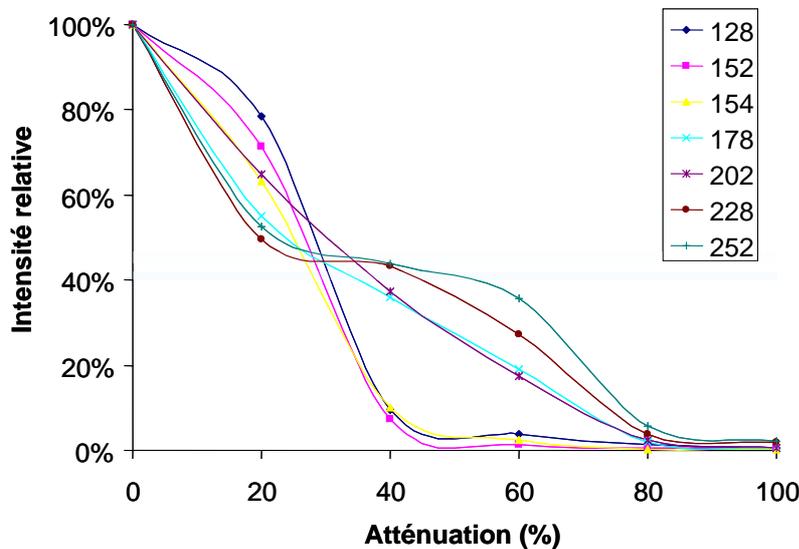


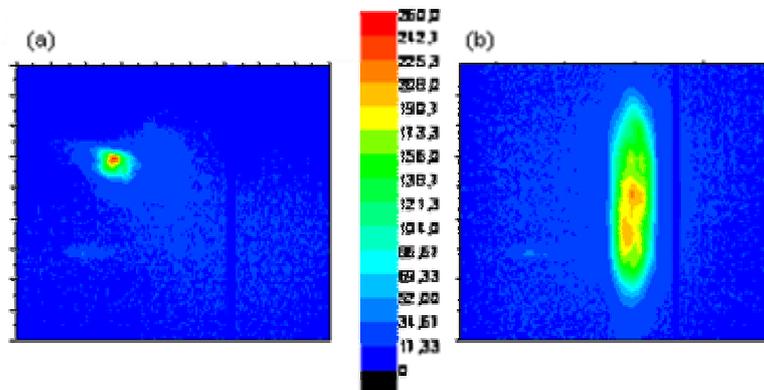
Figure 94 : influence de l'énergie de post-ionisation sur la détection de certains HAP en L2MS

Il apparaît clairement que la détection des composés les plus légers ( $m/z = 128, 152$  et  $154$ ) suit une variation différente des autres HAP. A une atténuation de plus de 50%, seuls les HAP les plus lourds sont détectés. La détection des HAP légers nécessite donc une énergie laser très élevée. Si cette énergie était déposée directement sur l'échantillon en mode d'analyse par

un seul laser, la structure des particules serait modifiée et des espèces supplémentaires formées par l'impact laser seraient alors détectées sur le spectre.

**L'analyse par deux lasers (L2MS) permet donc de mettre en œuvre une énergie laser élevée permettant la post-ionisation de composés qui ne pourraient pas être analysée par un seul laser sous peine d'une destruction de la matrice carbonée des particules.**

Afin de faciliter le réglage de l'alignement du faisceau de post-ionisation, la lentille sphérique a été remplacée par une lentille cylindrique. Le faisceau n'est alors focalisé que selon un axe. La figure 95 présente les profils laser focalisés par la lentille sphérique et la lentille cylindrique.



**Figure 95 : Focalisation du faisceau de post-ionisation avec les lentilles (a) sphérique et (b) cylindrique**

Dans le cas de la focalisation par une lentille cylindrique (distance focale  $f = 25$  cm), l'alignement du faisceau de post-ionisation est plus aisée. Le volume du nuage gazeux désorbé par le premier impact laser est plus important que dans le cas de la lentille sphérique. Cependant, ceci a également pour conséquence une augmentation de la dispersion d'énergie cinétique et une plus grande distribution spatiale, ce qui induit une perte de résolution. De plus, l'irradiance atteinte est plus faible dans le cas de la lentille cylindrique, ce qui nécessite de travailler à une énergie de post-ionisation plus élevée que dans le cas de la focalisation par la lentille sphérique. Toutefois, l'utilisation de la lentille cylindrique n'a pas permis de reproduire les résultats obtenus avec la lentille sphérique en ce qui concerne les composés les plus légers détectés sur des échantillons de particules de moteurs diesel même en travaillant à des énergies laser de post-ionisation plus élevées, notamment avec un laser de post-ionisation de plus forte puissance (Quantel Brillant A).

### IV.2.3. Synchronisation des deux lasers

Le délai entre les deux tirs lasers doit être ajusté pour que le faisceau de post-ionisation atteigne le nuage gazeux lorsqu'il est le plus dense possible.

Le générateur de délai permet de contrôler cet intervalle de temps avec une précision de l'ordre de la nanoseconde. La figure 96 présente l'étude de l'intensité du signal de certains HAP en fonction de ce délai.

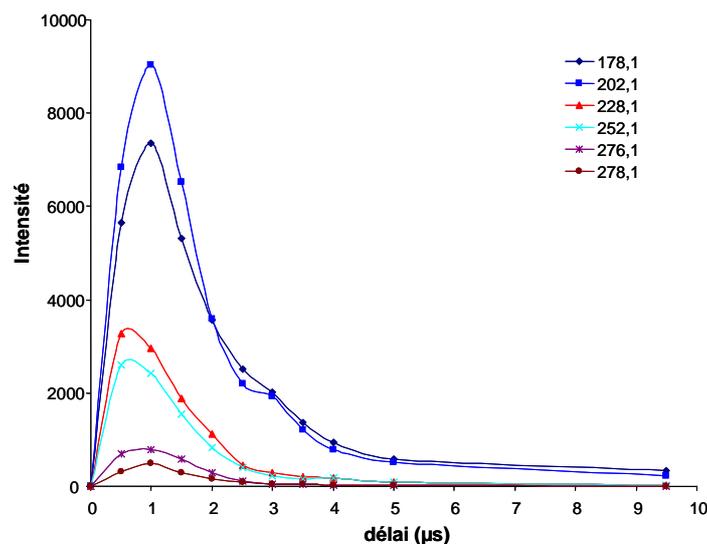


Figure 96 : Influence du délai sur la détection de certains HAP en L2MS

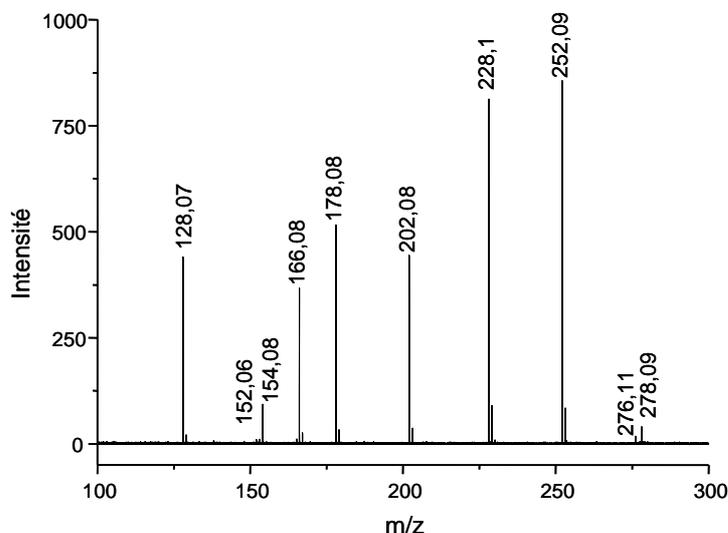
On peut remarquer que le délai optimal se situe autour d'une microseconde. Ce délai conduisant au maximum de signal est faible comparé à celui utilisé dans le cas de montages avec une étape de désorption IR, qui est alors de 8 à 10  $\mu\text{s}$ <sup>118</sup>, selon la distance entre la surface irradiée par le premier laser et le point focal du laser de post-ionisation.

### IV.2.4. Désorption et post-ionisation à 266 nm

Quelques essais ont été réalisés en utilisant le laser Continuum Minilite (266 nm) comme laser de désorption et un laser Quantel Brilliant (266 nm, couplé habituellement au FTMS 3 Teslas) placé en position de post-ionisation. L'énergie du laser de post-ionisation est ajustée par le délai entre la commande des lampes flashes et la commande de tir du laser. L'analyse

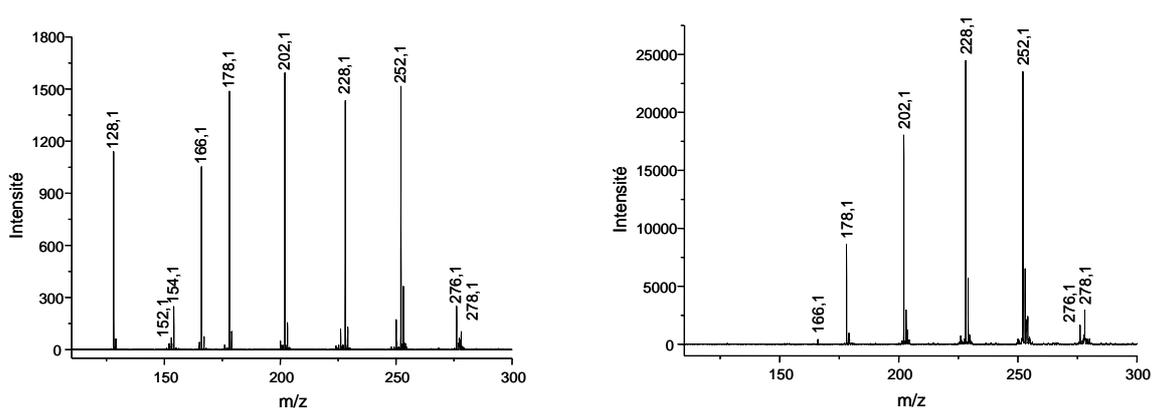
<sup>118</sup> Bucheli T.D., Haefliger O.P., Dietiker R.J., Zenobi R., Analysis of Water Contaminants and Natural Water Samples Using Two-Step Laser Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3671-3677

d'une solution de 16 HAP standard sur une couche de graphite par L2MS à deux lasers à 266 nm donne le spectre présenté en figure 97.



**Figure 97 : Analyse d'une solution de 16 HAP standard sur une couche de graphite par L2MS à deux lasers à 266 nm (10 séries de 10 tirs, 3 pg de chaque HAP irradié)**

Ce spectre correspond à l'accumulation de 10 séries de 10 tirs lasers. Dans ces conditions d'accumulation, les composés les plus volatiles sont détectés. Si un nombre plus important de spectres est accumulé, alors le signal des composés les plus lourds domine très largement le spectre. Au contraire, si on procède à des séries plus courtes, le signal des composés les plus légers sera prédominant. La figure 98 présente les spectres obtenus par accumulation de 4 séries de 5 tirs et 4 séries de 50 tirs aux mêmes énergies de désorption et de post-ionisation.



**Figure 1 : Analyse d'une solution de 16 HAP standard sur une couche de graphite par L2MS à deux lasers à 266 nm (a : 4 séries de 5 tirs, b : 4 séries de 50 tirs ; 3 pg de chaque HAP irradié)**

Le signal des composés les plus légers se construit lors des tout premiers tirs d'une série. L'hypothèse d'un rendement de désorption élevé dû à leur grande volatilité peut être avancée.

Cette configuration mettant en jeu deux lasers à 266 nm a été testée pour l'analyse des suies formées par onde de choc à partir du toluène en pyrolyse et en richesse 18, et à partir du thiophène en pyrolyse. Les résultats n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats que ceux obtenus avec un seul laser à 266 nm. Les spectres présentés dans les chapitres V et VI ont donc été obtenus par l'utilisation d'un seul laser.

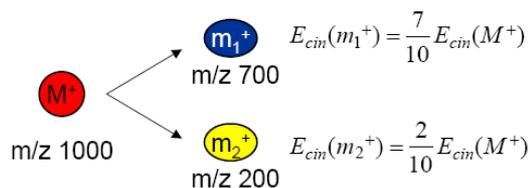
### IV.3. Post-Source Decay (PSD) à 266 nm

L'étude de la fragmentation des ions en cours de vol<sup>119</sup> est couramment utilisée dans le cadre de l'analyse par MALDI-TOFMS de composés de masse comprise entre 500 et 2000, comme les peptides<sup>120</sup>, les oligosaccharides<sup>121</sup>, les médicaments<sup>122</sup>.

#### IV.3.1. Principe du PSD

L'analyse des ions fragments issus de décompositions unimoléculaires, ou produits par collision dans la zone libre de champ d'un spectromètre de masse à temps de vol est connue sous le nom de « Post-Source Decay » (PSD)<sup>123</sup>.

Dans un spectromètre de masse à temps de vol en mode linéaire, les ions fragments et les neutres parcourent la zone libre de champs à la même vitesse que les ions parents (ou ions précurseurs). La perte de masse subie lors de la fragmentation induit une diminution de l'énergie cinétique des ions fragments par rapport aux ions précurseurs qui est proportionnelle à sa perte en masse (Figure 99).



**Figure 99 : Différence d'énergie cinétique lors de la fragmentation d'un ion  $M^+$  ( $m/z = 1000$ )**

<sup>119</sup> Spengler B., *J. Mass Spectrom.*, **1997**; 32, 1019-1036

<sup>120</sup> Vinh J., Loyaux D., Redeker V., and Rossier J., *Anal. Chem.*, **1997**; 69,3979-3985

<sup>121</sup> Mizuno Y., Sasagawa T., Dohmae N., and Takio K., *Anal. Chem.*, **1999**; 71, 4764-4771

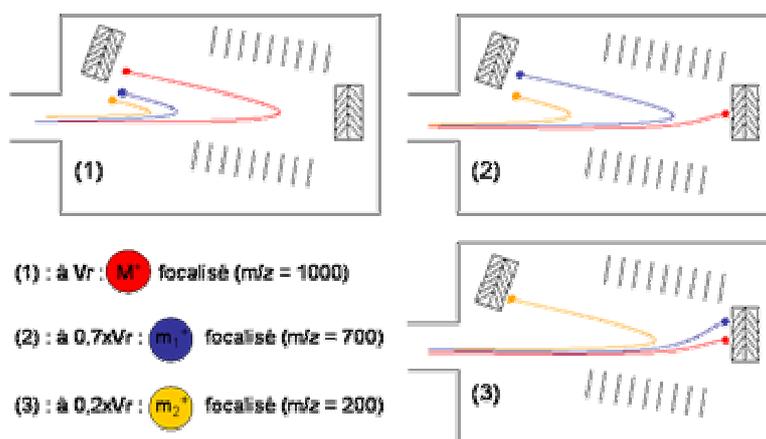
<sup>122</sup> LeRiche T., Osterodt J., Volmer D. A., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**; 15, 608-614

<sup>123</sup> Thèse de Doctorat J. Vinh

Ce phénomène, responsable d'un élargissement des pics, est à l'origine des études de fragmentation en PSD<sup>124</sup>. Spengler et al. y soulignèrent l'analogie entre les fragmentations obtenues par PSD et par MS/MS.

Cette technique de dégradation « Post-Source » (PSD : Post-source decay) a été rapidement appliquée au séquençage de peptides<sup>125</sup> en mode d'ablation/ionisation laser assistée par matrice (MALDI).

Alors qu'il sert à corriger la dispersion d'énergie cinétique en mode d'analyse classique, le reflectron (miroir électrostatique) permet ici de déterminer la masse des ions fragments ayant une énergie cinétique différente des ions précurseurs<sup>126</sup> en faisant varier la tension appliquée sur le reflecteur. Les ions fragments ont une trajectoire différente dans le reflectron en fonction de leurs masses. Les fragments pénètrent moins profondément que les précurseurs dans le champ électrostatique du reflectron, et ont ainsi une distance de vol plus courte dans le reflectron qui est ici utilisé comme filtre d'énergie cinétique. Afin de refocaliser correctement l'ion fragment vers le détecteur en mode reflectron, il faudra par conséquent faire varier la tension du reflectron ( $V_r$ ) proportionnellement à la perte d'énergie cinétique du fragment. Afin de balayer toute la gamme d'énergie cinétique des ions fragments, plusieurs séquences de tensions du reflectron sont appliquées (14 dans le cas du Bruker Reflex IV). Les ions générés en cours de vol apparaissent sur un spectre composite recalculé.



**Figure 100 : Principe de la refocalisation des ions fragments métastables lors d'une analyse par PSD**

<sup>124</sup> Spengler, B., Kirsch, D., and Kaufmann, R., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1991**. 5: 198-202.

<sup>125</sup> Spengler, B., Kirsch, D., Kaufmann, R., and Jaeger, E., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1992**. 6: 105-108.

<sup>126</sup> Spengler, B., *J. Mass Spectrom.*, **1997**. 32: 1019-1036.

Le PSD s'applique donc généralement aux ions précurseurs de masses inférieures à 3000 Da et son domaine de prédilection est le séquençage de polypeptides

En PSD, les ions précurseurs d'intérêt doivent avoir une énergie interne élevée fournie par une augmentation légère de l'irradiance et un champ électrique d'accélération plus fort par rapport aux conditions d'analyses normales (Tableau 6).

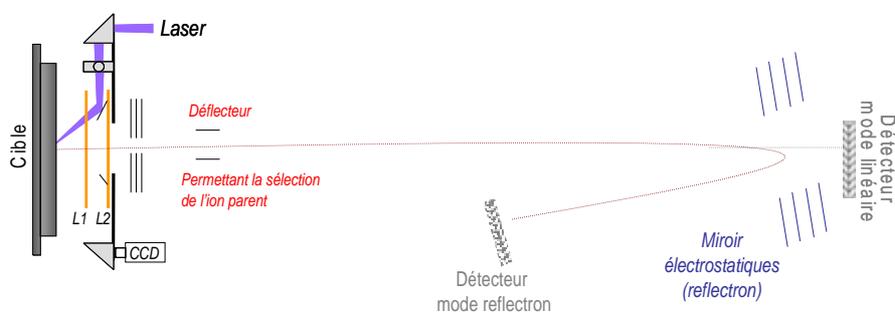
	Mode positif (0-1 kDa)	Mode PSD
Tension d'accélération (IS/1)	20 kV	25 kV
Tension d'accélération (IS/2)	16,6 kV	20,5 kV
Tension du réflecteur	23 kV	28,7 kV (1 <sup>ère</sup> séquence)
Lentille de focalisation	9,2 kV	13 kV
Tension du détecteur	1,6 kV	1,6 kV

**Tableau 6 : paramètres d'analyse des ions en mode positif et PSD**

Cette technique de fragmentation a été appliquée à l'étude de composés aromatiques polycycliques au sein d'échantillons complexes issus notamment de la combustion dans un moteur diesel afin de pouvoir identifier des HAP fonctionnalisés ou hétérocycliques, lorsque la précision en masse du TOFMS n'est pas suffisante.

#### IV.3.2. Adaptation électronique de la sélection de l'ion parent

L'étape préliminaire importante lors d'une analyse PSD est la sélection de l'ion précurseur parmi les nombreux ions formés par l'impact laser. Cette sélection est réalisée par un déflecteur électrostatique ne laissant passer que certains ions pendant une courte fenêtre temporelle (Figure 101).



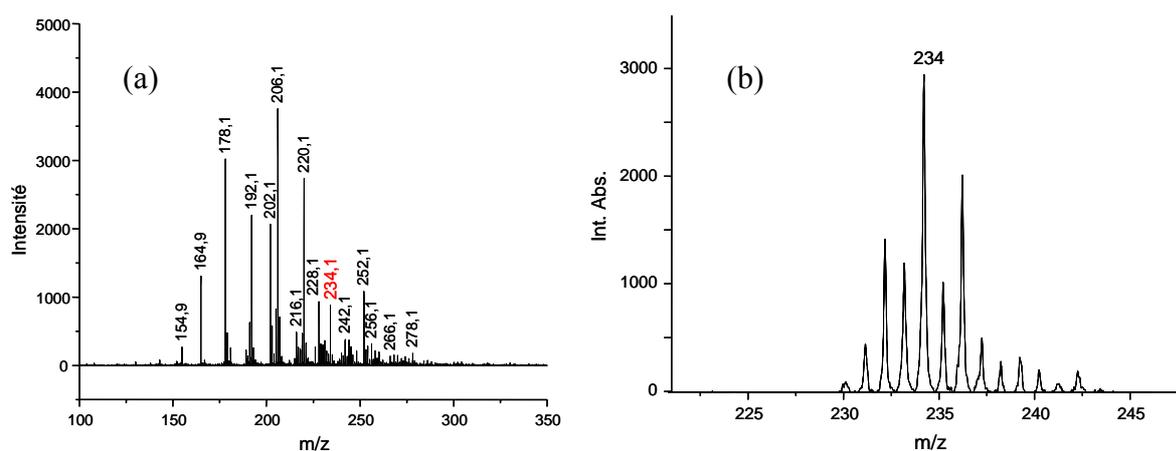
**Figure 101 : Schéma du spectromètre de masse à temps de vol. Le déflecteur se trouve à la sortie de la source d'ions**

Tous les ions qui passent ce déflecteur sont détectés. La déflexion est assurée par une très courte chute de la tension appliquée au déflecteur qui doit être situé dans une zone où la majorité de la fragmentation n'a pas encore eu lieu. Cependant, le déflecteur doit être placé assez loin de la source pour permettre une séparation spatiale suffisante des ions formés dans le nuage gazeux désorbé.

L'étude structurale de composés aromatiques polycycliques par LDI-PSD-TOFMS à 266 nm a nécessité une modification de l'électronique de l'instrument. En effet, la sélection de l'ion précurseur est synchronisée avec la commande de tir du laser à 337 nm dans la configuration d'origine du spectromètre. Le pilotage du sélecteur d'ions a dû être adapté à l'ajout du laser Nd:YAG. Le pompage optique du cristal du laser par les lampes flashes conduit à un décalage d'environ 140  $\mu$ s entre la commande de tir et l'émission du faisceau laser. De ce fait, l'étalonnage du sélecteur d'ions doit intégrer ce décalage. Or, l'électronique d'origine du spectromètre ne permet pas de décaler l'étalonnage de plus de 100  $\mu$ s. L'ajout d'un générateur de délai supplémentaire s'est donc imposé.

Dans un premier temps, un générateur de délais (PM5715, Philips) a été ajouté en série sur le générateur de délais du spectromètre. Ceci permet simplement de décaler de 140  $\mu$ s le signal de commande du sélecteur d'ions et ainsi conserver son étalonnage d'origine et sa commande intégrée au logiciel de pilotage du spectromètre. Ce dispositif a effectivement permis la sélection d'ion ion précurseur formé par un impact laser à 266 nm.

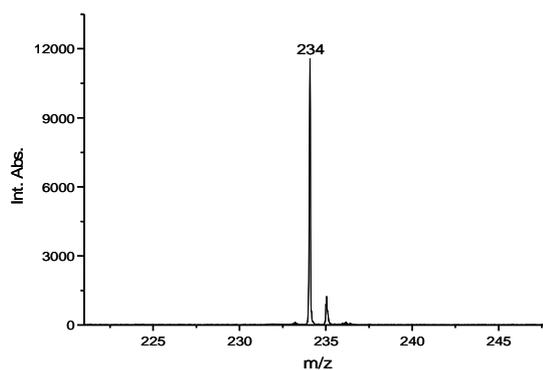
La figure 102 présente la sélection d'un ion à 234 Da (b) détecté à la surface d'un échantillon de particules de moteurs diesel (a).



**Figure 102 : (a) : Spectre de masse de particules de moteurs diesel ; (b) sélection de l'ion à  $m/z = 234$  à l'aide du générateur de délai Philips, ajouté au dispositif d'origine du spectromètre**

On observe qu'au sein d'un mélange complexe, la résolution du sélecteur d'ion ne s'est pas avérée suffisante dans cette configuration. La gamme de masse sélectionnée s'étend sur 10 à 15 unités de masses. L'étude par LDI-PSD-TOFMS de l'ion à 234 Da conduirait alors à des erreurs d'interprétation.

Afin de résoudre ce problème de sélection, le pilotage direct du déflecteur a été mis en place en utilisant un nouveau générateur de délai utilisé pour la synchronisation des 2 lasers en L2MS (Model 555, 4 voies, Berkeley Nucleonics Corporation). La synchronisation des lasers en L2MS nécessite 3 voies (une pour le laser azote, deux pour les lampes flashes et la commande de tir du Nd:YAG). La voie restante a été utilisée pour le pilotage du sélecteur d'ions. Cet équipement permet d'obtenir des délais et des durées de pulse avec un temps de montée (jitter) et une résolution de 1 ns. La largeur de la fenêtre de temps du sélecteur a pu être ainsi diminuée à 30-40 ns, ce qui correspond à une gamme de masse de 2 à 3 Da à  $m/z = 250$ . Dans cette configuration, l'ion présenté dans la figure précédente peut alors être sélectionné de façon plus fine (Figure 103).



**Figure 103 : Sélection d'un ion à  $m/z = 234$  dans un mélange complexe, à l'aide du générateur de délai BNC, remplaçant le dispositif d'origine du spectromètre**

Dans ces conditions, la sélection d'ion est assez fine pour permettre l'analyse des fragments PSD d'un ion parent présent au sein d'un mélange complexe.

#### IV.3.3. Analyses de composés étalons par LDI-PSD-TOFMS

Dans un premier temps, des solutions étalons de différents composés aromatiques polycycliques ont été analysées afin d'évaluer la capacité du PSD à être appliqué à des ions de masses inférieures à 300 Da, ionisés par un impact laser à 266 nm. Ces expériences ont été réalisées sur des dépôts de 1  $\mu$ l de solution à  $10^{-5}$  mol/l, sur une cible MALDI-TOF, dans des

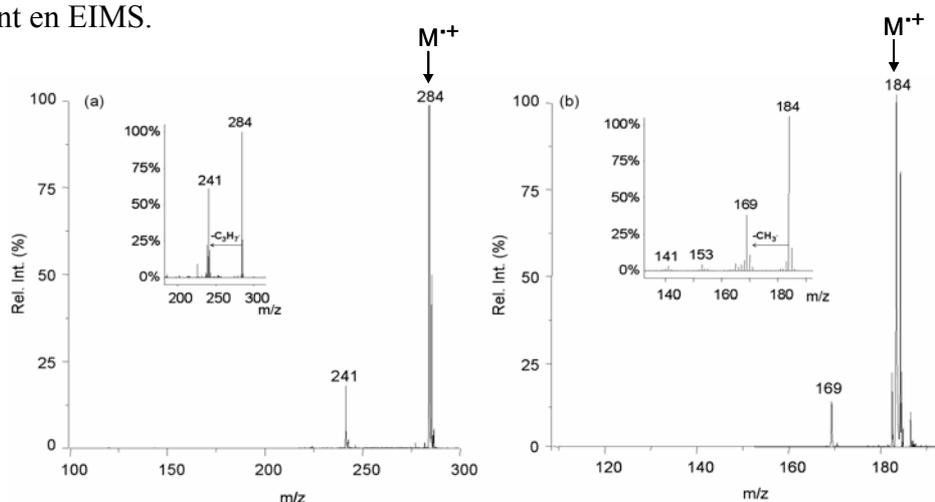
puits de 2 mm de diamètre. Le diamètre d'impact du laser étant de 20  $\mu\text{m}$ , la quantité de matière irradiée se situe à l'échelle du femtomol.

Les empreintes de fragmentation obtenues par LDI-PSD-TOFMS sont comparées à celles observées en impact électronique à 70 eV. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à piégeage d'ions (Varian Saturn 2000) a été utilisée pour cette comparaison puisqu'elle est la technique de référence pour l'analyse des HAP et de leurs dérivés. 10 pmol de la molécule étudiée ont été injectés dans le chromatographe équipé d'une colonne Varian VF-5MS colonne (longueur = 25 m, épaisseur du film = 0,25  $\mu\text{m}$ , diamètre interne = 0.25 mm).

- **Fragmentation PSD de HAP avec ou sans chaîne latérale**

Des HAP comme le benzo[ghi]fluoranthène, l'anthracène ou le pyrène, et des composés alkylés avec des groupements méthylés et butylés ont été analysés par LDI-PSD-TOFMS. Les résultats ont été comparés aux spectres de fragmentation obtenus par impact électronique (70 eV) en GC/MS. Compte tenu de leur grande stabilité, les HAP standard ne fragmentent pas en PSD. En impact électronique, seuls les ions à  $[\text{M}-\text{H}_2]^+$  or  $[\text{M}]^{2+}$  peuvent être faiblement observés. En ce qui concerne les PAC alkylés, une perte de  $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$  est typiquement observé en EI comme le fragment majoritaire pour une chaîne latérale  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Ceci s'observe également en PSD.

L'exemple du 6-n-butylchrysène ( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ , MW = 284) présenté en figure 104, montre un fragment unique correspondant à  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$  à  $m/z = 241$  en LDI-PSD-TOFMS, mais également en EIMS.



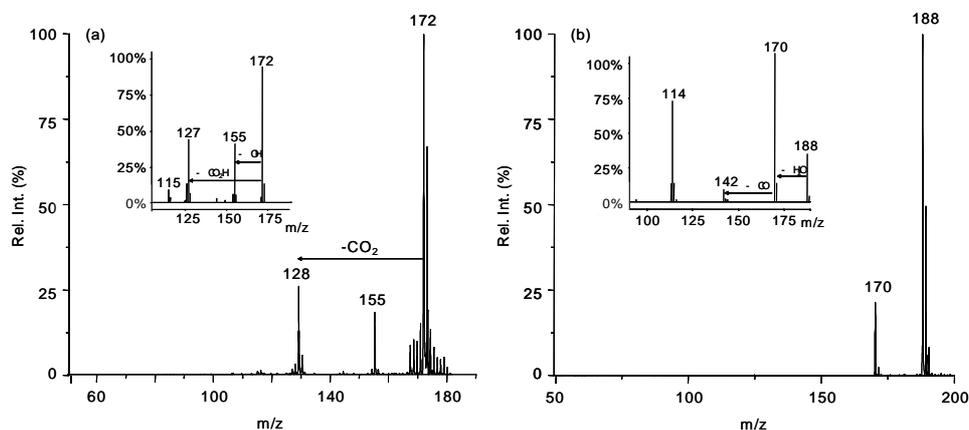
**Figure 104 : Spectres LDI-PSD-TOFMS du 6-n-butylchrysène (a, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>, MM = 284) et du tetramethylnaphthalène (b, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>, MW = 184), les spectres EI sont présentés en encarts**

En EI et en PSD, les HAP avec plusieurs groupements méthyles, comme le tetraméthyl-naphtalène ( $C_{14}H_{16}$ , MW = 184) présente un fragment majoritaire correspondant à une perte de 15 Da. Cependant, on peut noter que des pertes successives de groupements méthyles peuvent être observées en EI alors qu'une seule perte est détectée en PSD.

Par conséquent, le PSD permet de discriminer les chaînes courtes et longues. Les groupements méthyles et éthyles fragmentent pour donner un pic à  $[M-CH_3]^+$ , et les chaînes latérales de type  $C_nH_{2n+1}$  ( $n > 2$ ) fragmentent pour donner  $[M-C_{n-1}H_{2n-1}]^+$ .

- **Fragmentation PSD d'HAP contenant des fonctions oxygénées**

Les acides naphthoïque et hydroxynaphthoïque ont été analysés par LDI-PSD-TOFMS (Figure 105) et par EI à 70 eV en GC/MS.



**Figure 105 : Spectres LDI-PSD-TOFMS de l'acide naphthoïque (a,  $C_{11}H_8O_2$ , MW = 172) et de l'acide hydroxynaphthoïque (b,  $C_{11}H_8O_3$ , MW = 188), les spectres EI sont présentés en encarts**

Dans le cas de l'acide naphthoïque ( $C_{11}H_8O_2$ , MW = 172), l'impact électronique conduit à  $[M-OH]^+$  ( $C_{11}H_7O$ , m/z = 155 Da) et  $[M-CO_2H]^+$  ( $C_{10}H_7$ , m/z = 127 Da). En PSD, on observe  $[M-OH]^+$  et  $[M-CO_2]^+$  ( $C_{10}H_9$ , m/z = 128 Da).

La légère différence observée entre les spectres de la Figure a, peut s'expliquer par la capacité de l'acide naphthoïque à échanger un proton acide. Cet échange traduit un mécanisme photochimique, mis en œuvre dans l'utilisation de matrices acides comme l'acide 2,5-hydroxybenzoïque en MALDI.

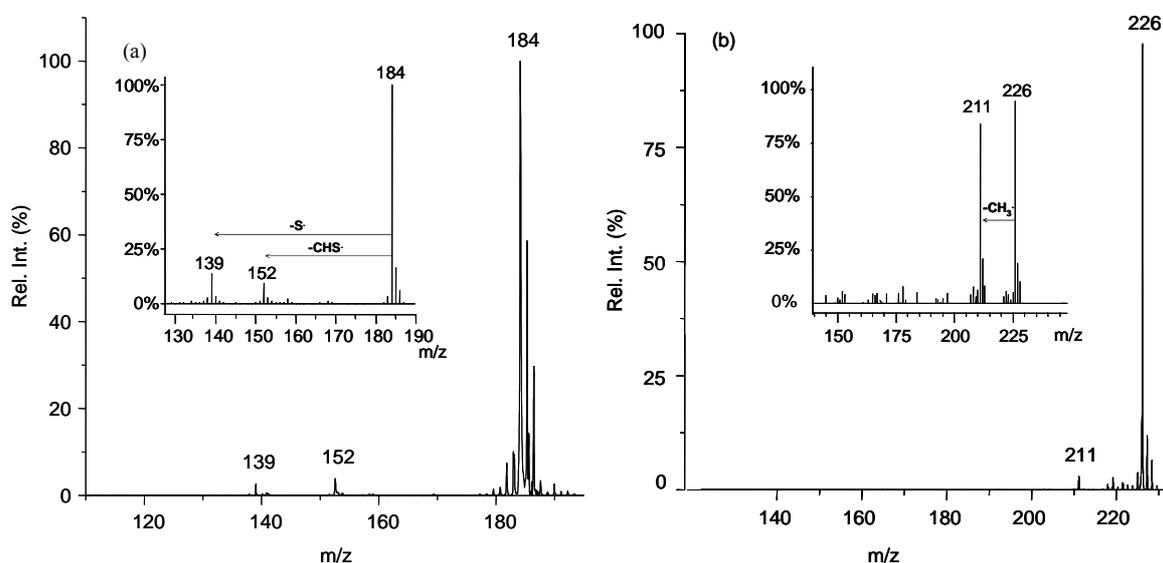
Dans le cas d'un acide hydroxylé en position ortho, comme l'acide 2-hydroxy-1-naphthoïque ( $C_{11}H_8O_3$ , MW = 188), l'impact électronique conduit à 3 pics d'ions fragments. Le pic de

base correspond à l'élimination d'eau ( $m/z = 170$ ). D'autres fragments apparaissent à  $m/z = 114$  ( $C_9H_6^+$ ) et à  $m/z = 142$  ( $C_{10}H_6O^+$ ). En LDI-PSD-TOFMS, seule la perte d'eau est observée. Le temps de réaction en PSD d'environ 400 ns pendant le délai d'analyse est beaucoup plus court qu'en EI-ITMS où les ions sont piégés pendant plusieurs millisecondes. De plus, l'énergie impliquée est beaucoup plus faible en LDI-PSD-TOFMS qu'en EI. Par conséquent, seules les fragmentations préférentielles sont observées. Des fragmentations comme la perte d'eau apparaissent comme une indication de la présence des fonctions acide et alcool sur deux positions voisines.

- **Fragmentation par PSD de composés aromatique polycycliques soufrés**

En EI ou en CID, le dibenzothiophène et ses dérivés polycycliques non alkylés sont caractérisés par une perte de soufre ( $[M-32]^+$ ) et de CHS ( $[M-45]^+$ ). Dans le cas des dérivés alkylés du dibenzothiophène, les fragments majoritaires sont relatifs à la perte d'un atome d'hydrogène et à la perte de  $C_{n-1}H_{2n-1}$  pour une chaîne de type  $C_nH_{2n+1}$ .

Le dibenzothiophène ( $C_{12}H_8S$ , MW = 184), et le triméthyl dibenzothiophène ( $C_{15}H_{14}S$ , MW = 226) ont été étudiés pour illustrer la fragmentation des HAP soufrés et des HAP soufrés alkylés (Figure 106).



**Figure 106 : Spectres LDI-PSD-TOFMS du dibenzothiophène ( $C_{12}H_8S$ , MW = 184), et du triméthyl dibenzothiophène ( $C_{15}H_{14}S$ , MW = 226), les spectres EI sont présentés en encarts**

Comme l'hétéro atome diminue la stabilité de la molécule, les deux pics correspondent à  $[M-S]^+$  ( $m/z = 152$ ) et  $[M-CHS]^+$  ( $m/z = 139$ ) sont présents en LDI-PSD-TOFMS pour le

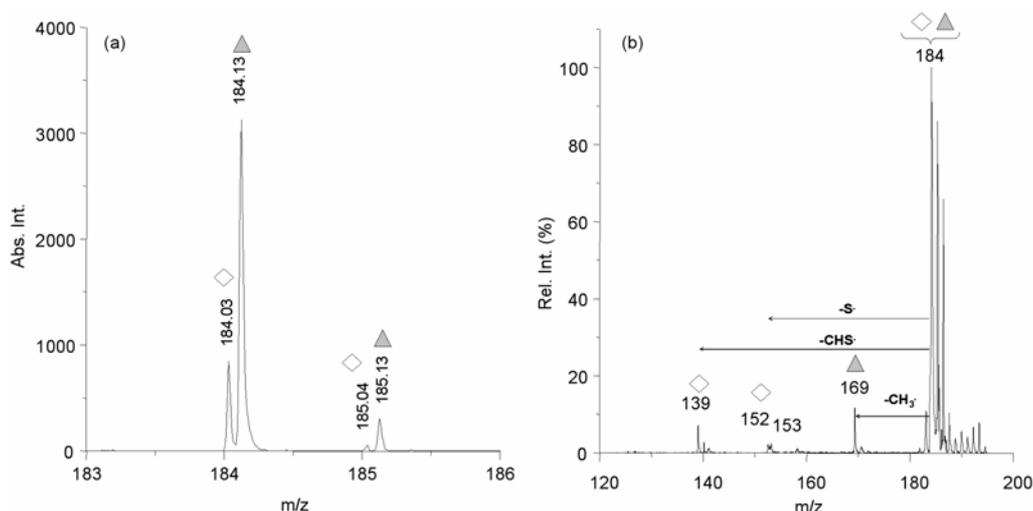
dibenzothiophène (Figure 106) ou pour le benzo[b]phénanthro[9,10-d]thiophène (non présenté).

Pour le 2,4,6-triméthylthiophène, la fragmentation de la chaîne latérale est la seule qui apparaît en PSD, alors que l'élimination du soufre n'apparaît pas. Rudzinski et al.<sup>127</sup> ont également démontré par CID la difficulté d'éliminer le soufre dans des composés polyaromatiques soufré alkylés.

Par conséquent, en ce qui concerne ces composés, la fragmentation de la chaîne latérale est la seule observée, comme en EI. Des fragments caractéristiques des composés soufrés non alkylés sont tout de même obtenus, tout comme en EI.

- **Etude d'un mélange de molécules de masses exactes proches**

Cette technique de PSD a été appliquée à un mélange de dibenzothiophène ( $m_1/z = 184.03$  Da) et de 1,4,6,7-tetramethylnaphthalene ( $m_2/z = 184.12$  Da) qui nécessitent une résolution de 3000 pour être séparés par la mesure de leur temps de vol. Une résolution de 8000 à 12000 est typiquement obtenue à 266 nm à la masse de 250 Da. Cependant, la résolution du sélecteur d'ion n'est pas suffisante pour transmettre un seul de ces deux composés et pas l'autre.



**Figure 107 : (a) Spectre de masse du mélange de de dibenzothiophène (losange,  $m_1/z = 184.03$  Da) et de 1,4,6,7-tetramethylnaphthalene (triangle,  $m_2/z = 184.12$  Da), (b) spectre PSD de ce mélange**

Le spectre PSD de ce mélange présente les fragments correspondant de chacun des composés. Les pics à  $m/z = 139$  et  $152$  correspondent respectivement à  $[M_1-CHS]^+$  et  $[M_1-S]^+$  du

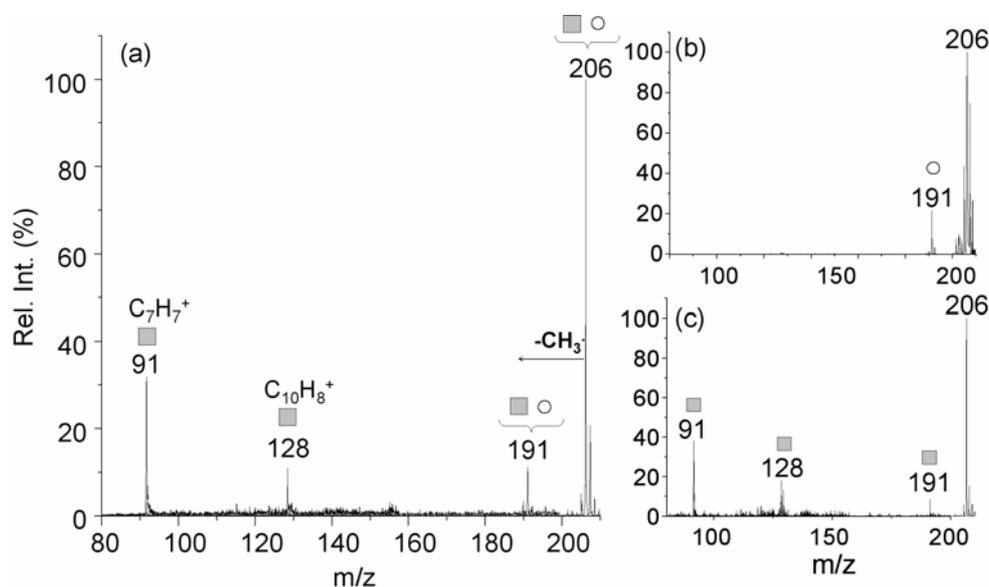
<sup>127</sup> Rudzinski W. E., Zhang Y. and Luo X., *J. Mass Spectrom.*, **2003**; 38: 167-173

dibenzothiophène, (Figure 106a). Le pic à  $m/z = 169$  correspond à  $[M_2-CH_3]^+$  du tetramethylnaphthalene, (Figure 104b).

Par conséquent, l'analyse par LDI-PSD-TOFMS peut fournir la superposition des spectres de fragmentation de molécules de masses proches et donc des informations structurales sur les composants d'un mélange complexe de molécules.

- **Fragmentation par LDI-PSD-TOFMS d'isomères ( $C_{16}H_{14}$ , MW = 206)**

Cette technique a été appliquée à un mélange d'isomères. Deux molécules de formule brute  $C_{16}H_{14}$  ont été analysées séparément puis en mélange (Figure 108).



**Figure 108 : (a): spectre LDI-PSD-TOFMS d'un mélange de deux isomères ( $C_{16}H_{14}$ , MW = 206). (b): spectre PSD du 9,10-dimethylanthracene. (c): spectre PSD du 1,4-diphenylbuta-1,3-diene. Les intensités dans la gamme 80-200 Da ont été multipliées par un facteur 10 pour (a) et (c).**

Le 9,10-dimethylanthracène donne un fragment unique à  $m/z = 191$ , correspondant à  $[M-CH_3]^+$ . Cette fragmentation rappelle le cas du 1,4,6,7-tetramethylnaphthalene (Figure 104b), correspondant à la fragmentation de chaînes latérales courtes. Le 1,4-diphenylbuta-1,3-diene donne un fragment à  $m/z = 91$  correspondant à l'ion tropyllium et deux pics à 128 Da et 191 Da. Ces trois fragments sont aussi observés en EI.

Le spectre LDI-PSD-TOFMS du mélange présente la superposition des différents fragments. Dans ce cas, à cause du fragment commun à  $m/z = 191$ , la présence du 9,10-dimethylanthracene ne peut pas être confirmée. Cependant, si les fragments à 91 et 128 sont

détectés, la présence du 1,4-diphénylbuta-1,3-diene peut être formellement établie. cette technique permet donc de différencier certains isomères, ou au moins d'en identifier certains.

#### IV.3.4. Analyse d'échantillons complexes par PSD

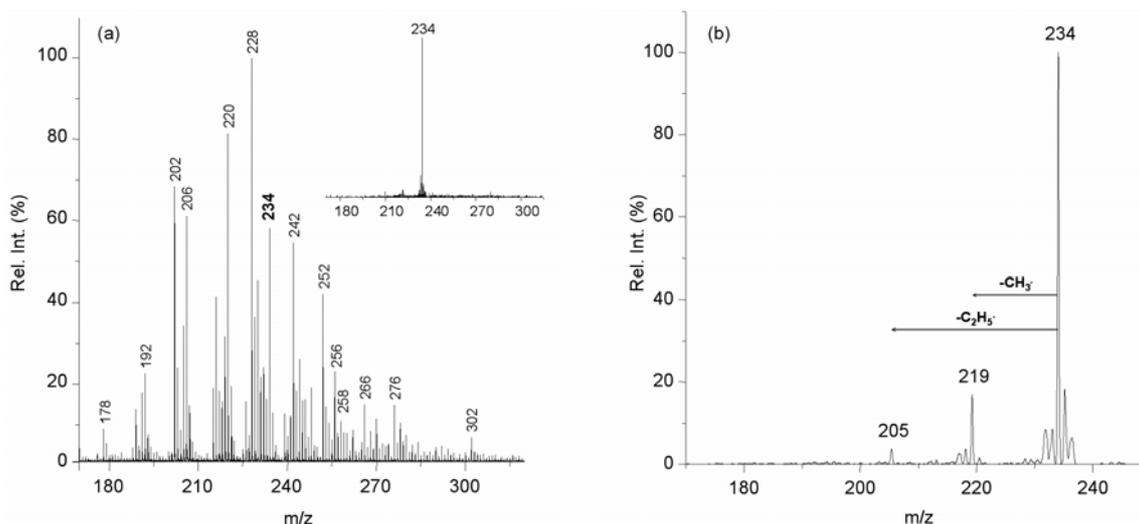
L'analyse par LDI-PSD-TOFMS a été appliquée à d'analyse de composés présents sur des échantillons réels.

- **Fragmentation par LDI-PSD-TOFMS dans un échantillon complexe : Cas de particules de moteur diesel**

La technique de LDI-PSD-TOFMS a été testée sur un échantillon réel complexe. Des particules ont été collectées sur filtres pendant 3 cycles urbains normalisés successifs, moteur chaud (3 cycles ECE-15 du test NEDC soit 3 km, filtre primaire), en utilisant un véhicule équipé d'un moteur 2.2 HDi FAP et d'un filtre à particules. Durant ce test, 11  $\mu\text{g}$  de particules ont été collectées sur l'ensemble du filtre (diamètre = 47 mm).

Les limites de détection de la méthode de référence (GC/MS après extraction au Soxhlet) sont de l'ordre du ppb. Dans le cas d'échantillons provenant de motorisations modernes couplées à des technologies de post-traitement, la quantité de particule recueillie est de l'ordre de quelques  $\mu\text{g}$ . La majorité des HAP standard recherchés par cette méthode ne sont pas détectés pour ce type d'échantillons.

En LDI-TOFMS, la surface de filtre irradiée est seulement de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre. Malgré cette très faible quantité analysée, les ions correspondant à des HAP de 3 à 6 cycles, avec des degrés d'alkylation variables sont intensément détectés (Figure 109). Des séries de pics avec des écarts en masses de 14 pouvant correspondre à des séries alkylées sont détectées. Notamment, les pics à  $m/z = 178, 192, 206, 220, 234$  Da peuvent correspondre à l'anthracène et/ou au phénanthrène ( $m/z = 178$ ) avec  $n = 1, 2, 3,$  et  $4$  motifs  $-\text{CH}_2-$  dans la chaîne alkyle (respectivement  $m/z = 192, 206, 220, 234$ ).



**Figure 109 :**(a) spectre LDI-TOFMS de l'échantillon de particules de moteur diesel avec FAP, le spectre de sélection l'ion parent ( $m/z = 234$ ) est présenté en encart; (b) spectre PSD de l'ion sélectionné ( $m/z = 234$ )

L'ion à  $m/z = 234$  a été étudié par LDI-PSD-TOFMS afin de déterminer la longueur de la chaîne alkyle ( $C_{18}H_{18}$ , PAC triaromatique à chaîne(s) latérale(s) à 4 carbones au total) et/ou la présence de composés soufrés non alkylé ( $C_{16}H_{10}S$ ) à cette masse.

Le spectre de fragmentation des ions de masse 234 indique qu'il n'y a pas de composé soufré puisque aucun pic à 202 Da ( $[M-S]^+$ ) n'est détecté dans cet échantillon issu d'un essai avec un gazole sans soufre. L'ion à  $m/z = 191$  correspondant à  $[M-C_3H_7]^+$  n'est pas non plus détecté, ce qui indique que le butylanthracène ou le butylphénanthrène ne sont pas présents. Le fragment majoritaire est mesuré à  $m/z = 219$  ( $[M-CH_3]^+$ ), il indique donc la présence de chaînes courtes méthyle et/ou éthyle. Le pic à  $m/z = 205$  ( $[M-C_2H_5]^+$ ) montre la présence d'un groupement propyle provenant du méthylpropylantracène ou du méthylpropylphénanthrène. Pour ces ions mesurés à  $m/z = 234$  Da, la superposition de fragments caractéristiques indique la présence de molécules à chaînes alkyles courtes avec 1 à 3 carbones. La présence d'une chaîne butyle ou de composés soufrés peut être exclue pour l'ion de cette masse.

D'autres ions détectés dans cet échantillon ont été étudiés par LDI-PSD-TOFMS. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

Ion parent (Da)	Fragment PSD		Formule	Structure possible (et/ou isomères)
	m/z (Da)	Perte		
178	-		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Anthracène
192	178	-CH <sub>3</sub> +H	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	Methylantracène
202	-		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Pyrène
206	191	-CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	Diméthylantracène, Ethylantracène
220	205	-CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub>	Triméthylantracène, Ethylméthylantracène
234	219	-CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub>	Tétraméthylantracène, Diéthylantracène, Diméthyléthylantracène
	205	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		Méthylpropylantracène

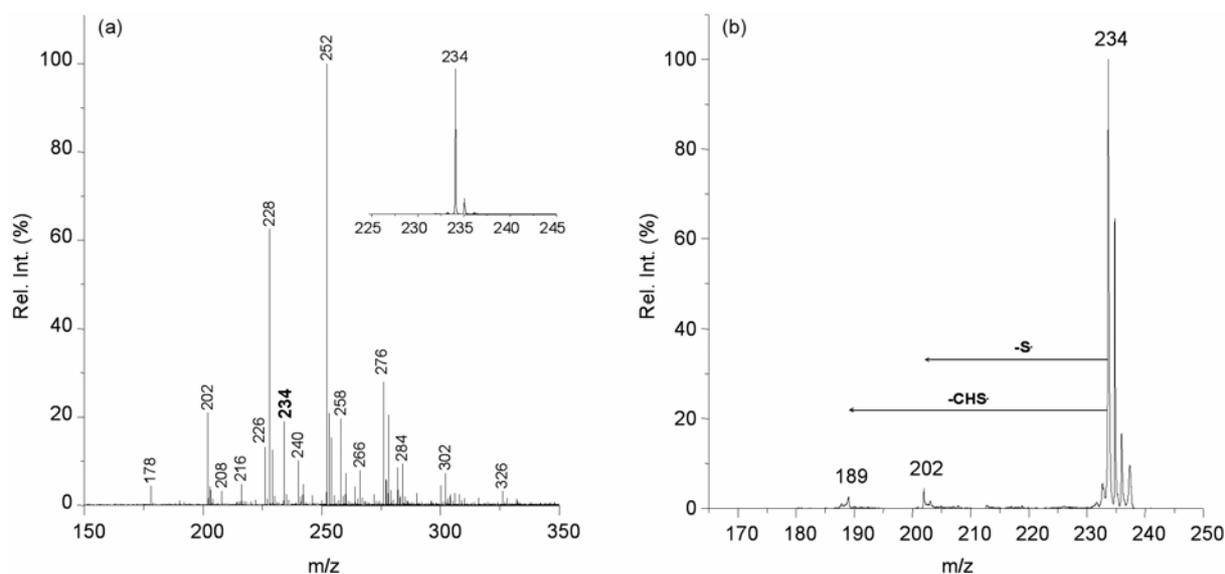
**Tableau 7 : Elucidation par LDI-PSD-TOFMS de structures de composés issus de particules de moteur diesel**

On peut noter qu'aucun fragment n'est observé pour les HAP standard ( $m/z = 178, 202$ ). En ce qui concerne l'ion à  $m/z = 206$ , aucun fragment à 91 et 128 n'est observé. La présence de 1,4-diphénylbuta-1,3-diene est donc peu probable. Le fragment à  $m/z = 191$  indique la présence de chaînes alkyles courtes (1 ou 2 carbones). Cet ion correspond donc au diméthyl- ou à l'éthyl anthracène.

L'analyse par LDI-PSD-TOFMS permet donc l'élucidation de structures, comme la présence d'isomères ou la longueur des chaînes alkyles dans un échantillon complexe.

- **Fragmentation par LDI-PSD-TOFMS d'échantillons complexes : Cas de la pyrolyse du thiophene**

Des suies issues de la pyrolyse du thiophène par onde de choc ont été analysées pour comparer des particules riches en soufre à des particules pauvres en soufre (paragraphe précédent). Le spectre LDI-PSD-TOFMS présenté en Figure 110 présente une distribution de pics entre  $m/z = 178$  et 326.



**Figure 110 : (a) spectre LDI-TOFMS d'un échantillon de suies issues de la pyrolyse du thiophène par onde de choc, la sélection de l'ion ( $m/z = 234$ ) est présentée en encart; (b) spectre PSD de l'ion sélectionné ( $m/z = 234$ )**

Comparé au spectre obtenu pour les particules de moteur diesel, le nombre d'espèces est plus faible, et il est à noter que les séries de HAP alkylés avec des  $\Delta m = 14$ , entre  $m/z = 178$  et  $234$ , qui correspondent à l'anthracène et/ou au phénanthrène ( $m/z = 178$ ) avec des chaînes alkyles de longueurs variables ( $m/z = 192, 206, 220, 234$ ).

Cependant, un pic à  $m/z = 234$  Da, est détecté dans cet échantillon. La sélection de cet ion est présentée en encart (Figure 110a). Les fragments PSD détectés sur le spectre composite indiquent une perte de soufre à  $m/z = 202$  et une perte de CHS à  $m/z = 189$ . Ce pic peut donc être attribué à l'antrathiophène et ou à ses isomères ( $C_{16}H_{10}S$ ).

L'ion à  $m/z = 258$  a aussi été analysé par LDI-PSD-TOFMS (non présenté). Les fragments à  $[M-S]^+$  et  $[M-CHS]^+$  ont également été détectés. Ce pic peut donc être attribué au benzantrathiophène et ou à ses isomères ( $C_{18}H_{10}S$ ).

L'analyse par LDI-PSD-TOFMS fournit donc des informations structurales directement à partir de mélanges complexes et prouve la formation de composés polyaromatiques soufrés lors de la pyrolyse du thiophène.

- **Bilan des études par LDI-PSD-TOFMS**

Hormis pour les HAP standard (Benzo[ghi]fluoranthène, anthracène ou pyrène), l'analyse par LDI-PSD-TOFMS a permis d'obtenir des fragments caractéristiques pour l'ensemble des

composés étudiés (alkylés, oxygénés, et soufrés). La durée de réaction en PSD, ainsi que la faible énergie mise en jeu, ne permet d'observer que les fragmentations majoritaires. Peu de réarrangements ou de fragmentations successives ont été mises en évidence. Des différences entre EI et PSD ont aussi été démontrées comme la perte de CO<sub>2</sub> en PSD et de CO<sub>2</sub>H en EI dans le cas des composés oxygénés.

La quantité de molécules irradiée par le laser est environ 10<sup>5</sup> fois plus faible que la quantité injectée en GC/MS pour obtenir des informations structurales comparables. Cette haute sensibilité permet l'analyse « MS/MS » in situ de composés aromatiques au sein d'échantillons complexes comme les particules des moteurs diesel de dernière génération.

Le développement majeur réalisé dans cette étude est l'optimisation de la sélection de l'ion précurseur. C'est le point clé qui permet l'étude fine de mélanges complexes avec une densité de pics importante sur le spectre de masse. L'exemple de l'échantillon de particules de moteur diesel montre de nombreux pics autour de l'ion à  $m/z = 234$ . Si ces ions ne sont pas correctement déviés, cette mauvaise sélection pourrait conduire à une mauvaise interprétation du spectre de fragmentation. Les expériences présentées ont été réalisées avec une largeur de fenêtre de 2 à 3 Da. Cette valeur peut encore être réduite à la sélection d'une masse unique (ion monoisotopique). La rapidité de l'application de la tension du déflecteur (jitter = 1 ns) est essentiel pour une telle finesse de sélection.

Dans le cas de mélanges de molécules de masses exactes très proches ( $R > 12\,000$ ), le manque de résolution de l'analyseur à temps de vol peut être compensée par le PSD. Par exemple, un mélange de 2,4,6-triméthylthiophène (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>S,  $m_1/z = 226.0813$  Da) et de benzo[ghi]fluoranthène (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>,  $m_2/z = 226.0777$  Da) nécessite une résolution de 60000 pour être séparé. Seul un spectromètre à très haute résolution (Orbitrap, FT-ICRMS) permettrait de mesurer deux pics distincts pour ce mélange. Dans ce cas, le spectre PSD permet de mettre en évidence un pic à  $m/z = 211$  Da correspondant au fragment du 2,4,6-triméthylthiophène ( $[M_1-CH_3]^+$ ).

Le Benzo[ghi]fluoranthène ne fragmente pas en PSD. Par conséquent, comme la résolution du TOF n'est pas suffisante, le PSD peut être un moyen de confirmer ou non la présence d'un HAP soufré alkylé et donc de résoudre certaines incertitudes dans l'attribution des pics de masse dans des mélanges complexes.

Cependant, l'un des inconvénients du PSD réside dans le fait que des molécules différentes peuvent donner le même spectre de fragmentation, car compte tenu de la faible énergie mise en jeu, seuls les fragments privilégiés sont observés. Par conséquent, si l'on étudie un mélange de méthylbenzo[ghi]fluoranthène (C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>,  $m_1/z = 240.0939$  Da), et de

tétraméthylthiophène ( $C_{16}H_{16}S$ ,  $m_2/z = 240,0972$  Da), tous deux donneront le même fragment correspondant à  $[M-CH_3]^+$ . Dans ce cas, le manque de résolution du TOF ne peut pas être compensé par le PSD.

Toutefois, grâce à l'amélioration de la résolution du sélecteur d'ion, l'étude d'échantillons réels montre le potentiel de cette technique pour l'analyse de mélanges complexes, permettant de combiner la très bonne sensibilité de la désorption/ionisation laser avec l'information structurale de la MS/MS.

La très haute sensibilité de l'analyse par LDI-TOFMS permet, sans étape d'extraction, l'étude directe par MS/MS de composés qui n'auraient pas été détectés par les techniques chromatographiques usuelles. Le PSD à 266 nm offre donc un potentiel intéressant pour l'analyse de polluants environnementaux, même dans le cas d'échantillon très peu chargés comme les particules de moteur diesel de dernière génération.

#### **IV.4. Analyses semi-quantitative d'HAP par LDI-TOFMS à 266 nm par dépôt de solutions d'échantillons sur cible**

Les développements instrumentaux présentés dans le chapitre précédent ont démontré le potentiel de la désorption/ionisation laser à 266 nm couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol pour l'analyse qualitative de composés aromatiques polycycliques. Dans ce chapitre, nous étudierons plus en détail l'intérêt de cette technique dans le cadre d'une approche semi quantitative. Tout d'abord, une étude de quantification relative entre différents HAP sera présentée dans le cas de dépôt de solutions étalons, puis les critères de choix d'un étalon interne seront discutés, et enfin cette approche sera appliquée au cas d'un dopage d'échantillon complexe.

##### **IV.4.1. Evaluation des coefficients de réponse de différents hydrocarbures**

La figure 111 présente le spectre de masse obtenu à partir d'un dépôt de 3 HAP :

- 7,5 pmol de pérylène à  $m/z = 252$  (1  $\mu$ l à  $7,5 \cdot 10^{-6}$  mol/l, soit 1,9 ng)
- 7,5 pmol de dibenz(a,h)anthracène à  $m/z = 278$  (1  $\mu$ l à  $7,5 \cdot 10^{-6}$  mol/l, soit 2,1 ng)
- 10 pmol de dibenz(a,h)pyrène à  $m/z = 302$  (1  $\mu$ l à  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l, soit 3 ng)

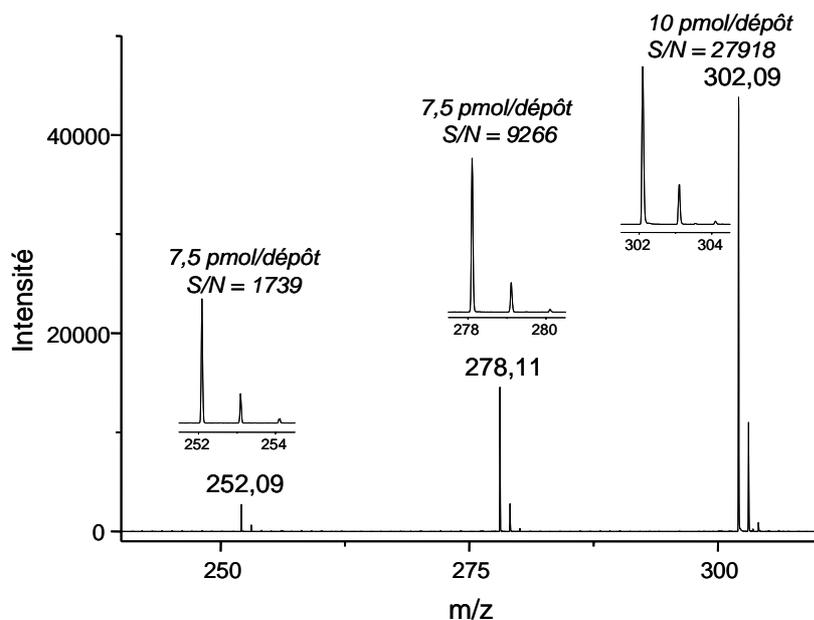


Figure 111 : Spectre de masse obtenu pour 5 séries de 100 tirs laser sur un dépôt contenant 3 HAP (résolution moyenne = 6000)

Chaque spectre correspond à 5 séries de 100 tirs laser. La quantité de matière réellement irradiée lors des 5 séries de 100 tirs ne correspond qu'à 0,05% de la quantité totale déposée, soit environ 1 pg. Il apparaît clairement que ces composés ont des coefficients de réponse très différents même pour des composés de masses proches.

Les différences de réponse des différents HAP peuvent s'expliquer par des rendements de désorption et d'ionisation variables en fonction de :

- leur coefficient d'extinction molaire en phase solide à la longueur d'onde du laser ( $\epsilon$ )
- leur enthalpie de sublimation ( $\Delta H^{\circ}_{\text{sub}}$ )
- leur section efficace ( $\sigma$ )
- leur énergie d'ionisation (EI).

Il est également important de noter que la nature du support influence le rendement de désorption laser, et peut jouer un rôle important dans le signal mesuré pour un HAP déposé à la surface de particules. En ce sens, différents supports ont été testés afin de déterminer l'influence sur le rendement de désorption/ionisation de HAP déposés à leur surface (Figure 112). Par exemple, 1  $\mu\text{l}$  d'une solution de chrysène ( $m/z = 228$ ) et du benzo(b)chryzène ( $m/z = 278$ ) à  $10^{-5}$  mol/l dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a été déposé sur du graphite et sur un fullerène ( $\text{C}_{60}$  non purifié) déposés sur un filtre vierge.

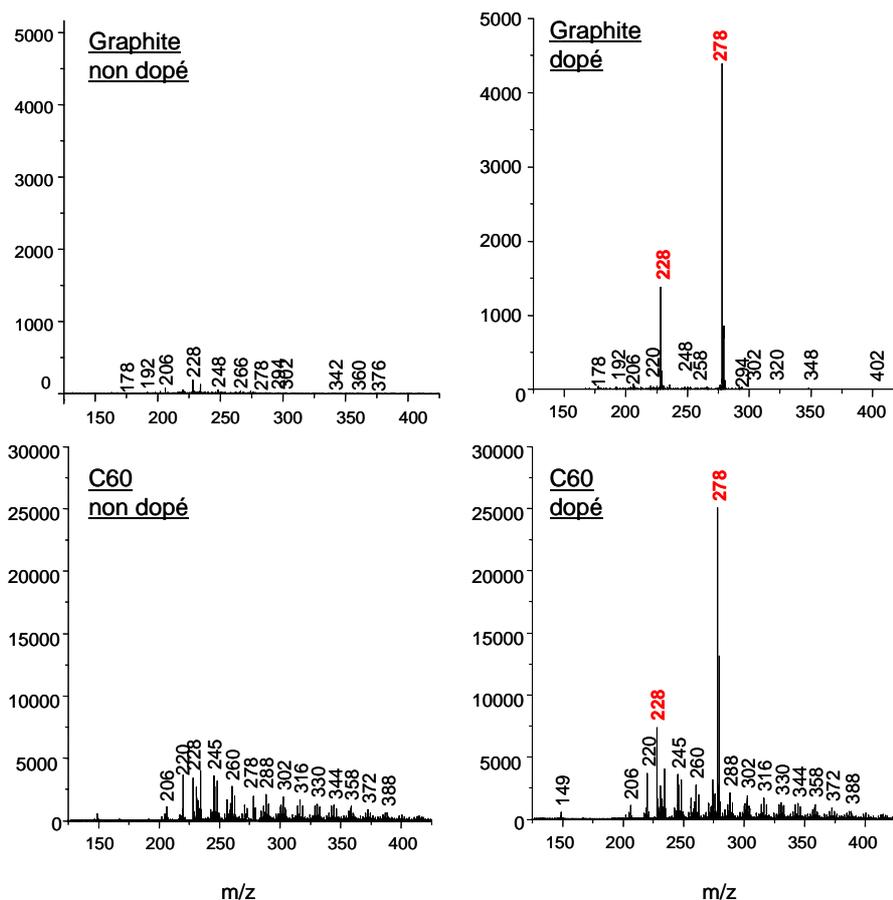


Figure 112 : Dopage du graphite ( $I_{278}=4500$ ) et sur du C60 ( $I_{278}=25000$ ) par  $10^{-11}$  mol de chrysène ( $m/z=228$ ) et de benzo(b)chrysène ( $m/z=278$ )

On observe que les intensités absolues sont très différentes, mais que le rapport d'intensité des deux pics  $I_{228}/I_{278} = 1/3$  est stable. Des HAP sont détectés à la surface de la matrice carbonée avant le dopage, surtout sur le fullerène C<sub>60</sub>.

L'intensité absolue de la réponse diffère selon le support carboné pour une même imprégnation. Les phénomènes d'interaction laser/matière dépendent de la matrice étudiée (différences d'énergies de cohésion, d'aires spécifiques, de coefficient d'absorption, de conductivité...).

Ainsi, une interprétation quantitative à partir de la mesure de l'intensité absolue d'un pic est impossible. En revanche, les rapports d'intensité entre différents pics semblent constants pour différents supports. Si le rapport d'intensité de deux pics est proportionnel au rapport de quantité de HAP irradié, il sera alors possible de doser des HAP présents dans un dépôt en mesurant le rapport d'intensité entre le pic de masse correspondant à ce composé et le pic de masse d'un composé étalon ajouté au dépôt en quantité connue.

#### IV.4.2. Quantification relative entre deux HAP

Afin de développer une procédure d'analyses visant à fournir une information semi-quantitative sur les particules émises à l'échappement des moteurs diesel par LDI-TOFMS, une technique quantitative éprouvée, la chromatographie en phase liquide, a été mise en place au laboratoire comme technique d'appui.

- **Développement d'une méthode quantitative par HPLC comme méthode de référence**

La chaîne analytique (Figure ) est constituée d'un passeur automatique d'échantillons (Kontron AS-465), d'un système de pompage quaternaire (Waters 600E), de détecteurs UV mono longueur d'onde (Waters,  $\lambda = 254$  nm) et/ou fluorimétriques (Waters). L'acquisition des données est assurée par une interface informatique et d'un logiciel Varian Star Chromatography. La séparation des HAP standards est une colonne RP-C18 (25 cm x 4,6 mm)



**Figure 113 : Photographie de la chaîne HPLC mise en place au LSMCL**

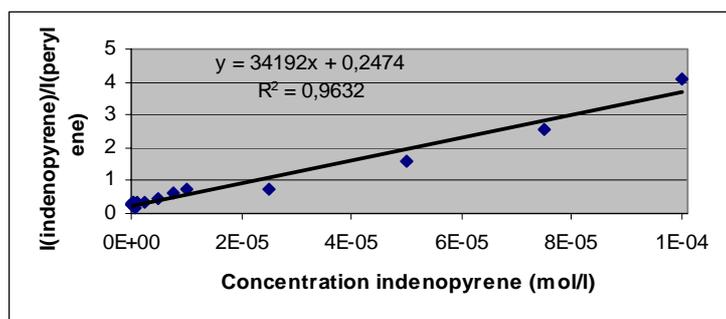
Deux HAP (le pérylène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène) ont été choisis pour cette étude préliminaire. Une gamme de concentrations variant de  $5.10^{-4}$  à  $5.10^{-8}$  mol/l a été dosée par HPLC pour chacun de ces composés. L'élution a été faite en mode isocratique (méthanol à 2 ml/min). Des coefficients de détermination  $r^2 > 0,9997$  ont été obtenus l'indénopyrène et  $r^2 > 0,9933$  pour le pérylène. Des essais complémentaires ont montré une meilleure répétabilité de l'analyse par HPLC/UV, par rapport à celle obtenue par GC/MS (Varian Saturn 2000) qui n'est pas équipé de passeur automatique.

- **Développement d'une méthode quantitative par LDI-TOFMS**

La quantification relative, par LDI-TOF/MS, d'un HAP par rapport à un autre HAP a donc été étudiée. 5  $\mu$ l de HAP en concentration variable ont été mélangés à 5  $\mu$ l de l'HAP étalon en

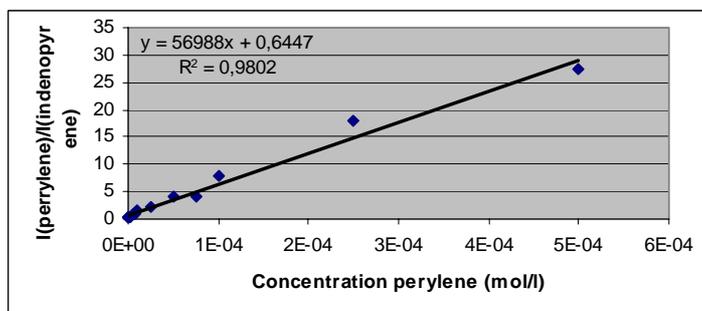
concentration fixe ( $C_{\text{réf.}} = 1.10^{-5}$  mol/l). 10  $\mu$ l d'eau ont été ajoutés à ce mélange afin d'obtenir une goutte peu étalée. Les dépôts obtenus de cette façon ne dépassent pas des limites des puits des porte échantillons du spectromètre de masse. Compte tenu de la largeur de la gamme de concentrations, une valeur d'énergie laser a dû être fixée pour analyser l'ensemble des dépôts. L'énergie étant fixée, certains signaux mesurés ont pu être saturés. Dans ce cas, les corrélations étaient mauvaises pour les concentrations du HAP à doser très différentes de celle de l'étalon. L'intensité du pic à  $[M+1]^+$ , dû à la contribution du  $^{13}\text{C}$  dans le massif isotopique du spectre de masse a alors été mesurée, afin de tirer des corrélations entre des pics non saturés ( $m/z = 253$  et  $m/z = 277$  Da).

La présente la variation du rapport d'intensité entre le pic à  $(M+1)$  de l'indénopyrène et le pic à  $(M+1)$  du pérylène en fonction de la concentration en indénopyrène dans la solution déposée. La solution contient pour chaque point une concentration fixe de pérylène à  $10^{-5}$  mol/l.



**Figure 114 : Dosage de l'indénopyrène entre  $5.10^{-8}$  et  $5.10^{-4}$  mol/l par LDI-TOFMS, en utilisant le pérylène à  $10^{-5}$  mol/l comme étalon interne**

De la même façon, il a été possible d'obtenir des corrélations dont les coefficients de détermination ont atteint  $r^2 > 0,98$  pour des étalonnages de solutions de pérylène à des concentrations comprises entre  $5.10^{-4}$  et  $5.10^{-8}$  mol/l avec l'indénopyrène à  $10^{-5}$  mol/l comme étalon interne (Figure 115).



**Figure 115 : Dosage du pérylène entre  $5.10^{-8}$  et  $5.10^{-4}$  mol/l par LDI-TOFMS, en utilisant l'indénopyrène à  $10^{-5}$  mol/l comme étalon interne**

Ces essais préliminaires ont montré que des mesures semi quantitatives par LDI-TOF/MS sont possibles pour des larges gammes de concentrations entre  $5.10^{-8}$  et  $5.10^{-4}$  mol/l, ce qui rend les résultats comparables à ceux obtenus par HPLC/UV en terme de gamme dynamique.

En ce qui concerne la sensibilité de l'analyse, on peut cependant préciser ici que

- Le volume de solution injecté en HPLC est de 20  $\mu$ l alors que le dépôt de solution en LDI-TOFMS n'est que de 1  $\mu$ l
- La totalité de la solution injectée est analysée par spectroscopie UV alors que la surface irradiée en LDI-TOFMS ne représente qu'une faible fraction de la surface totale du dépôt de solution à analyser.

Pour la qualité des dosages, il est préférable de vérifier que le signal des pics de masse ne sature pas. Il est donc souhaitable de travailler avec des concentrations d'étalon assez proches des concentrations des composés à doser. On peut vérifier que les pics ne sont pas saturés par la mesure de la résolution spectrale ( $R > 8000$  souhaitable) et un bon accord entre les massifs isotopiques théoriques et expérimentaux.

Cette étude préliminaire montre la possibilité de doser, dans certaines conditions, des HAP par LDI-TOFMS par étalonnage interne avec une linéarité et une gamme dynamique comparable à l'HPLC/UV et une sensibilité bien plus élevée compte tenu de la faible quantité de matière réellement analysée.

#### IV.4.3. Critères de choix de l'étalon interne

Comme nous l'avons vu, la quantification d'un HAP par LDI-TOFMS est possible par ajout d'une quantité connue d'un étalon interne. La structure de cet étalon doit idéalement répondre critères de choix suivant :

##### **- Volatilité faible**

L'étalon choisi doit avoir une tension de vapeur, permettant une tenue au vide supérieure à la durée d'analyse.

##### **- Structure proche d'un HAP**

La molécule doit avoir un comportement proche des composés à doser en terme de désorption et d'ionisation, c'est-à-dire qu'il doit former un ion positif par désorption/ionisation laser à 266 nm.

**- Pas de fragmentation**

Comme la quantification est faite par rapport à l'intensité de l'étalon. Celui-ci doit avoir un taux de fragmentation le plus limité possible afin de ne pas sous-estimer son signal.

**- Pas d'interférence avec les HAP à doser**

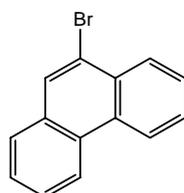
Le pic de l'étalon ne doit pas être confondu avec un pic d'un composé présent dans l'échantillon à analyser. Idéalement, la masse exacte de l'étalon devrait être significativement différente de celle des composés observés sur un échantillon réel.

IV.4.4. Etalons testés

Les essais ont donc été effectués sur trois types de molécules différentes.

**- Cas d'un HAP halogéné (le 9-bromophénanthrène)**

Ce composé a été choisi car il possède la structure triaromatique du phénanthrène dans laquelle un hydrogène est substitué par un atome de brome. De plus, il a l'avantage d'être disponible dans le commerce. La structure du 9-bromophénanthrène est présentée dans la figure 116.



**Figure 116 : Molécule de 9-bromophénanthrène**

Compte tenu de la présence de l'atome de brome, le massif isotopique théorique est composé principalement de deux pics dont les masses exactes sont  $m/z = 255,989$  (100,0%) et  $257,987$  (97,3%). Lorsque qu'une faible quantité de ce composé est déposé sur du graphite, le composé se démarque nettement des espèces détectées sur le graphite. L'étalon est le seul composé détecté à une masse inférieure à l'unité (Figure 117).

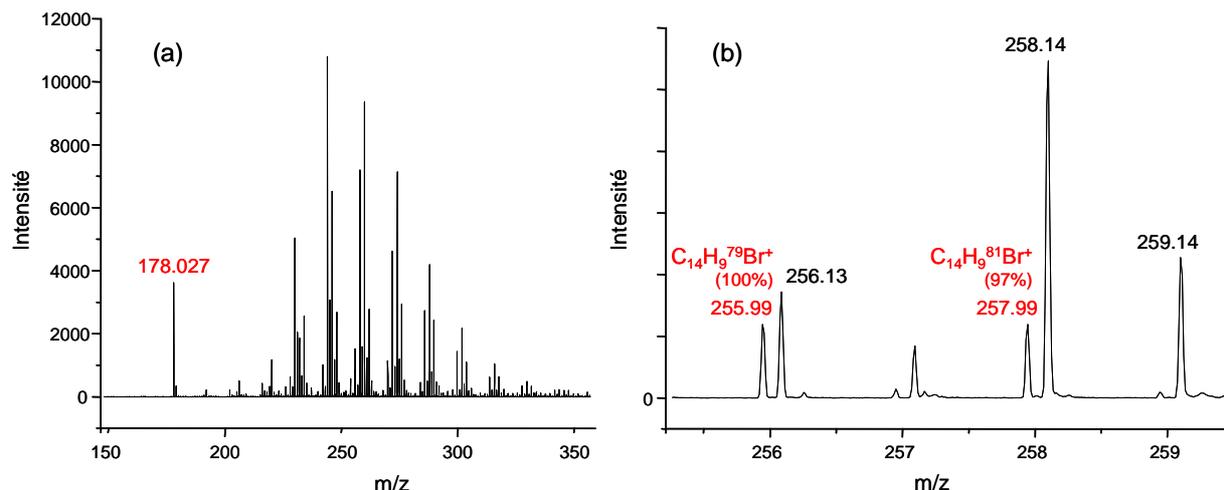


Figure 117 : Spectre de masse LDI-TOFMS d'un graphite non purifié dopé avec du 9-bromophénanthrène (a : spectre global ; b : zoom entre 255 < m/z < 259)

Le choix d'un étalon bromé permet bien, dans le cas d'un dopage, d'avoir un pic moléculaire qui se distingue des composés présents dans l'échantillon de graphite.

Cependant, le pic de masse à  $m/z = 178$  résulte de la fragmentation du 9-bromophénanthrène, car cette espèce n'est pas initialement présente sur le graphite vierge. Afin de vérifier si cette fragmentation évolue ou reste constante en fonction de la valeur de l'énergie laser déposée, une étude a été réalisée sur 10 dépôts d'une solution de 9-bromophénanthrène à  $10^{-5}$  mol/l (Figure 118).

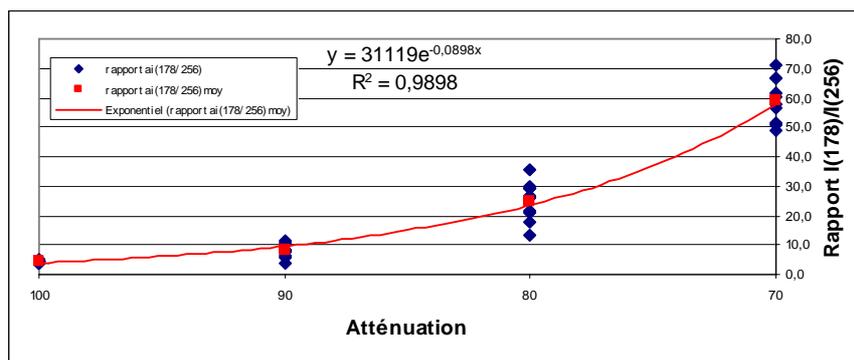


Figure 118 : Evolution de la fragmentation du 9-bromophénanthrène en fonction de l'énergie laser déposée

Quelle que soit l'énergie laser, une fragmentation est observée. Lorsque la valeur de l'énergie laser augmente, cela entraîne une augmentation importante du taux de fragmentation du 9-bromophénanthrène. Cette fragmentation rend impossible l'intégration du signal de

l'étalon. De plus, cela induit une erreur sur la mesure de l'ion à 178 (anthracène et/ou phénanthrène) dans le cas où il serait présent au sein de l'échantillon à étudier.

Du fait de sa fragmentation trop importante et sensible à l'énergie laser, ainsi que d'un éventuel recouvrement avec des espèces à analyser, le 9-bromophénanthrène ne peut pas être utilisé comme étalon interne.

#### - Cas d'un HAP comportant un hétéroatome intracyclique (le dibenzosélénophène)

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, une molécule contenant un hétéroatome intracyclique, moins labile a été recherchée. Notre choix s'est porté sur le dibenzosélénophène isologue sélénié du dibenzothiophène (Figure 119). N'étant pas commercialisé, il a donc été synthétisé à partir du 2-aminobiphenyl (F. Dufour, Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Biochimie Pharmacologique, Université de Metz).

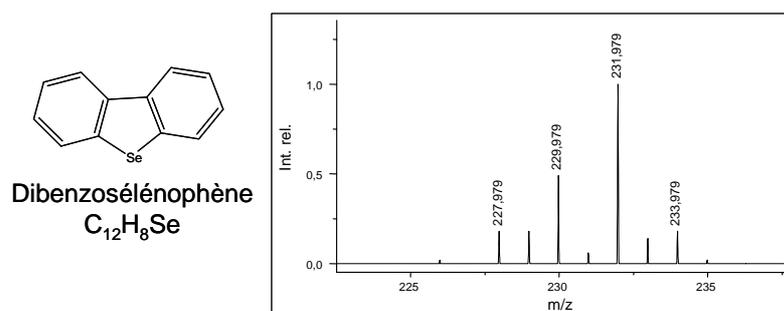


Figure 119 : Spectre de masse théorique du dibenzosélénophène,

Comme dans le cas de l'étalon bromé, la présence d'un hétéroatome permet d'obtenir un massif isotopique avec des masses exactes sous l'unité. Ainsi, l'étalon sera facilement différenciable des composés présents sur l'échantillon.

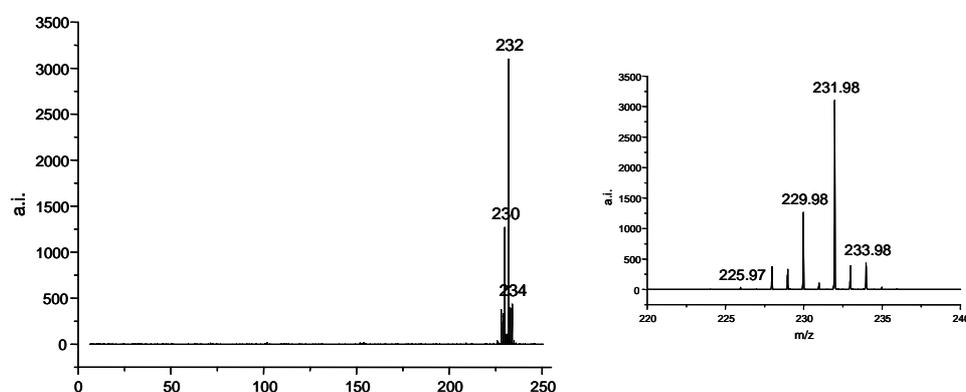
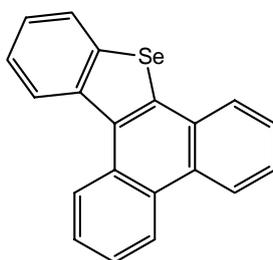


Figure 120 : Spectre de masse du dibenzosélénophène obtenu par LDI-TOFMS

Ce spectre démontre une fragmentation quasi nulle du dibenzosélénophène. Cependant cette molécule s'est avérée trop volatile pour être analysée dans les conditions d'ultraviolette nécessaire à une analyse LDI-TOFMS. En effet, plus aucun signal caractéristique de la molécule n'est observable après quelques minutes au sein de la source.

Pour tenter de remédier à ce problème, il est envisagé de rechercher une molécule sélénée d'une masse moléculaire plus élevée dont on peut espérer une moindre volatilité, par exemple le phénanthrobenzosélénophène (Figure 121) ou le naphthobenzosélénophène (les synthèses de ces produits non commercialisés sont en cours).



**Figure 121 : Molécule de phénanthrobenzosélénophène**

L'utilisation d'une molécule présentant un hétéroatome intracyclique au sein d'une structure polyaromatique, n'a pas pu être validé pour l'instant. Cependant, cette voie sera privilégiée dès que les synthèses seront mises au point.

#### ***- Cas d'un colorant (le bleu de méthylène)***

Dans le cadre d'études sur le développement d'un dispositif permettant d'effectuer un dépôt d'étalon par spray (paragraphe IV.5.), des essais ont été réalisés en utilisant des encres pour visualiser l'homogénéité du dépôt.

Les caractéristiques d'un des colorants testés ont été retenues pour qu'il serve d'étalon. Il s'agit du bleu de méthylène ou chlorhydrate de tétraméthylthionine ( $C_{16}H_{18}N_3S^+.Cl^-$ ).

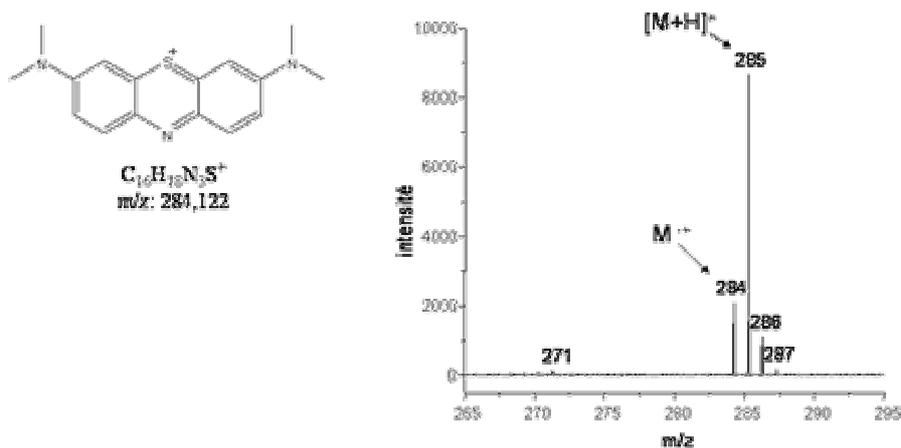


Figure 122 : Spectre LDI-TOFMS du bleu de méthylène

Sur la figure 122, on observe que ce composé s'ionise majoritairement par autoprotonation (self-MALDI). L'ion majoritaire est de masse impaire ce qui permet de le détecter facilement au sein d'échantillons de particules dont la très grande majorité des ions est de masse paire. La figure 123 présente le spectre de masse obtenu dans le cas d'un dopage au bleu de méthylène d'un échantillon de suies formées par onde de choc, à partir du toluène en pyrolyse.

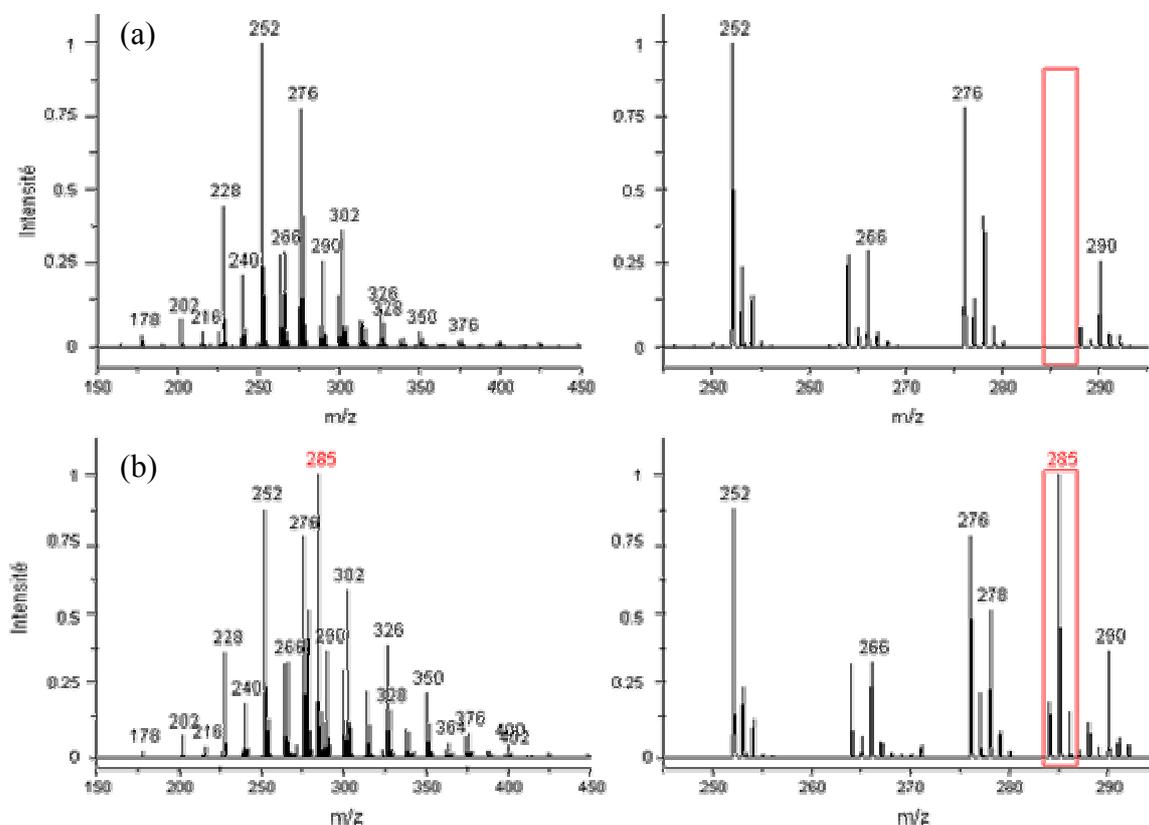


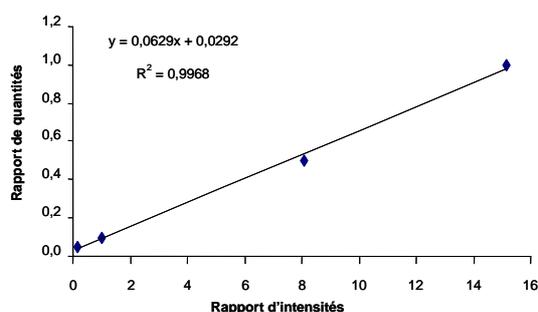
Figure 123 : Spectre de masse obtenu (a) avant et (b) après dopage au bleu de méthylène d'un échantillon de suies issues de la pyrolyse du toluène par onde de choc

A défaut de pouvoir tester les capacités des étalons séléniés, le bleu de méthylène remplit les critères de choix pour être un étalon interne permettant le dosage de HAP par LDI-TOFMS. De plus dans le cas d'un dopage d'échantillon, il présente l'avantage de pouvoir contrôler visuellement le dépôt sur l'échantillon.

#### IV.4.5. Linéarité

Une droite d'étalonnage du pérylène ( $m/z = 252$ , dépôts de 0,126 ng à 2,52 ng, soit 0,5 à 10 pmol) a été déterminée en utilisant le bleu de méthylène (noté BM, dépôts de 2,8 ng soit 10 pmol) comme étalon interne.

Le rapport de quantité irradiée (Pérylène / BM) sera déduit du rapport d'intensité entre les pics correspondants selon la droite d'étalonnage suivante :



**Figure 124 : droite d'étalonnage donnant le rapport de quantité irradiée (pérylène / BM) par rapport au rapport d'intensité ( $I_{\text{pérylène}} / I_{\text{BM}}$ )**

On peut observer que la variation de rapport des signaux est bien proportionnelle à la variation de rapport de quantité irradiée. De plus, on peut noter qu'à concentration égale, le signal du pérylène est environ 15 fois plus intense que celui de l'étalon.

Pour le point le moins concentré de cette gamme, on obtient une information semi-quantitative à partir d'une très faible quantité de matière irradiée. Compte tenu du diamètre d'impact du laser et de la surface totale du dépôt, l'ordre de grandeur de la quantité de pérylène irradiée n'est que de 10 femtogrammes. Cet essai préliminaire a permis de mettre en évidence le potentiel de cette technique pour fournir une information semi quantitative pour de très faibles quantités de matière irradiées.

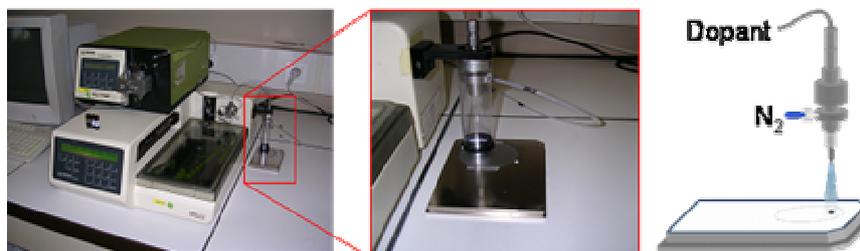
Cette démarche devra faire l'objet d'une étude plus approfondie pour déterminer les limites de détection et de quantification en s'appuyant sur des gammes d'étalonnage et des concentrations de composé étalon variables.

## IV.5. Dopage d'échantillons par spray

La possibilité de doser des HAP par ajout d'un étalon interne a été démontrée dans le cas de dépôt de solutions sur le porte échantillon du spectromètre. Afin de pouvoir appliquer cette technique de quantification à l'analyse directe d'échantillons de particules, il a été nécessaire de développer un dispositif permettant de déposer l'étalon de façon homogène sur l'échantillon. De plus, l'état de surface de l'échantillon ne doit pas être modifié par le dopage. Un dispositif par spray a donc été retenu pour réaliser un dépôt d'une solution d'étalon.

### IV.5.1. Dispositif de dépôt

Le dispositif est constitué d'un système de pompage HPLC (Kontron) permettant de délivrer un débit constant de méthanol à 50  $\mu\text{l}/\text{min}$ . La quantité de solution de dopage (60  $\mu\text{l}$ ) est injectée dans le flux de solvant par un injecteur automatique Kontron (AS-465). L'interface de spray provient d'un thermospray LC/MS (HP Particle Beam), constitué d'un capillaire de 0,1 mm de diamètre externe par lequel s'écoule le liquide. Ce capillaire est entouré d'un tube par lequel arrive le gaz de nébulisation (Azote) à une pression de 1,5 bar.



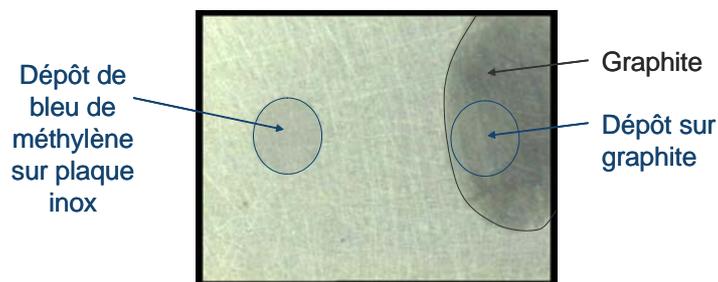
**Figure 125 : Dispositif de dépôt par spray**

Le spray est réalisé dans une enceinte munie d'un trou de centrage qui permet de déposer de façon reproductible la partie la plus homogène du centre du spray. Un masque avec un orifice circulaire de 2 mm de diamètre permet de délimiter la surface dopée sur l'échantillon.

### IV.5.2. Application

Le dépôt par spray de bleu de méthylène a été réalisé sur un fond de tube inox utilisé pour le prélèvement de suies formées par onde de choc. Du graphite (crayon de papier type HB) a été

déposé sur une partie de la plaque avant le dopage. La figure 126 présente une photographie obtenue à la loupe binoculaire de ces deux dépôts.



**Figure 126 : observation à la loupe binoculaire d'un dépôt de 2 mm de diamètre réalisé par un spray de bleu de méthylène sur plaque inox et sur graphite**

Les dépôts peuvent être visualisés grâce à la coloration du bleu de méthylène. L'orifice de 2 mm de diamètre limite la quantité déposée à environ 2,1 ng pour une quantité totale injectée de 170 ng.

#### IV.5.3. Approche semi quantitative appliquée aux suies du toluène

L'approche semi quantitative décrite précédemment a été appliquée à l'analyse de suies formées par pyrolyse du toluène.

Trois échantillons, correspondant à trois températures différentes, ont été analysés par GC/MS après une étape d'extraction au Soxhlet selon un protocole normalisé au sein du laboratoire Micro Polluants Technologies (Thionville) afin de doser 32 HAP. Le tableau 8 présente les résultats obtenus par GC/MS pour les 3 échantillons de suies. Les intensités du signal mesuré par LDI-TOFMS pour les ions de masses correspondant à ces composés est indiqué pour montrer la sensibilité de la technique d'analyse par LDI-TOFMS. Il faut rappeler ici que les intensités absolues mesurées en LDI-TOFMS ne sont pas directement proportionnelles à la quantité d'HAP irradiée. Ces valeurs sont indiquées ici uniquement pour montrer la sensibilité de la détection par rapport à la méthode de référence.

Nom	Masse	GC/MS			LDI-TOFMS		
		Concentration (ng/ech)			Intensité du signal		
		Ech.1	Ech.2	Ech.3	Ech.1	Ech.2	Ech.3
Naphtalène	128	<10	<10	<10	28	n.d.	n.d.
2-Methyl Naphtalène	142	<10	<10	<10	n.d.	n.d.	n.d.
Acénaphtylène	152	<10	<10	<10	45	241	131
Acénaphène	154	<10	<10	<10	9	77	n.d.
Fluorène	166	<10	<10	<10	943	1095	1507
Carbazole	167	<10	<10	<10	n.d.	n.d.	n.d.
Phénantrène	178	<b>12</b>	<10	<10	3034	2910	1726
Anthracène		<10	<10	<10			
Fluoranthène	202	<10	<10	<10	6509	18760	18257
Pyrène		<10	<10	<10			
2-Methyl Fluoranthène	216	<10	<10	<10	3674	9593	5800
Cyclopenta(cd)pyrène	226	<10	<10	<10	3604	16385	28289
Benzo(a)anthracène	228	<10	<10	<10	34112	36723	57303
Chrysène		<10	<10	<10			
5-methyl chrysène	242	<10	<10	<10	4189	9792	7378
1-nitropyrene	247	<10	<10	<10	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Benzo(b+j)fluoranthène</b>	<b>252</b>	<10	<10	<10	<b>73145</b>	<b>39982</b>	<b>154044</b>
<b>Benzo(k)fluoranthène</b>		<10	<10	<10			
<b>Benzo(e)pyrène</b>		<10	<10	<10			
<b>Benzo(a)pyrène</b>		<b>11</b>	<10	<10			
7H-dibenzo(c,g)carbazole	267	<10	<10	<10	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Indéno(1,2,3-cd)pyrène</b>	<b>276</b>	<b>27</b>	<10	<b>19</b>	<b>57491</b>	<b>21275</b>	<b>158540</b>
<b>Benzo(g,h,i)perylène</b>		<b>28</b>	<10	<b>19</b>			
Dibenzo(ac+ah)anthracène	278	<10	<10	<10	31445	10995	99737
Dibenzo(a,h)acridine	279	<10	<10	<10	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo(a,j)acridine		<10	<10	<10			
Coronène	300	<10	<10	<10	12286	4378	52684
Dibenzo(a,l)pyrène	302	<10	<10	<10	28050	4594	91962
Dibenzo(a,e)pyrène		<10	<10	<10			
Dibenzo(a,i)pyrène		<10	<10	<10			
Dibenzo(a,h)pyrène		<10	<10	<10			
7,12-dimethyl benzo(a)anthracène	306	<10	<10	<10	234	208	1193

**Tableau 8 : Concentrations mesurées par GCMS pour 32 HAP (Micro Polluants Technologies) et intensités absolues du signal mesuré par LDI-TOFMS pour les ions de masses correspondant à ces composés**

On peut observer que parmi les 32 composés recherchés par GC/MS dans les 3 échantillons de suies, seuls quelques composés sont quantifiés à une concentration supérieure à la limite de

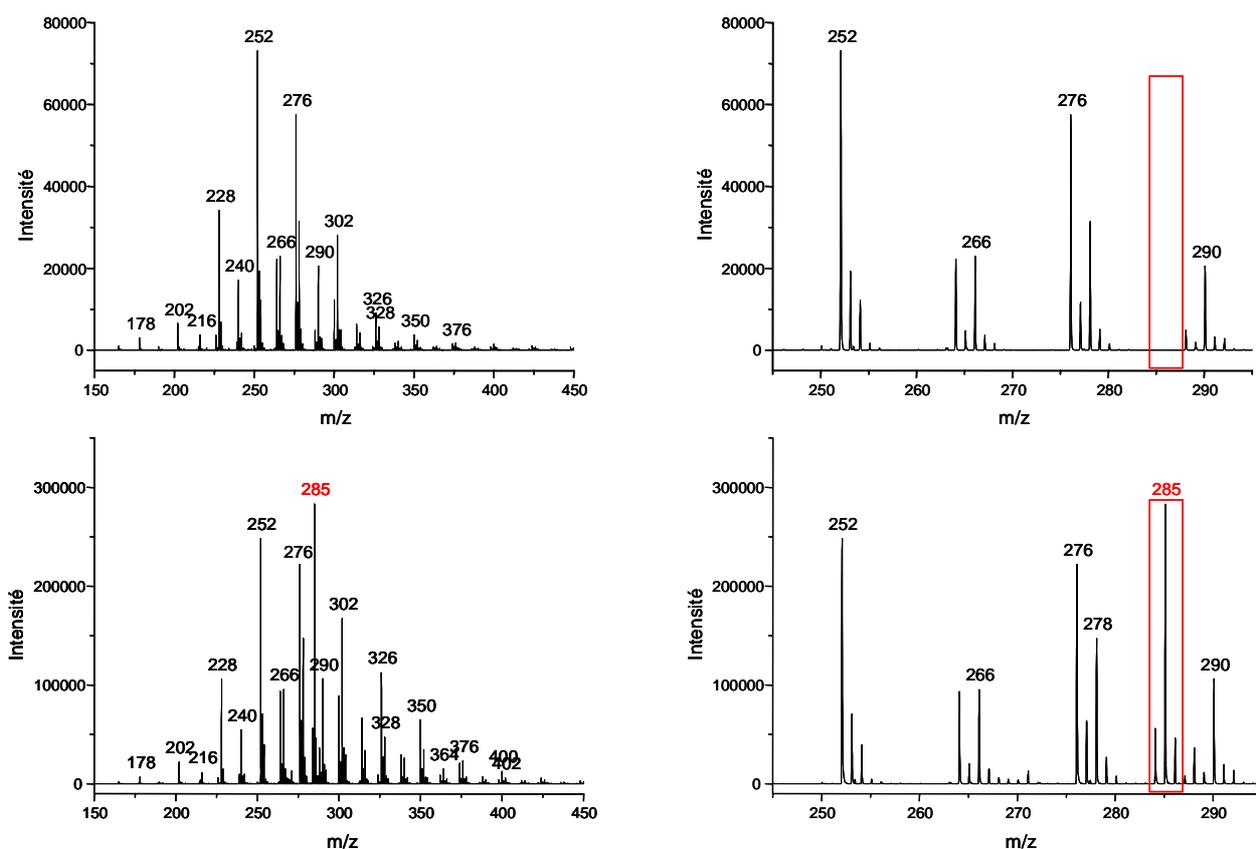
quantification (10 ng/échantillon). Ainsi, seulement 4 composés sont quantifiés pour l'échantillon 1, 2 composés pour l'échantillon 3 et aucun composé pour l'échantillon 2.

Par contre, tous les composés non azotés sont détectés par LDI-TOFMS à l'exception des composés les plus volatils et dont l'énergie d'ionisation est la plus élevée (composés diaromatiques).

- **Estimation de la quantité de pérylène et/ou isomères par LDI-TOFMS**

Pour la quantification par LDI-TOFMS, seuls les ions à  $m/z = 252$  détectés pour les échantillons 2 et 3 ont été dosés. Tous les isomères ont été assimilés à du pérylène. Après avoir dopé les échantillons avec 2,1 ng de BM sur une surface de 2 mm de diamètre, les rapports d'intensités entre les pics à  $m/z = 285$  et  $m/z = 252$  ont été mesurés.

La figure 127 présente les spectres de masse obtenus pour l'échantillon 3 (haute température) avant et après le dopage par le bleu de méthylène.

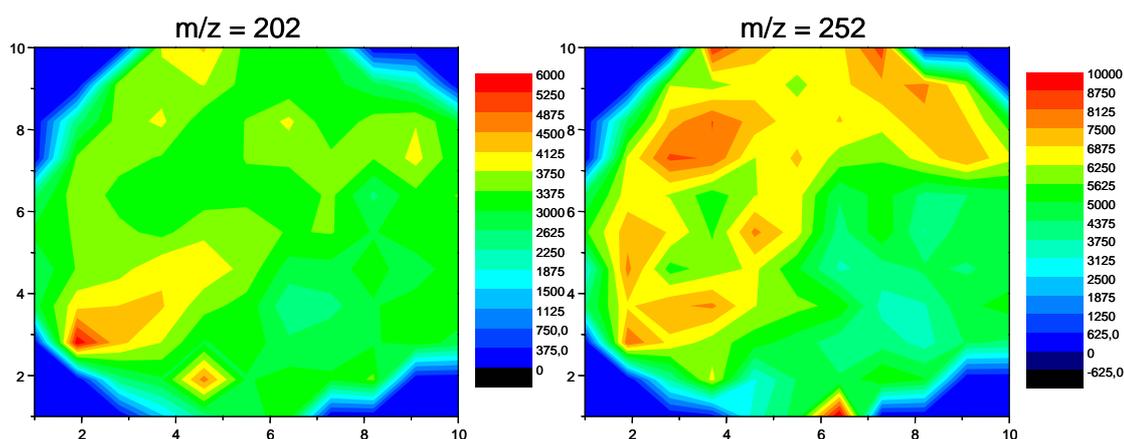


**Figure 127 : Spectres de masse obtenus pour l'échantillon 3 (haute température) avant et après le dopage par dépôt d'une solution de bleu de méthylène**

Pour le point 3 (rendement en suies minimum, signal d'HAP maximum), le rapport d'intensités est de 0,877. Pour le point 2 (rendement en suies maximum, signal d'HAP minimum), le rapport d'intensités est de 0,335. Ces valeurs sont obtenues en moyennant 9 positions réparties uniformément sur le dépôt. Les coefficients de variations des points 2 et 3 sont respectivement de 40 % et 6 %. La forte variabilité observée au point 2 peut s'expliquer par une hétérogénéité du dépôt de suie et donc du signal mesuré avant le dopage. La droite d'étalonnage (Figure 124) a permis de déterminer les rapports de quantités irradiées correspondants. Connaissant la quantité d'étalon déposée sur une surface de 2 mm de diamètre, il est aisé d'obtenir la quantité sur l'ensemble du dépôt (diamètre 52 mm). On obtient donc 70 ng/éch pour l'échantillon 2, et 110 ng/éch pour l'échantillon 3.

Il faut cependant nuancer ce résultat, car plusieurs approximations ont dû être faites pour atteindre ce résultat.

Tout d'abord, ce résultat correspond au dopage d'une seule zone du dépôt. Or, la cartographie d'un dépôt de suies formées par onde de choc à partir du toluène a permis de mettre en évidence des hétérogénéités sur un dépôt de suies comparable. La figure 128 présente la répartition de l'intensité des ions à  $m/z = 202$  et  $252$  sur l'ensemble d'un dépôt sur une plaque en acier de 52 mm de diamètre. Ces masses sont attribuées à des HAP de formule brute  $C_{16}H_{10}$  (pyrène, fluoranthène et/ou isomères) et  $C_{20}H_{12}$  (benzo(a)pyrène, pérylène et/ou isomères).



**Figure 128 : Cartographie par LDI-TOFMS de la répartition des ions à  $m/z = 202$  et  $252$  sur l'ensemble de la surface d'un dépôt de suies issues du toluène**

Le dopage d'une seule zone de 2 mm de diamètre choisie arbitrairement peut conduire à une erreur sur le dosage par cette méthode. Ceci peut expliquer la forte variation observée pour le point 2.

Ensuite, la détermination de la quantité d'étalon interne effectivement déposée est un facteur critique puisque la quantité d'HAP est calculée par rapport à cette quantité. La valeur de 2,1 ng de bleu de méthylène effectivement déposée a été déterminée par rapport à la quantité totale injectée dans le spray (170 ng). L'image colorée du dépôt total du spray a été numérisée et son profil radial a permis de calculer une distribution gaussienne de la coloration obtenue. La partie centrale du spray de 2 mm correspond alors à environ 1,2 % de la surface totale, soit 2,1 ng. Cette valeur devra être vérifiée par une technique de dosage (HPLC).

Enfin, l'ensemble des isomères constituant le signal mesuré à  $m/z = 252$  a été considéré comme du pérylène. Les différences de coefficients de réponses entre les isomères peuvent également être une source d'erreur.

Ainsi, cette technique de dosage fournit une valeur indicative et doit être considérée comme une technique de quantification relative en un point donné d'un signal pouvant correspondre à une somme d'isomères. Dans le cas des HAP, la contribution de nombreux isomères est un facteur d'erreur important. Cependant, cette méthode de dosage par LDI-TOFMS en utilisant le dopage d'un colorant par spray a permis de « doser » des HAP à la surface d'échantillons pour lesquelles la technique de référence (Extraction au Soxhlet et analyse par GC/MS) n'est pas assez sensible.

## **Bilan**

Les différents développements instrumentaux présentés dans ce chapitre ont permis de mettre au point un outil de caractérisation efficace des composés adsorbés à la surface de particules issues de la combustion, à partir d'un instrument commercial dédié à l'analyse par MALDI (à 337 nm).

Le couplage d'un laser de plus courte longueur d'onde (266 nm) permet d'analyser des échantillons de particules sans aucune étape d'échantillonnage comme dans le cas de la méthode de référence utilisant l'analyse par GC/MS après une étape d'extraction au Soxhlet ou autre. L'analyse par LDI-TOFMS fournit une empreinte spectrale de l'ensemble des HAP de 3 cycles et plus, et de leurs dérivés alkylés et hétérocycliques.

Une information structurale peut être déduite de la fragmentation des ions en cours de vol (Post-Source Decay). L'utilisation de cette technique de « pseudo-MS/MS » à 266 nm a nécessité la modification d'une partie de l'électronique de l'instrument au niveau de la sélection de l'ion parent, dont la précision permet alors de sélectionner un ion à +/- 1 Da. Le mode PSD à 266 nm permet de fournir une information structurale sur des composés polyaromatiques soufrés ou alkylés qui nécessitent, dans certains cas, une résolution de plus de 70 000 pour être différenciés par la seule mesure de leur masse exacte. La résolution maximale obtenue en LDI-TOFMS est d'environ 10 à 12000 à la masse 252, ce qui correspond au maximum des spécifications du constructeur pour cette gamme de masse. Ce mode PSD permet de combiner l'information structurale comparable à celle obtenue en EI pour ce type de composés avec la très grande sensibilité de l'analyse LDI-TOFMS à 266 nm.

L'utilisation synchronisée de deux lasers UV (L2MS) permet de dissocier les processus de désorption et d'ionisation. L'étape de désorption peut alors être optimisée afin de désorber les molécules de la surface de l'échantillon à une énergie juste supérieure au seuil d'ablation du composé, sans risquer de dégrader la structure de la particule. Ceci conduirait à la formation d'espèces supplémentaires sur le spectre de masse, qui ne serait plus représentatif de l'échantillon à analyser. Le second tir laser focalisé au niveau de la partie dense du nuage gazeux désorbé par le premier tir laser peut alors être nettement plus puissant. Le mode L2MS permet donc dans des conditions optimales d'alignement et de synchronisation d'atteindre l'ionisation de composés diaromatiques dont l'énergie d'ionisation est supérieure aux HAP de plus de 3 cycles aromatiques. Compte-tenu de la difficulté des réglages, ce dispositif n'a pas permis d'obtenir de résultats reproductibles permettant de comparer des échantillons différents lors de différentes campagnes d'analyses. C'est pourquoi la très grande majorité des résultats présentés dans les chapitres V et VI ont été obtenus à l'aide d'un seul laser de désorption/ionisation à 266 nm.

Enfin, des premiers résultats semi-quantitatifs ont été obtenus en LDI-TOFMS à 266 nm en mesurant l'intensité relative d'un pic de masse par rapport à l'intensité du signal mesuré pour un étalon interne déposé en quantité connue. Il a été démontré que le rapport d'intensité des composés est proportionnel au rapport des quantités de matière irradiées. L'étalon interne doit répondre à de nombreux critères de choix comme la stabilité au vide, à la fragmentation, et sa masse doit être distincte de celles des ions détectés sur les échantillons. Le choix s'est porté sur un HAP sélénié comme le benzophénanthroséléniophène (de masse

supérieure au dibenzosélénophène non utilisable en tant qu'étalon interne du fait de sa volatilité). La synthèse d'un tel composé n'a pas pu être achevée avant le terme de cette étude. A défaut d'étalons séléniés, un colorant, le bleu de méthylène, a été utilisé et a permis d'obtenir des résultats préliminaires.

## Chapitre V : Etude de suies formées par ondes de choc

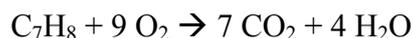
Dans le cadre de la collaboration mise en place entre Total, le LSMCL et le LCSR, des suies formées par onde de chocs ont fait l'objet :

- d'études cinétiques, morphologique et physico-chimiques, d'une part, dans le cadre des travaux de thèse d'Olivier Mathieu, au Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs d'Orléans,

- d'analyses par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse dans le cadre des travaux exposés dans ce mémoire.

Un précurseur représentatif des essences, le 2-méthyl-2-butène (2M2B), un précurseur aromatique, le toluène, et une coupe gazole de synthèse (Fischer-Tropsch) ont été étudiés. De plus, des analyses spécifiques ont été réalisées sur des suies formées à partir du thiophène et du 3-méthylthiophène afin de mieux comprendre le comportement de composés soufrés lors d'une réaction de combustion.

Différents essais ont été réalisés en pyrolyse ou en richesse 18 ; la richesse  $\Phi$  du mélange est le rapport des quantités d'hydrocarbures et d'oxygène présentes dans le mélange par rapport aux conditions stoechiométriques. Dans le cas du toluène ( $C_7H_8$ ), à la stoechiométrie, il faut 9 mol de  $O_2$  pour réaliser une combustion parfaite d'une mole de toluène.



A richesse 18, on a donc 18 fois plus d'hydrocarbure que dans le rapport stoechiométrique (1/9), il n'y a donc que 0,5 mole de  $O_2$  par mole de toluène dans le mélange (à la richesse 5, il y a 9/5 soit 1,8 mole de  $O_2$  par mole de toluène).

### V.1. Résultats des études cinétiques

Nous présenterons ici les principaux paramètres cinétiques étudiés par l'équipe du LCSR, concernant les suies formées à partir du 2M2B, du toluène, et du gazole Fischer-Tropsch. Ces paramètres sont :

- **le rendement en suies** :  $Y$  (%)

Il représente le pourcentage d'atomes de carbone transformés en suie par rapport au nombre d'atomes de carbone présents sous forme de carburant.

**- le délai d'induction des suies :  $\tau_{ind}$  ( $\mu$ s)**

C'est le laps de temps nécessaire à la formation des premières particules solides détectables, c'est-à-dire conduisant à une extinction mesurable du faisceau laser He/Ne positionné dans le tube à choc.

**- l'énergie d'induction des suies :  $E_{ind}$  (kJ/mol)**

Elle est déduite de la variation du délai d'induction des suies en fonction de la température T :

$$\tau_{ind} = A_{\tau_{ind}} \exp(E_{ind}/RT)$$

Dans la pratique, on déduit  $E_{ind}$  de la droite donnant  $\log \tau_{ind}$  en fonction de  $1/T$ .

Ces grandeurs sont détaillées dans le chapitre III (p. 81-82). L'étude cinétique de la formation de suies par onde de choc, réalisée au LCSR, a pour but d'observer les variations des rendements en suies, des énergies et des délais d'induction des suies relatifs aux différents précurseurs testés.

Les données et les figures illustrant les études cinétiques réalisées au LCSR, présentées dans ce mémoire, sont issues des travaux de thèse d'Olivier Mathieu.

### V.1.1. Rendement en suies en fonction de la température

Comme on l'a vu, le rendement en suie suit une loi d'Arrhénius en fonction de la température derrière l'onde de choc réfléchi (notée  $T_5$ ). Cette variation a été modélisée (voir chapitre III), il est donc possible de définir une température ( $T_{opt}$ ) correspondant au rendement en suie maximal. Il est généralement admis que la formation de suies est liée au type de précurseur, au type de flamme (diffusion, pré-mélange) et à la température de la flamme.

Les études de la formation de suies par ondes de choc démontrent une distribution quasi gaussienne du rendement en suies en fonction de la température. Cette distribution est souvent présentée sous le terme de « courbe en cloche ».

La figure 129 présente les résultats expérimentaux obtenus pour le toluène en pyrolyse et à richesse 18.

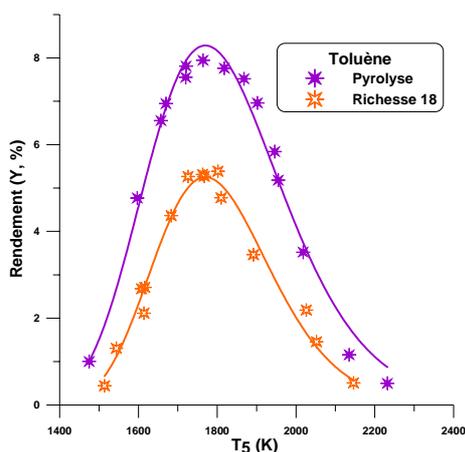


Figure 129 : Variation du rendement en suies pour des suies formées à partir du toluène en pyrolyse et en richesse 18, par rapport à leur température de formation

Ces points ont été modélisés selon l'équation : 
$$Y = Y_{\max} \cdot \exp \left\{ -A_{rdt} \left[ \frac{T_{opt} - T}{T} \right]^2 \right\}$$

Le rendement en suies passe par une valeur maximale correspondant à une température dite optimale. Cette distribution en cloche est due à des cinétiques de formation plus lentes à basse température, alors qu'à haute température, différents mécanismes de décompositions thermiques interviennent et limitent le rendement en suies.

Il est à noter que le rendement en suie est plus faible en richesse 18 qu'en pyrolyse ( $Y_{\max} = 8,3\%$  en pyrolyse et  $Y_{\max} = 5,3\%$  à richesse 18). La présence d'oxygène conduit à une diminution du rendement en suies d'environ 35 %.

La figure 130 présente la comparaison des courbes de rendements du toluène et du gazole Fischer-Tropsch en pyrolyse et à richesse 18.

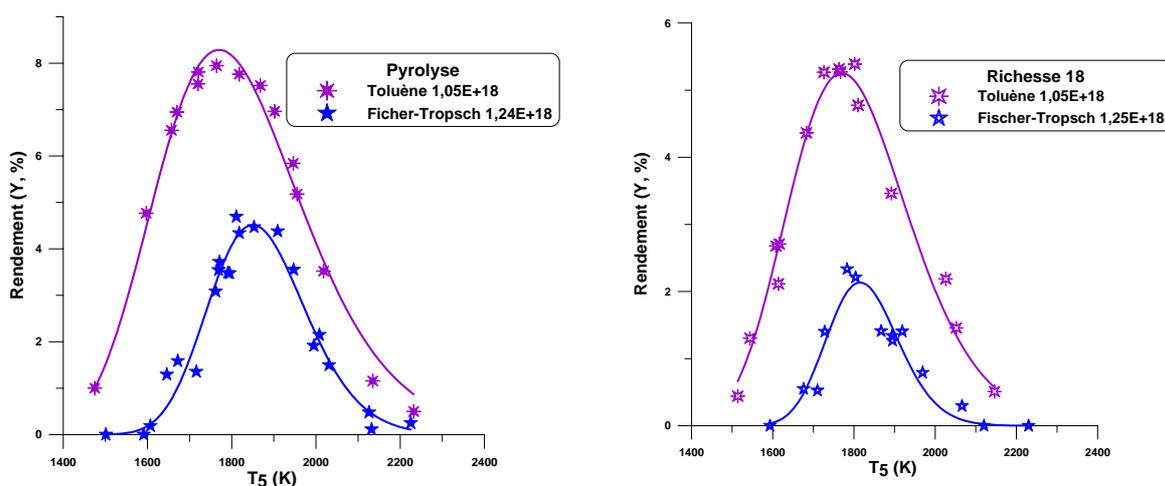


Figure 130 : Influence de la présence d'oxygène sur le rendement de formation des suies à partir du toluène et du gazole Fischer-Tropsch (à faibles concentration en précurseurs, environ  $1.10^{18}$  atomes de carbone/cm<sup>3</sup>)

Le comportement général du rendement en fonction de la température est identique quel que soit le précurseur, cependant, on observe quelques variations :

- le rendement en suies maximal du toluène est supérieur à celui du gazole Fischer-Tropsch (8% contre 5% en pyrolyse). On peut expliquer cette différence par la nécessité d'une étape supplémentaire de formation des premiers noyaux aromatiques pour le gazole de synthèse. La structure aromatique du toluène favorise donc la formation des suies.

- dans le cas du gazole Fischer-Tropsch, une légère diminution de  $T_{opt}$  est observée ( $T_{opt} = 1850$  K en pyrolyse et 1750 K à richesse 18), ce qui prouve que la présence d'oxygène perturbe la cinétique de formation des suies.

- dans le cas du toluène, la teneur en oxygène ne provoque pas de baisse visible de la température optimale ( $T_{opt} = 1770$  K en pyrolyse et à richesse 18)

Le mécanisme le plus couramment cité implique :

- la décomposition de l'hydrocarbure précurseur pour former de l'acétylène,
- la formation du premier noyau aromatique à partir d'acétylène
- des réactions en chaîne pour former des HAP de plus en plus grands.

La croissance se poursuit par addition d'acétylène (Hydrogen Abstraction  $C_2H_2$  Addition). Une fois que des HAP suffisamment grands sont formés, des particules observables apparaissent.

### V.1.2. Délais et énergies d'induction

Les études menées au LCSR par F. Douce (2001) et O. Mathieu ont montré que les délais d'induction des suies sont très faibles dans le cas de l'utilisation d'un précurseur aromatique comme le toluène (217  $\mu s$  contre 440  $\mu s$  pour le 2M2B en pyrolyse à 1800 K).

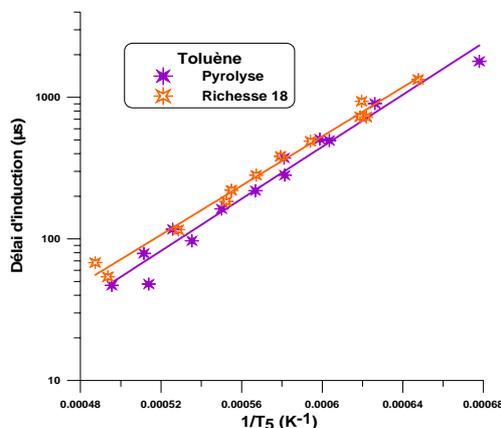


Figure 131 : Variation du délai d'induction des suies formées à partir du toluène en pyrolyse et richesse 18 en fonction de  $1/T_5$

L'addition d'oxygène (Figure 131) se traduit par une augmentation du délai d'induction à richesse 18 et par une diminution de l'énergie d'induction (176 kJ/mol en pyrolyse et 166 kJ/mol à richesse 18).

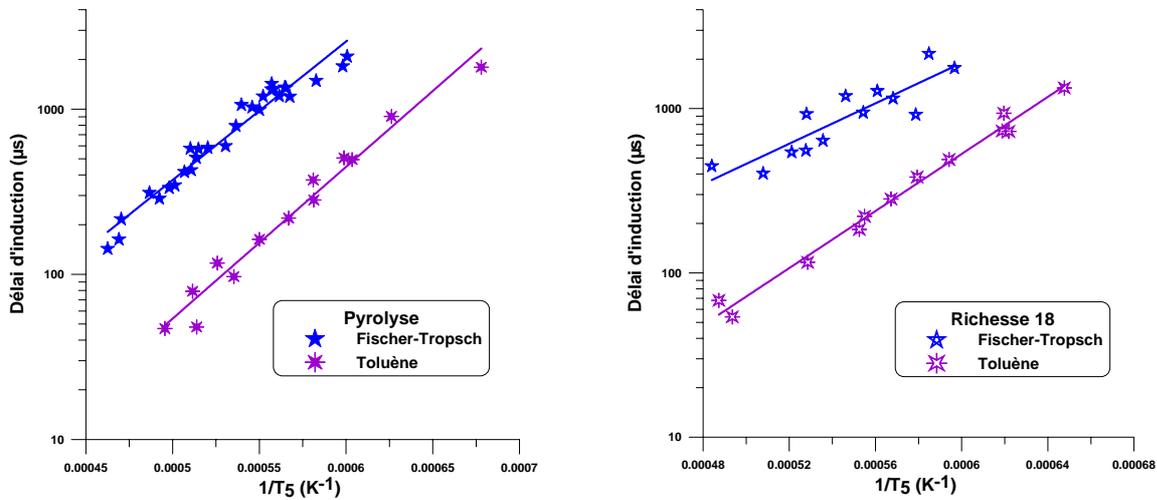


Figure 132 : Variation du délai d'induction des suies formées à partir du toluène et du gazole Fischer-Tropsch en pyrolyse et richesse 18 en fonction de  $1/T_5$

En pyrolyse, les délais d'induction du gazole FT sont plus longs, d'un facteur  $\approx 6$ , que ceux du toluène (Figure 132). Dans le cas d'un précurseur aliphatique, il faut attendre la formation des premiers noyaux aromatiques avant de commencer la croissance des HAP qui conduira à la formation des suies, alors que pour le toluène, les premiers cycles aromatiques sont déjà présents dans le milieu réactionnel. On observe également une différence des énergies d'induction (FT = 161 kJ/mol, Toluène = 176 kJ/mol).

A richesse 18, on remarque aussi que les délais d'induction du gazole FT sont plus longs que ceux du toluène (d'un facteur compris entre 6,4 et 3,5 selon la température). Des différences importantes apparaissent entre les énergies d'induction du gazole Fischer-Tropsch ( $E_{ind} FT = 118$  kJ/mol,  $E_{ind} Toluène = 166$  kJ/mol). Cette différence d'énergie d'induction peut être due à la stabilité du précurseur aromatique vis-à-vis de l'oxydation.

### V.1.3. Bilan

Le tableau 9 résume les résultats cinétiques (gamme de température  $T_5$ , de pression  $P_5$ , richesse  $\Phi$ , concentration initiale en carbone, délais d'induction  $\tau_{ind}$ , et rendement maximal  $Y_{\tau_{ind}}$ , et rendement maximal en suies  $Y_{max}$ ) obtenus pour les 3 précurseurs.

Hydrocarbure	T <sub>g</sub> (K)	P <sub>g</sub> (kPa)	φ	[C <sub>3</sub> ] (at./cm <sup>5</sup> )	τ <sub>ind</sub> (μs) à 1800 K	Y <sub>max</sub> (%)
Fischer-Tropsch	1680-2540	1240-1710	∞	(1,8-2,8)10 <sup>+18</sup>	1320	5,6 <sup>FF</sup>
	1590-2225	1050-1880	∞	(1,1-1,6)10 <sup>+18</sup>	1130	4,5
	1630-2325	1150-1620	18	(2,1-2,5)10 <sup>+18</sup>	876	3,7 <sup>FF</sup>
	1680-2070	1250-1600	18	(1,2-1,3)10 <sup>+18</sup>	1070	2,1
	1525-1920	1050-1480	5	(2,2-2,5)10 <sup>+18</sup>	397	1,3
	1750-1870	1320-1470	5	(1,2-1,3)10 <sup>+18</sup>	764	0,5
Toluène	1475-2020	1150-1610	∞	(0,9-1,1)10 <sup>+18</sup>	175	8,3
	1545-2050	1310-1590	18	(0,9-1,1)10 <sup>+18</sup>	217	5,3
2M2B	1630-2142	1321-1534	∞	(1,9-2,3)10 <sup>+18</sup>	440	8,5
	1596-2082	1337-1537	18	(1,9-2,3)10 <sup>+18</sup>	446	6,8

**Tableau 9 : Variation du délai d'induction et du rendement maximal en suies pour les différents précurseurs étudiés en fonction de différentes conditions expérimentales**

### - Effet de la température sur le rendement

La température influence de façon significative la formation des suies. Le rendement maximal en suies et la température optimale dépendent du précurseur. Il faut atteindre une température minimale pour observer des suies en raison des conditions thermodynamiques nécessaires au démarrage des réactions et des cinétiques de croissance impliquées. Au-delà de la température optimale, le rendement diminue du fait, entre autre, des réactions de décomposition qui deviennent majoritaires. Ces processus étant communs à tous les précurseurs, on observe une courbe en cloche pour chacun d'entre eux.

Le suivi des rendements en suies en fonction de la température pour un gazole Fischer-Tropsch a démontré sa faible tendance à produire des suies (faible rendement < 6%). Au contraire, le toluène est le précurseur qui conduit aux délais d'induction les plus courts, et aux rendements les plus élevés. Le 2M2B présente des délais d'induction intermédiaires et un rendement comparable à celui du toluène. La structure du précurseur joue un rôle important sur le rendement en suies

### - Délais d'induction

Le délai d'induction diminue quand la température augmente quel que soit le précurseur. A une même température, le délai d'induction dépend du précurseur. Par exemple à 1800 K,  $\tau_{\text{ind}}(\text{toluène}) < \tau_{\text{ind}}(2\text{M}2\text{B}) < \tau_{\text{ind}}(\text{Fischer-Tropsch})$ .

La structure du précurseur influe donc sur la vitesse d'apparition des suies. Plus elle se rapproche d'un élément de base de la formation d'HAP (cycle aromatique, fonction alcyne ou alcène), plus les délais d'induction seront courts.

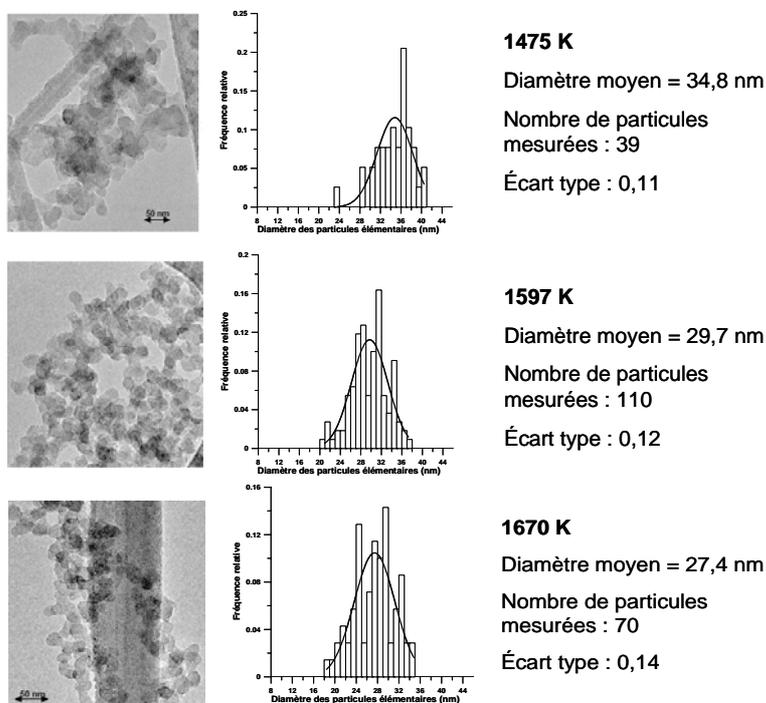
- **Effet de l'oxydation**

L'ajout d'une faible quantité d'oxygène diminue le rendement en suies, augmente le délai d'induction et peut provoquer une baisse de la température optimale. Cet effet est fonction du précurseur et de la teneur en O<sub>2</sub>. Ceci a été attribué à la présence d'oxygène moléculaire qui modifie les premières étapes de formations des suies en favorisant par exemple la dégradation des HAP par réaction d'oxydation. Que l'oxygène soit présent sous forme de dioxygène ou d'atomes d'oxygènes contenus dans une molécule d'alcools<sup>128</sup>, les précurseurs de suies peuvent donc être oxydés par O<sub>2</sub> à basse température, ou par des espèces radicalaires comme O<sup>•</sup> ou <sup>•</sup>OH formées à haute température.

**V.2. Etudes morphologiques des suies issues du Toluène**

V.2.1. Diamètre des particules

Les diamètres moyens des particules élémentaires de suies ont été mesurés pour différentes températures de formation dans le cas d'échantillons de suies issues du toluène en pyrolyse (Figure 133).



<sup>128</sup> Alexiou A., Williams A., Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Toluene, Toluene-Methanol, Toluene-Ethanol, and Toluene-Oxygen Mixtures, *Comb. and Flame*, **1996**, 104:51-65

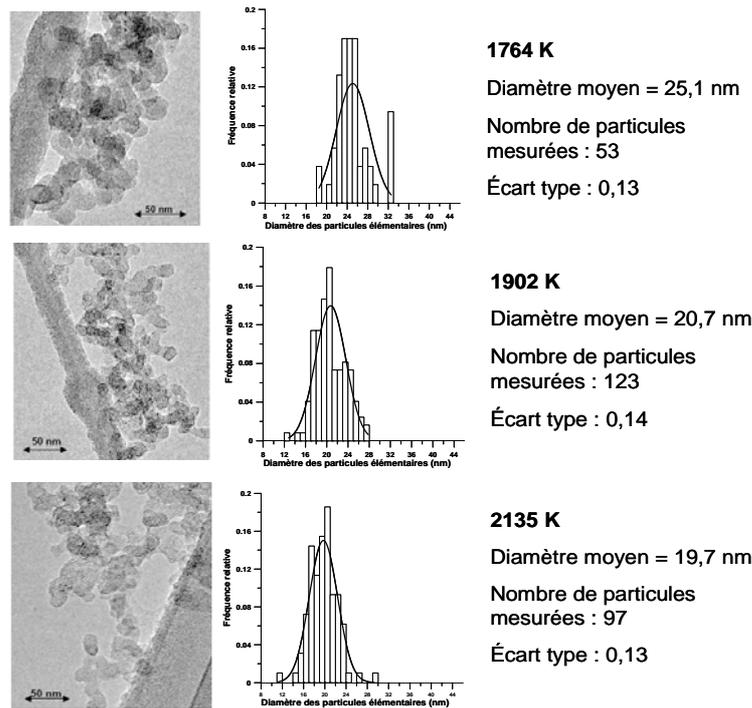


Figure 133 : Observation microscopique de 6 échantillons de suies issues de la pyrolyse du toluène à différentes températures (remarque : les grossissements différent légèrement entre les photographies)

La figure 134 regroupe les mesures effectuées par O. Mathieu, F. Douce et D. Ladril.

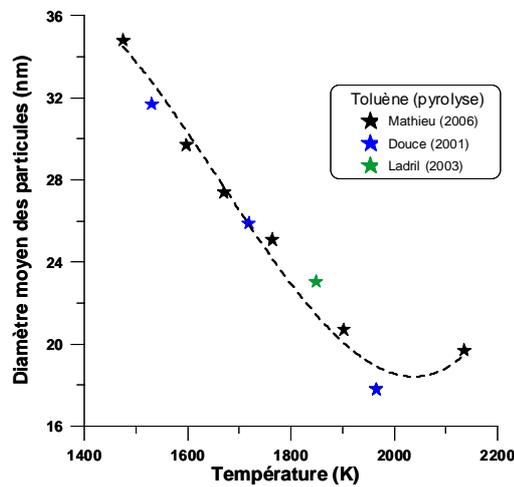


Figure 134 : Diamètre moyen des particules dans le cas de la pyrolyse du toluène à différentes températures

On observe une diminution linéaire du diamètre des particules élémentaires des suies avec l'augmentation de la température entre 1475 K (34,8 nm) et 1965 K (18 nm). Pour une température supérieure à 1965 K, leur diamètre moyen remonte à 19,7 nm.

Il convient de remarquer qu'il n'y a pas de corrélation directe entre les variations de la taille des particules élémentaires et du rendement en suies en fonction de la température.

La richesse du mélange influence également le diamètre moyen des particules. Dans le cas du toluène, F. Douce a montré que, pour une température donnée, l'augmentation de la quantité d'oxygène introduite provoque une diminution du diamètre des particules (A = 28 nm, B = 26 nm, C = 18 nm, figure 135).

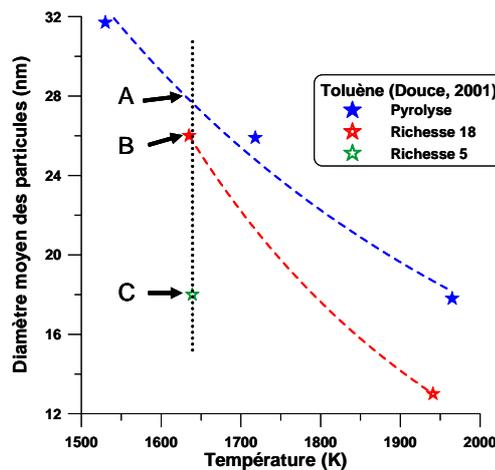


Figure 135 : Influence de la richesse sur le diamètre moyen des particules de suies formées à partir du toluène

. On observe que cette diminution du diamètre des particules élémentaires en présence d'oxygène est plus marquée à haute température. Ceci illustre encore que la présence d'oxygène perturbe la cinétique de croissance des suies.

### V.2.2. Observations par microscopie électronique

La structure des particules primaires de suies issues de la pyrolyse du toluène a été étudiée par microscopie électronique à haute résolution pour trois températures différentes parmi les échantillons précédents (1475, 1765, et 2135 K).

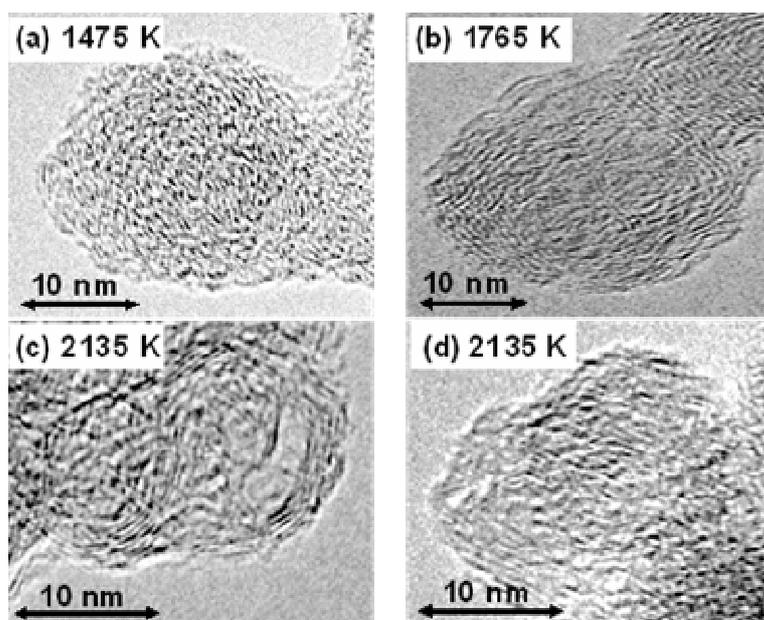


Figure 136 : Observation MET de suies à différentes températures (a : 1475 K, b :  $T_{opt} = 1765$  K, c et d : deux types de morphologies observées à 2135 K)

A basse température (Figure 136a), les plans carbonés sont courts et mal organisés. La structure est donc amorphe. A la température optimale  $T_{opt}$  (Figure 136b), les plans carbonés sont plus longs qu'à basse température, la distance inter plan diminue<sup>129</sup> et les structures sont plus organisées. Des structures courbées (coquilles, pelures d'oignon) apparaissent.

A haute température (Figure 136c et d), on observe deux types de suies : compactes et mal organisées (Figure 136c) ou bien organisées (avec plans longs et rapprochés) avec des zones courbées.

Il est possible d'établir un lien entre les résultats de l'analyse des composés adsorbés et la structure de la suie<sup>130</sup>. Plus la particule est structurée (feuilletés carbonés longs, proche d'une structure graphitique), moins elle sera propice à l'adsorption de composés.

### V.2.3. Bilan des études morphologiques

Ces études morphologiques des suies issues de la pyrolyse du toluène ont permis de mettre en évidence l'influence de la température et de l'oxygène sur la taille et la structure des particules.

<sup>129</sup> Thèse F. Douce (2001)

<sup>130</sup> Vander Wal R.L., Tomasek A.J., Comb. And Flame, **2003**, 134, 1-9

- Le diamètre moyen ( $d_{\text{moy}}$ ) des particules de suies diminue linéairement avec l'augmentation de la température jusqu'à 1965 K (34,8 nm à 1475 K, 18 nm à 1965 K pour le toluène).
- La présence d'oxygène entraîne une diminution du diamètre des particules, ce phénomène s'amplifie quand la température augmente
- La micro-texture des suies évolue avec la température. Le rendement maximal en suies correspond à une structure plus organisée. A basse température, les particules sont plus amorphes. A haute température, les deux types de structures sont observés.

Vander Wal et al. ont montré qu'il est possible d'établir un lien entre les conditions de formation des suies dans un brûleur et leurs structure. Ils ont observé que le rôle du précurseur sur la structure finale des suies peut être masquée ou accentuée en fonction de la température ou de la vitesse de croissance.

Les basses températures mènent à des suies amorphes quel que soit le précurseur ou le débit du brûleur. Une croissance rapide des suies (due à un débit élevé) favorise la formation de HAP contenant des cycles à 5 atomes de carbone, conduisant à de nombreuses coquilles et capsules (nanostructures fortement courbées). Des croissances plus lentes mènent à des suies plus graphitiques, caractérisés par des longs plans carbonés orientés parallèlement les uns aux autres.

Compte tenu de leur grande stabilité thermodynamique, les HAP à cycles à 6 atomes de carbones peuvent mieux résister à la décomposition à haute température que les composés à cycles à 5 carbones, ce qui explique la présence de quelques structures graphitiques.

### **V.3. Etude des composés adsorbés par LDI-TOFMS**

#### V.3.1. Cas de la pyrolyse du 2M2B

Le 2M2B a été choisi pour des raisons pratiques (état gazeux à température ambiante) et pour sa forte tendance à la formation de suies. Le précurseur est introduit à 0,75 % en volume dans la partie basse pression du tube à choc, soit environ 250 mg répartis dans un volume d'environ 11 litres.

Grâce à l'amélioration des conditions de prélèvement présentée dans le chapitre 3, l'échantillon peut être directement analysé sans aucune modification de l'état de surface du dépôt. La plaque inox sur laquelle se sont déposées les suies au fond du tube à choc est alors fixée à un porte échantillon usiné spécifiquement pour ce type de support.

Si l'on détaille les composés détectés sur l'échantillon de suies formées par pyrolyse du 2M2B ( $T = 1696\text{ K}$ , rendement en suies = 2,82%), on peut attribuer les masses aux structures présentées en Figure 137.

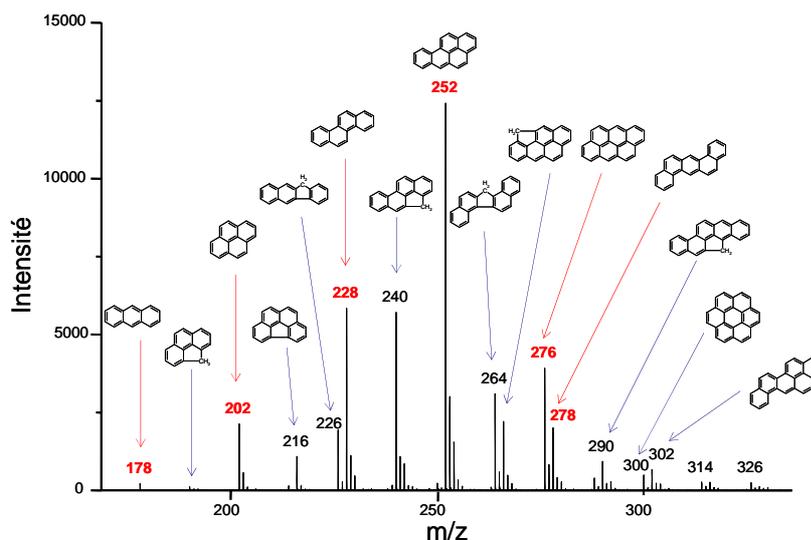


Figure 137 : spectre de masse obtenu par LDI-TOFMS pour l'échantillon de suies issues du 2M2B en pyrolyse à basse température, des structures possibles sont attribuées aux pics majoritaires

Les composés majoritairement détectés sont attribués à des HAP standard de 3 à 6 cycles (en rouge) de masse ( $m/z = 178, 202, 228, 252, 276$  et  $278$ ).

Certains de ces ions peuvent être attribués :

- à des structures comprenant exclusivement des cycles à 6 atomes de carbone ( $m/z = 178, 228, 278$ ), de grande stabilité

- à des mélanges d'isomères comportant ou non un cycle à 5 atomes de carbones ( $m/z = 202, 252, 276$ ). Par exemple, l'ion à  $m/z = 202$  peut correspondre au pyrène, constitué uniquement de cycles à 6 atomes de carbone, ou au fluoranthène qui contient un cycle à 5 atomes de carbone.

D'autres HAP comportant tous un cycle à 5 atomes de carbone sont détectés ( $m/z = 226, 240, 264$ ). Les ions à  $m/z = 216$  et  $266$  peuvent être attribués à des structures alkylées ( $m/z = 216$  : méthylpyrène et méthylfluoranthène) ou à des structures comprenant un cycle à 5 atomes de carbone ( $m/z = 216$  : benzofluorène). Cependant, lorsque des HAP alkylés sont observés, on

observe généralement des séries d'HAP alkylés avec des intervalles de 14 unités de masse. Or, on n'observe pas de diméthylpyrène ( $m/z = 230$ ). Les ions à  $m/z = 216$  et  $266$  peuvent être considérés comme non alkylés.

### V.3.2. Variation du signal en fonction du rendement en suies

#### o Cas du 2M2B

La figure 138 présente la variation du rendement en suie en fonction de la température dans le cas de la pyrolyse du 2M2B.

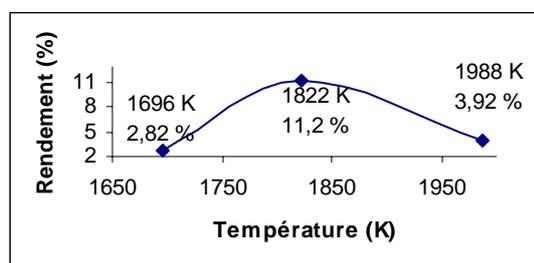


Figure 138 : Variation du rendement en suie en fonction de la température dans le cas de la pyrolyse du 2M2B

Les spectres obtenus par LDI-TOFMS à 266 nm pour ces trois échantillons sont présentés en figure 139 :

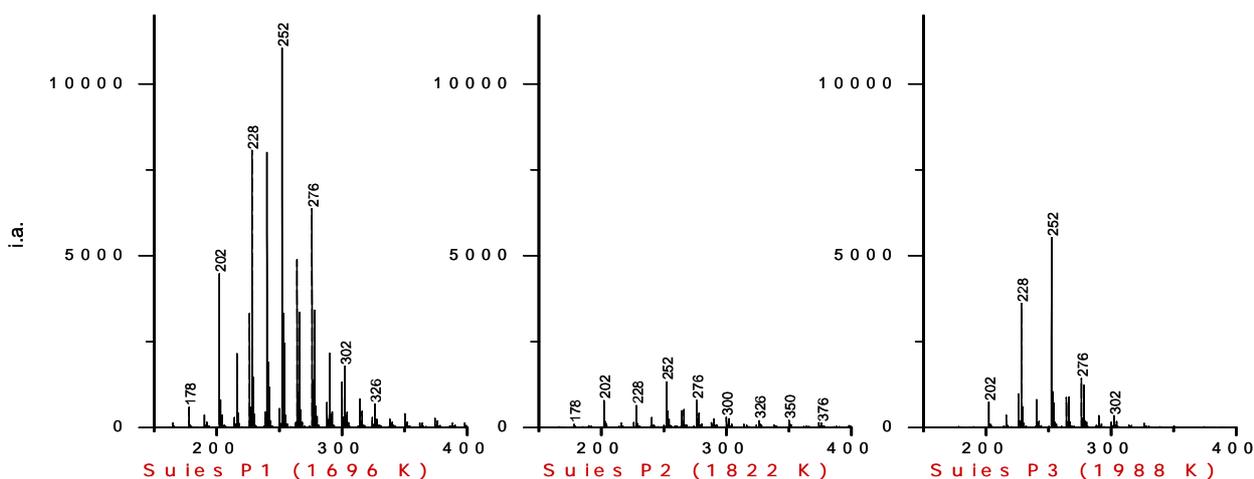


Figure 139 : Spectres LDI-TOFMS obtenus pour 3 échantillons obtenus par pyrolyse du 2M2B à différentes températures

Si l'on compare les résultats présentés en figures 138 et 139, on observe que le rendement en suie est inversement proportionnel au signal des HAP. Une explication possibles est qu'au

rendement maximal, la croissance des HAP s'est poursuivie de façon optimale jusqu'à atteindre la formation de particules dans des proportions plus importante qu'à basse ou haute température. Ceci expliquerait cette tendance à un plus faible signal des HAP à la température correspondant au rendement maximal.

○ *Cas du Toluène*

La figure 140 présente les spectres de masse correspondant à trois échantillons de suies issues de la pyrolyse du toluène.

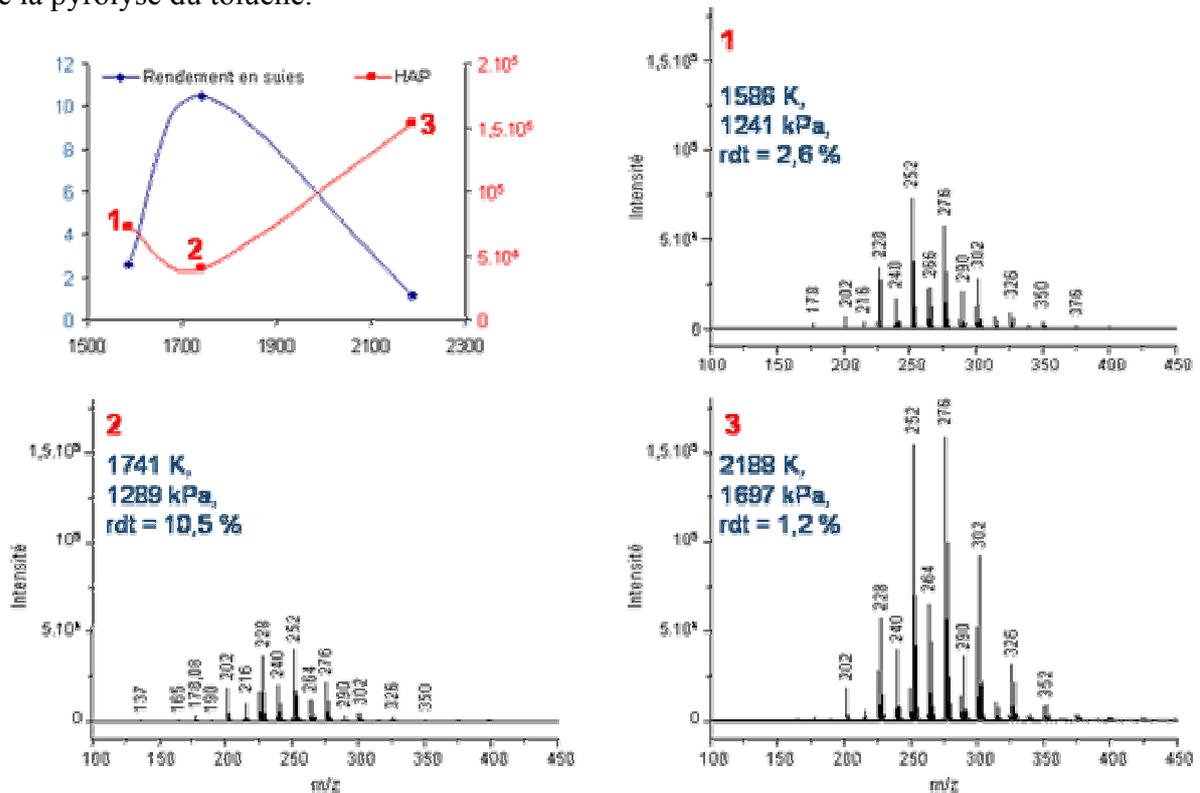


Figure 140 : variation du rendement en suies et du signal mesuré pour l'ion à  $m/z = 252$  en fonction de la température de pyrolyse du toluène ; les spectres de masses ont été obtenus par accumulation de 9 séries de 100 tirs laser à une irradiance d'environ  $4.10^7 \text{ W/cm}^2$ .

On observe que le signal mesuré est inversement proportionnel au rendement en suies, comme dans le cas du 2M2B. On observe le même type d'espèces que dans le cas du 2M2B, ceci indiquerait que les mécanismes de formation des HAP sont similaires.

Cette variation du signal en fonction du rendement en suie peut s'expliquer par le fait que la quantité de carbone consommée pour la croissance des suies est maximale au point 2, et que

pour les rendements en suies les plus faibles, la croissance de nombreux HAP s'est arrêtée avant la formation de suies observables.

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses par LDI-TOFMS à plus haute irradiance ( $I = 7,9 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ , au lieu de  $4 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ ) ont été réalisées. Dans ce cas, les conditions optiques ont été réglées pour minimiser la quantité d'ion formés (diamètre d'impact minimal = 20 à 30  $\mu\text{m}$ ) et ainsi éviter les phénomènes de saturation du signal.

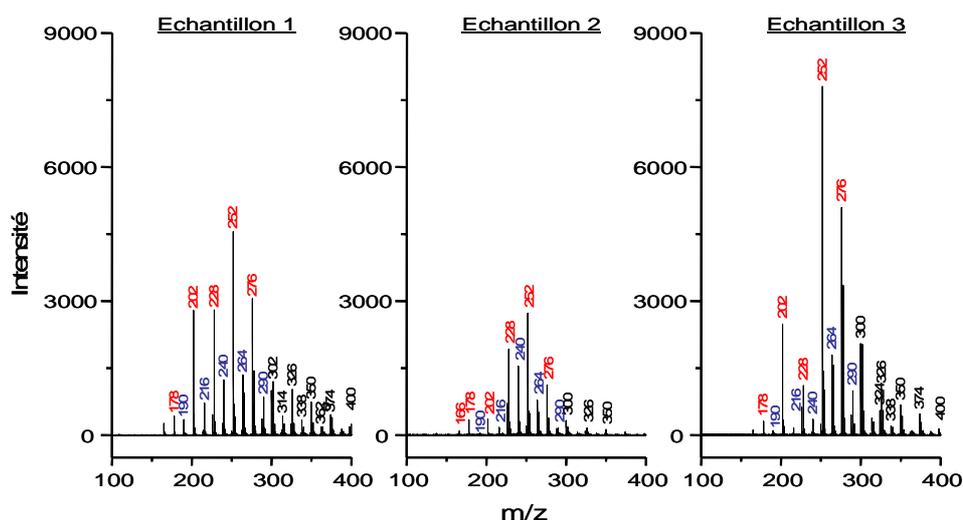


Figure 141 : Spectres de masse de 3 échantillons de suies issues de la pyrolyse du toluène ( $I = 7,9 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ )

Dans ces conditions d'irradiance légèrement plus élevée, on peut observer que des HAP de plus hautes masses sont détectés pour les échantillons correspondant à des faibles rendements (échantillon 1 et dans une moindre mesure l'échantillon 3).

La figure 142 présente les spectres de masse obtenus pour les 3 températures pour des HAP à 32 atomes de carbone (Ovalène :  $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$ ,  $m/z = 398$  ; Dibenzocoronène :  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}$ ,  $m/z = 400$  ; Benzoheptaphène :  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}$ ,  $m/z = 402$ ).

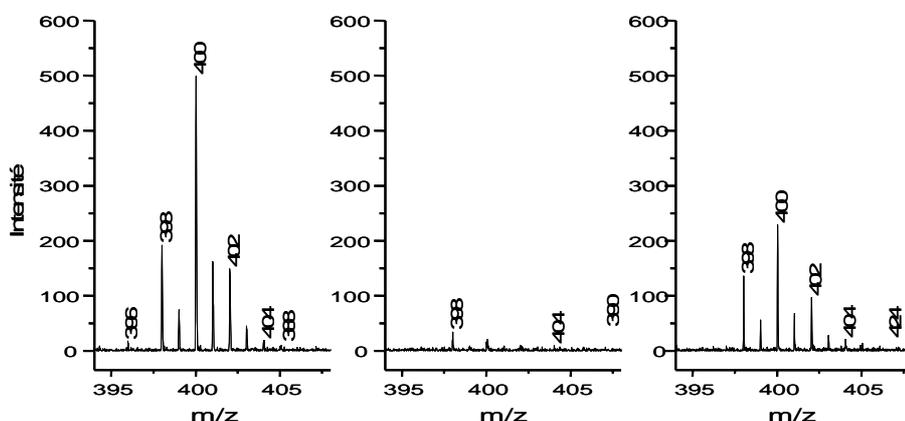


Figure 142 : Observation d'HAP à 32 atomes de carbone pour 2 des 3 échantillons ( $I = 7,9 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ )

Ces ions ne sont quasiment pas détectés pour l'échantillon correspondant au rendement en suie maximal. Ces HAP de hautes masses peuvent être interprétés comme le signe de réactions de croissance partielles n'aboutissant pas à des particules observables. Ce qui expliquerait le rendement global faible pour les échantillons 1 et 3.

Pour l'échantillon 2, les conditions thermodynamiques de croissance des suies sont optimales. La croissance des HAP ne s'arrête pas à des grands HAP comme dans le cas des échantillons 1 et 3, mais conduit à des particules observables, ce qui explique que le rendement en suies est maximal.

A basse température, certains pics ont pu être attribués à des grands HAP pouvant atteindre jusqu'à 40 atomes de carbones ( $C_{40}H_{18}$  à  $m/z = 498$ ,  $C_{40}H_{16}$  à  $m/z = 500$ ).

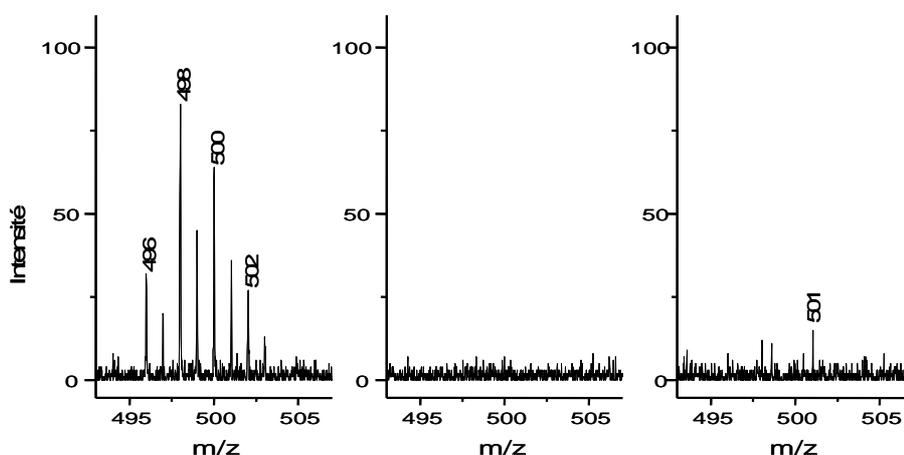


Figure 143 : Observation d'HAP à 40 atomes de carbone uniquement à basse température ( $I = 7,9 \cdot 10^7$  W/cm<sup>2</sup>)

C'est à basse température que les délais d'induction sont les plus longs, la croissance des HAP n'a pas le temps d'atteindre son terme. A haute température, les réactions de décompositions sont prépondérantes.

Afin de mettre en évidence graphiquement les différences obtenues pour ces différents échantillons, les intensités des 23 ions les plus abondants ont été répertoriés. Le tableau 10 reporte les masses correspondant à ces 23 ions les plus intenses, ainsi que la valeur  $z$  issue de la formule brute de la molécule ( $C_nH_{2n+z}$ ) dans la nomenclature pétrolière.

Par exemple, le pyrène, dont la formule brute est  $C_{16}H_{10}$ , aura une valeur de  $z = -22$ . Lorsque l'hydrocarbure contient un ou plusieurs hétéroatomes, celui-ci est précisé après le nombre  $Z$ . Ainsi le dibenzothiophène ( $C_{12}H_8S$ ) et ses dérivés alkylés sont désignés en nomenclature pétrolière par : -16S. Comme précédemment, les HAP standard sont annotés en rouge. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux composés dont les structures possèdent un cycle à 5 atomes de carbone (en bleu).

m/z	Formule brute	z (C <sub>n</sub> H <sub>2n+z</sub> )	Composé possible
166	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	-16	Fluorène
178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	-18	Anthracène
190	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	-20	4H-cyclopenta(def)phénanthrène
202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	-22	Pyrène
216	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	-22	Cyclopentaphénanthrène
226	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	-26	Benzo(g,h,i)fluoranthène
228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	-24	Chrysène
230	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	-22	Dihydrochrysène / diméthylpyrène
240	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	-26	4H-Cyclopenta(def)chrysène
242	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	-24	Méthylchrysène
250	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub>	-30	Dicyclopenta[cd,fg]pyrène
252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	-28	Benzo(a)pyrène
254	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	-26	Méthylcyclopenta(def)chrysène
264	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub>	-30	11H-Cyclopenta[ghi]pérylène
266	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub>	-28	1H-Cyclopenta[a]chrysène
268	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub>	-26	Méthylcholanthrène
276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	-32	benzo(g,h,i)pérylène
278	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	-30	Picène
288	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub>	-34	Méthylcyclopenta[ghi]pérylène
290	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub>	-32	Méthyl benzo(g,h,i)pérylène
300	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	-36	Coronène
302	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	-34	Dibenzo(a,i)pyrene
326	C <sub>26</sub> H <sub>14</sub>	-38	Dibenzo[cd,lm]perylene
350	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub>	-42	Benzo[a]coronene

Tableau 10 : Liste des 23 HAP étudiés en nomenclature pétrolière

La figure 144 est une représentation graphique des spectres obtenus pour ces 3 échantillons correspondant à 3 températures différentes. L'intensité des 23 pics de masse les plus intenses est reportée en fonction de la masse nominale et de la valeur de z. La surface de chaque bulle est proportionnelle à l'intensité du pic de masse correspondant.

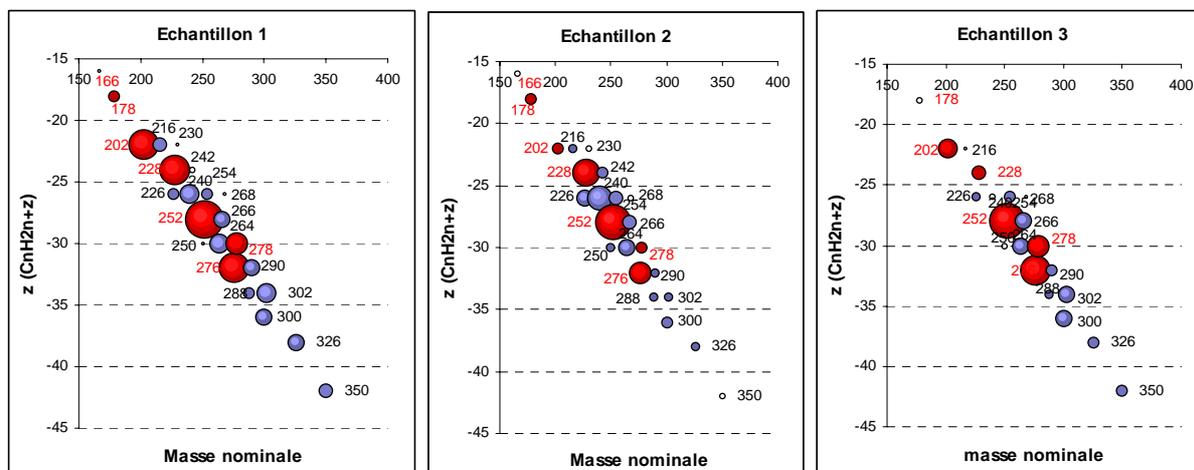


Figure 144 : Représentation graphique des intensités relatives des 23 ions majoritairement détectés par LDI-TOFMS à 266 nm, en fonction de z, obtenue pour les 3 échantillons (pyrolyse du toluène, échantillons présentés en figure 140 et 141)

Comme dans le cas des suies formées par pyrolyse du 2M2B, le spectre est dominé par les HAP standard. D'autres ions pouvant être attribués à des structures polyaromatiques à cycles à 5 atomes de carbone sont également détectés de façon intense. On remarque globalement assez peu de différence sur la nature et les intensités relatives des différents ions détectés à basse température et à la température optimale. A haute température, les HAP à cycles à 5 atomes de carbone sont moins intenses que pour les deux autres températures, ce qui peut s'expliquer par l'effet des réactions de décompositions thermiques sur les composés les moins stables, ou par des conditions thermodynamiques défavorisant leur formation.

### V.3.3. Variation de espèces détectées en fonction de la teneur en O<sub>2</sub>

La figure 145 présente le spectre de masse obtenu par LDI-TOFMS à 266 nm pour l'échantillon de suies formées par onde de choc à basse température à partir du toluène en pyrolyse et à richesse 18, à une irradiance d'environ  $4.10^7$  W/cm<sup>2</sup>.

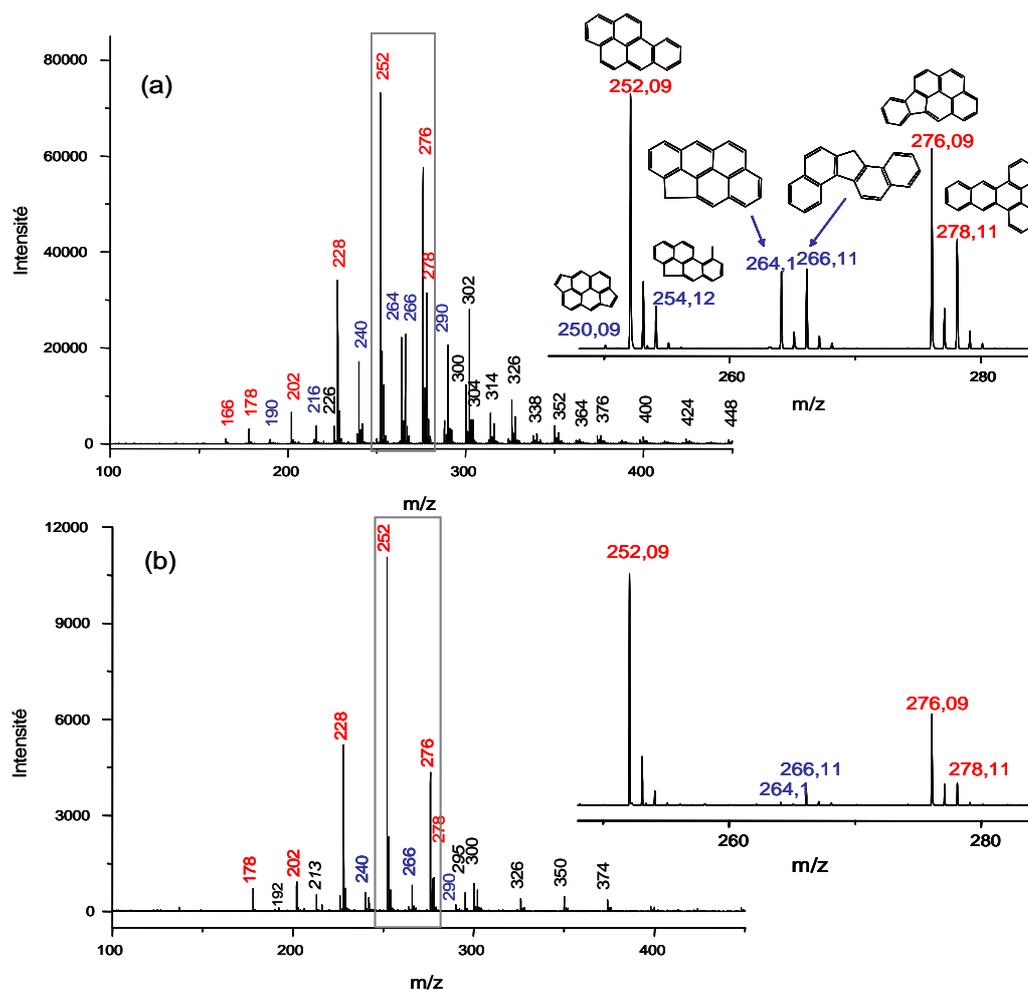


Figure 145 : Spectres de masse obtenu par LDI-TOFMS à 266 nm pour l'échantillon de suies formées par onde de choc à basse température à partir du toluène en pyrolyse (a) et en richesse 18 (b),  $I \approx 4.10^7$  W/cm<sup>2</sup>

Dans le cas de la pyrolyse et à richesse 18, les HAP standard apparaissent nettement sur les spectres de masse. En pyrolyse, comme dans le cas du 2M2B, de nombreux composés sont détectés à des masses pouvant correspondre à des structures polyaromatiques comprenant au moins un cycle à 5 atomes de carbone. A faible irradiance, les ions correspondant à des HAP de hautes masses ( $m/z > 350$ ) sont faiblement détectés. Ces structures proposées en encart sont des exemples possibles parmi un grand nombre d'isomères.

L'analyse par LDI-TOFMS a donc permis la mise en évidence de composés pouvant être attribués à des HAP à cycles à 5 atomes de carbones dans le cas de la pyrolyse. Dans le cas de l'oxydation du toluène (richesse 18), le spectre de masse est également dominé par les HAP standard, mais il apparaît clairement que l'intensité de nombreux pics pouvant correspondre à des composés avec des cycles à 5 atomes de carbone diminue fortement en présence d'oxygène. Aucune structure n'a pu être proposée pour les deux ions à  $m/z = 213$  et  $295$  détectés uniquement en présence d'oxygène.

Les représentations graphiques de l'intensité relative des pics en fonction de  $z$  pour les spectres obtenus en pyrolyse et à richesse 18 à la température optimale sont présentées respectivement en figures 146 et 147.

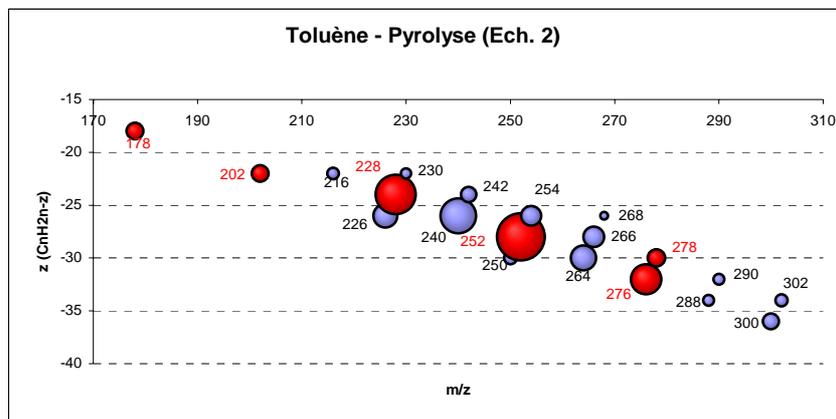


Figure 146 : Représentations graphiques des intensités relatives des ions majoritairement détectés par LDI-TOFMS à 266 nm, en fonction de  $z$ , obtenue à partir du toluène en pyrolyse

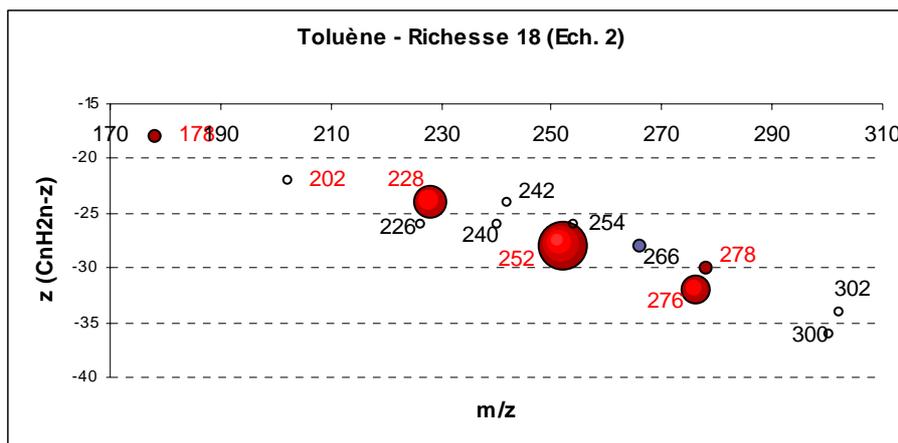


Figure 147 : Représentations graphiques des intensités relatives des ions majoritairement détectés par LDI-TOFMS à 266 nm, en fonction de z, obtenue à partir du toluène à richesse 18

Comme dans le cas des suies obtenues à basse température (Figure 145), il apparaît nettement sur cette représentation graphique qu'à la température optimale de formation des suies, la présence d'oxygène diminue fortement le signal de certains pics pouvant être attribués à des HAP contenant des cycles à 5 atomes de carbone. Les HAP contenant des cycles à 5 atomes de carbone semblent plus vulnérables à l'oxydation, du fait de leur moindre stabilité.

○ *Cas du gazole Fischer-Tropsch*

Dans ce cas, le tube à choc doit être chauffé compte tenu de la faible volatilité du mélange par rapport aux autres précurseurs. Le dispositif de prélèvement des suies sur plaques inox ou sur pastilles amagnétiques n'a pu être utilisé à cause de la dilatation thermique des parties amovibles. Les analyses ont donc été faites sur des suies collectées par frottement d'un filtre vierge (identique à ceux utilisés pour les prélèvements de particules de moteurs, figure 148).

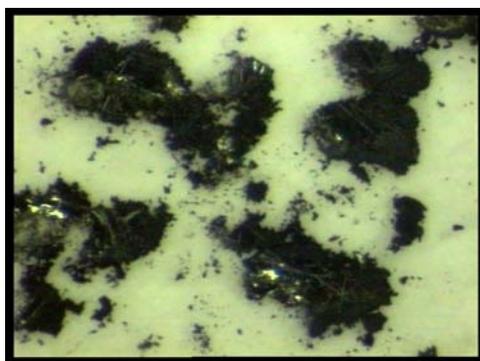


Figure 148 : Photo du filtre chargé de suies Fischer-Tropsch (loupe binoculaire, x89)

Compte tenu de l'hétérogénéité du prélèvement, aucune interprétation sur l'intensité relative du signal en fonction de la température n'a donc pu être faite.

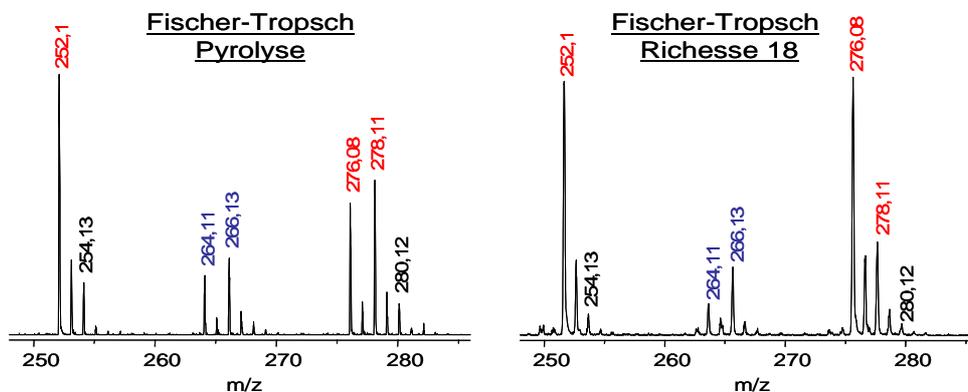


Figure 149 : spectre de masse de suies issues d'un gazole Fischer-Tropsch en pyrolyse et richesse 18, à la température optimale dans la gamme de masse  $250 < m/z < 290$

Or, on observe que l'intensité de l'ion à  $m/z = 264$  ( $C_{21}H_{12}$ ), correspondant à des espèces contenant un cycle à 5 atomes de carbone est également plus intense en pyrolyse qu'en présence d'oxygène (richesse 18), comme pour les autres précurseurs. L'influence de la richesse du mélange sur la détection de cette famille de composés est marquée dans le cas d'un mélange de précurseurs aliphatiques comme dans le cas des autres précurseurs.

En revanche, l'intensité de l'ion à  $m/z = 266$  ( $C_{21}H_{14}$ ), pouvant correspondre à des espèces contenant un cycle à 5 atomes de carbone, ou à des HAP alkylés ne semble pas varier en fonction de la richesse. La figure 150 présente le spectre complet obtenu à richesse 18.

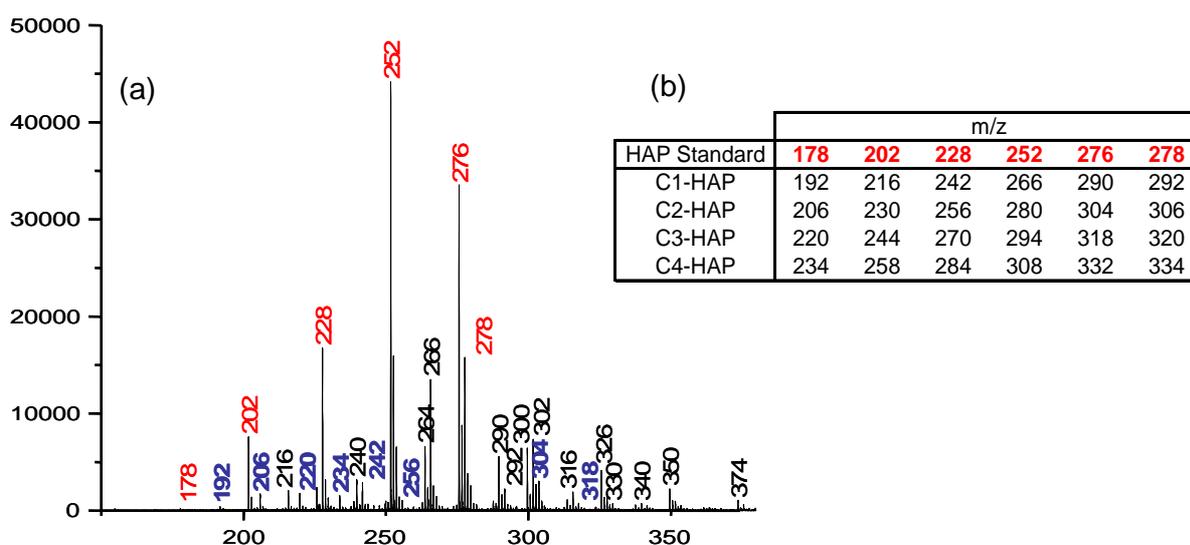


Figure 150 : (a) spectre de masse de suies issues d'un gazole Fischer-Tropsch (richesse 18), à  $T = T_{opt}$ , (b) tableau indiquant les rapports  $m/z$  des dérivés alkylés des HAP standard (avec 1 à 4 atomes de carbones)

On observe la présence d'ions dont les rapports  $m/z$  correspondent à des HAP alkylés. Ces séries de rapports  $m/z$  ont des écarts de 14 Da, correspondant à la masse d'un groupement  $\text{CH}_2$ . Il est à noter que certains ions ( $m/z = 216, 290$ ) peuvent, comme l'ion à  $m/z = 266$  (Figure 149) être attribués à des HAP contenant des cycles à 5 atomes de carbone et/ou à des HAP alkylés.

Le tableau 11 présente la mesure des rapports entre les intensités des ions à  $m/z = 192$  et 178 (méthylanthracène et anthracène), et entre les intensités des ions à  $m/z = 242$  et 228 (méthylchrysène et chrysène). Ces rapports permettent de donner une tendance du taux d'alkylation des HAP triaromatiques et tetraaromatiques détectés à la surface des suies formées à partir du toluène, du 2M2B et du gazole Fischer-Tropsch, en pyrolyse et en richesse 18.

	Richesse	Intensité( $m/z=192$ )/ Intensité( $m/z=178$ )	Intensité( $m/z=242$ )/ Intensité( $m/z=228$ )
Toluène	$\infty$	9 %	4%
	18	18 %	9 %
2M2B	$\infty$	25 %	20 %
	18	25 %	14 %
Fischer-Tropsch	$\infty$	69 %	41 %
	18	115 %	17 %

**Tableau 11 : mesure des rapports entre les intensités des ions à  $m/z = 192$  et 178 (méthylanthracène et anthracène), et entre les intensités des ions à  $m/z = 242$  et 228 (méthylchrysène et chrysène)**

Les suies issues du gazole Fischer-Tropsch sont les échantillons sur lesquels les HAP alkylés sont les plus intenses. L'influence de la richesse sur le taux d'alkylation des HAP détectés à la surface des suies pourra être approfondi par la réalisation d'essais avec des différences de richesses plus marquées (par exemple, pyrolyse et richesse 5). Ce type de précurseur est celui qui se rapproche le plus d'un carburant réel.

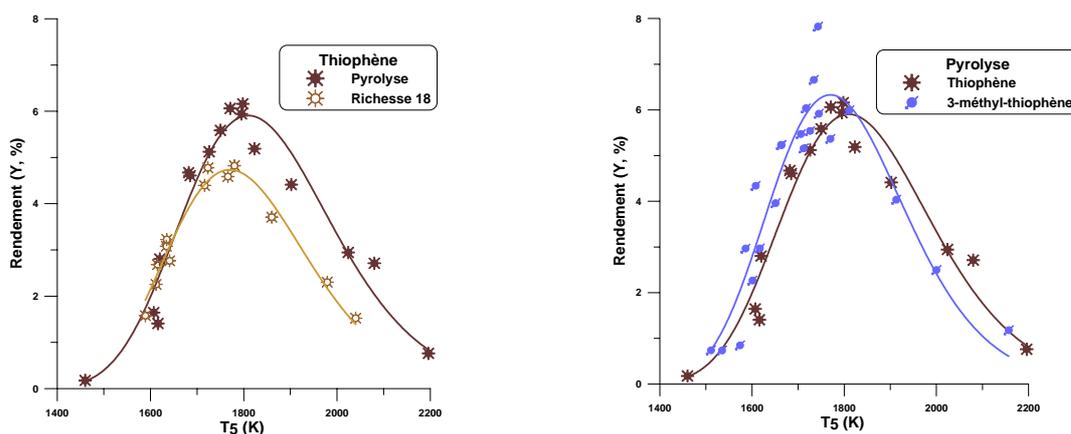
Malgré un échantillonnage hétérogène sur filtre, cette première étude de la formation de suies en tube à choc chauffé, à partir d'un gazole, a permis de mettre en évidence la formation d'HAP alkylés dans des proportions plus importantes que dans le cas des autres précurseurs étudiés.

## V.4. Cas des précurseurs soufrés

L'étude spécifique de la formation de suies à partir de précurseurs soufrés a été menée dans le but d'observer des composés soufrés par LDI-TOFMS. Le choix des précurseurs s'est orienté vers le thiophène et le méthylthiophène.

### V.4.1. Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques ont également été étudiés, comme dans le cas des précurseurs précédents. Le comportement cinétique des précurseurs soufrés leur est tout à fait comparable. On retrouve une courbe en cloche qui décrit la variation du rendement en fonction de la température :



**Figure 151 : Variation du rendement en suies du thiophène en fonction de la température, l'effet de l'oxygène et de la présence du groupement méthyle est présenté**

L'ajout d'oxygène provoque un décalage de la température optimale vers les basses températures (pour le thiophène,  $T_{\text{opt}} = 1810$  K en pyrolyse et  $T_{\text{opt}} = 1770$  K à richesse 18) et une diminution du rendement ( $Y_{\text{max}} = 5,91$  % en pyrolyse et  $Y_{\text{max}} = 4,73$  % à richesse 18). La présence d'un groupement méthyle provoque un décalage de  $T_{\text{opt}}$  vers les basses températures ( $T_{\text{opt}} = 1770$  K pour le 3-méthyl-thiophène et  $T_{\text{opt}} = 1810$  K pour le thiophène), et une légère augmentation du rendement ( $Y_{\text{max}} = 6,33$  % pour le 3-méthyl-thiophène et  $Y_{\text{max}} = 5,91$  % pour le thiophène).

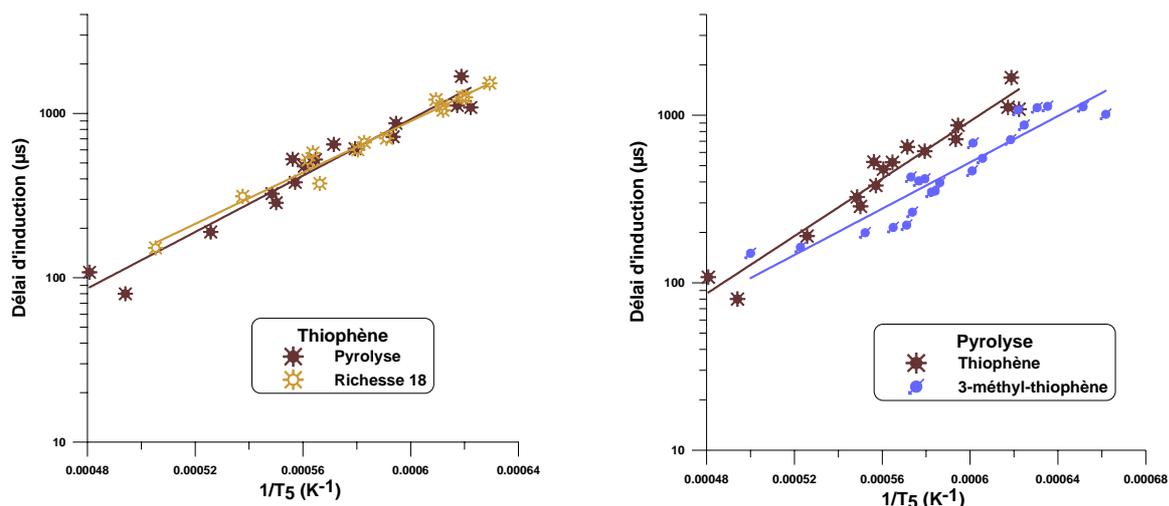


Figure 152 : Délais d'induction du thiophène et influence de la richesse et du groupement méthyle

On observe une influence négligeable de la teneur en oxygène sur le délai d'induction et un abaissement de l'énergie d'induction : 164 kJ/mol en pyrolyse et 150 kJ/mol à richesse 18.

La présence du groupement méthyle provoque une diminution significative du délai d'induction (46 % de réduction à 1610 K et 23 % à 1925 K) et un abaissement de l'énergie d'induction : 164 kJ/mol pour le thiophène et 132 kJ/mol pour le 3-méthyl-thiophène.

Hydrocarbure	$T_5$ (K)	$P_5$ (kPa)	$\phi$	$[C_5]$ (at./cm <sup>3</sup> )	$\tau_{ind}$ (μs) à 1800 K	$Y_{max}$ (%)
Toluène	1475-2020	1150-1610	$\infty$	$(0,9-1,1)10^{+18}$	175	8,3
	1545-2050	1310-1590	18	$(0,9-1,1)10^{+18}$	217	5,3
Thiophène	1460-2200	1230-1650	$\infty$	$(1,9-2,4)10^{+18}$	406	5,9
	1610-2040	1340-1650	18	$(2,0-2,4)10^{+18}$	398	4,7
3-Méthylthiophène	1510-2000	1310-1640	$\infty$	$(1,9-2,3)10^{+18}$	256	6,3
2M2B	1630-2142	1321-1534	$\infty$	$(1,9-2,3)10^{+18}$	440	8,5
	1596-2082	1337-1537	18	$(1,9-2,3)10^{+18}$	446	6,8

Tableau 12 : Comparaison des délais d'induction et du rendement maximal des précurseurs soufrés comparés au toluène et au 2M2B

Les précurseurs soufrés se comportent de façon assez comparable au 2M2B en terme de délai d'induction. Le rendement maximal des précurseurs soufrés est quant à lui inférieur à celui des précurseurs non soufrés.

#### V.4.2. Analyses par LDI-TOFMS de suies issues du thiophène

Alors que la législation européenne tend à diminuer le taux de soufre dans les carburants, les

mécanismes de combustion des composés soufrés ne sont pas totalement élucidés. Une part importante du soufre contenu dans les carburants se trouve sous la forme de dérivés du thiophène. Dans des conditions pyrolytiques, ces hétérocycles forment des précurseurs soufrés qui peuvent mener à la formation des SO<sub>x</sub>, connus pour être des poisons des catalyseurs.

Les études sur la décomposition thermique du thiophène sont rares et les mécanismes de formations de suies à partir du thiophène sont mal connus.

Memon et al. ont discuté les premières étapes de la pyrolyse du thiophène<sup>131</sup> et du tetrahydrothiophène<sup>132</sup> en tube à choc et ont analysé les espèces dans la phase gazeuse mais aucune analyse de la phase adsorbée n'a été décrite.

- Effet de l'oxygène sur le signal mesuré

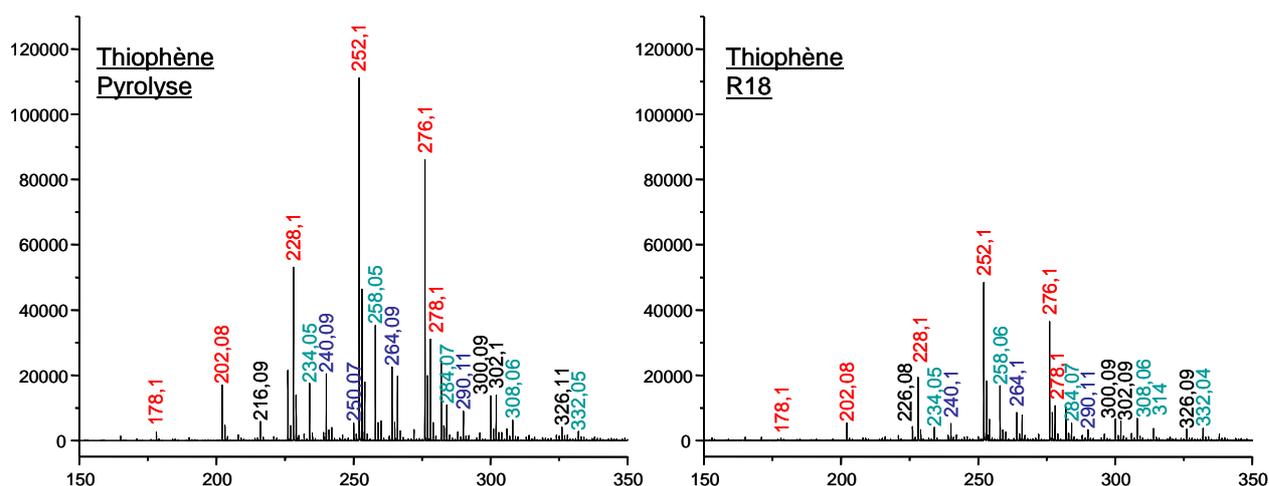


Figure 153 :Influence de la teneur en oxygène sur le signal mesuré par LDI-TOFMS (I = 4.10<sup>7</sup> W/cm<sup>2</sup>, 5x100tirs)

L'ajout d'oxygène provoque une diminution du signal global (Figure 153) ainsi qu'une baisse du rendement (5,9% en pyrolyse, 4,7% en richesse 18).

<sup>131</sup> Memon H.U.R., Williams A., Williams P.T., Shock tube pyrolysis of thiophene, *Int. J. Energy Res.* **2003**; 27:225–239

<sup>132</sup> Memon H.U.R., Williams A., Williams P.T., A shock tube study of pyrolysis of tetrahydrothiophene at elevated temperatures, *Int. J. Energy Res.* **2004**; 28:581–595

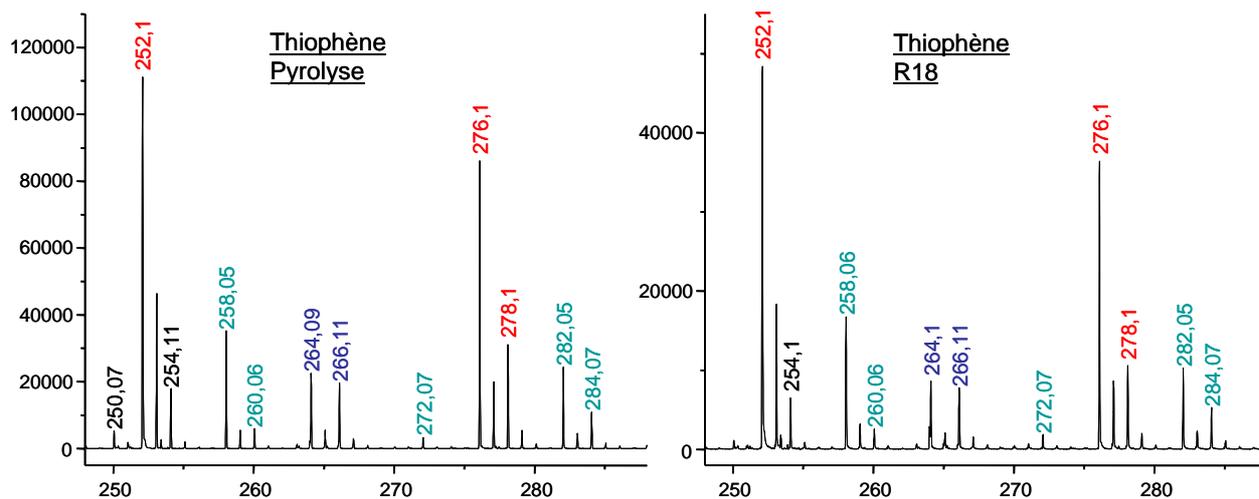


Figure 154 : Agrandissement de la gamme de masse  $248 < m/z < 288$  (5x100tirs)

Contrairement à ce qui a été observé pour le toluène et le 2M2B, dans le cas du thiophène, comme pour le gazole de synthèse, les composés pouvant être attribués à des HAP à cycles à 5 atomes de carbone ( $m/z = 264$  et  $266$ , Figure ) ne semblent pas affectés par la présence d'oxygène.

- **Détection d'HAP soufrés**

Si l'on détaille le spectre obtenu par LDI-TOFMS pour des suies issues de la pyrolyse du thiophène, on peut détecter la présence d'HAP soufrés.

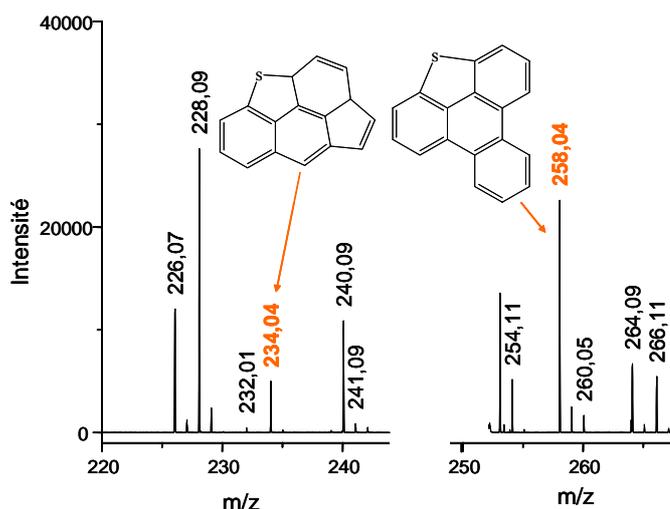
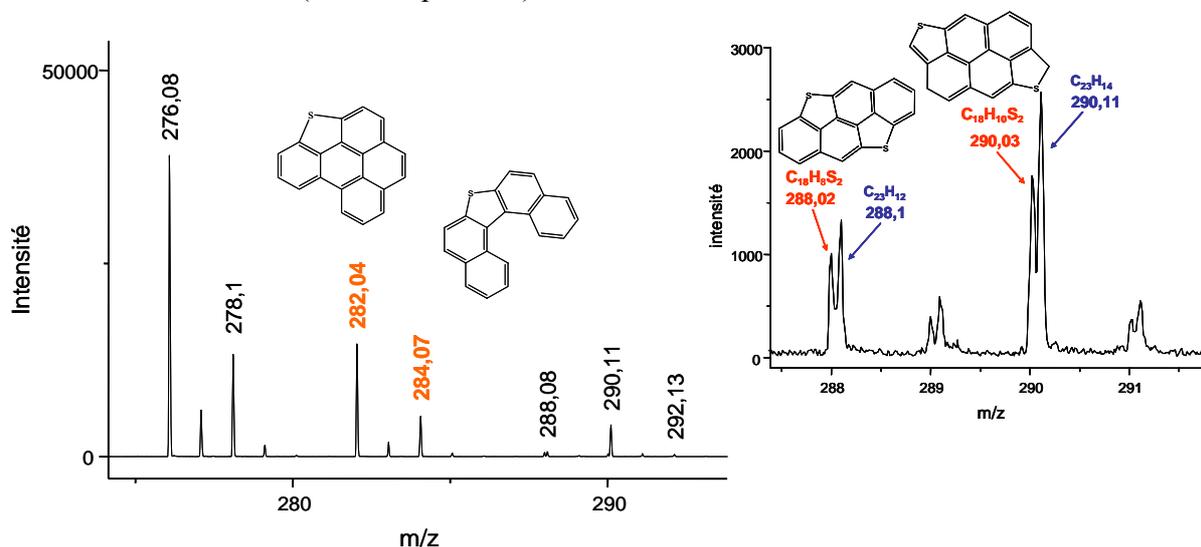


Figure 155 : Détection de HAP soufrés à la surface de suies issues de la pyrolyse du thiophène à  $m/z = 234$  ( $C_{16}H_{10}S$ ) et  $m/z = 258$  ( $C_{18}H_{10}S$ )

La présence de soufre dans ces structures a été confirmée PSD avec la perte de S et de CHS. Pour certains ions, comme l'ion à  $m/z = 234$ , la structure peut être attribuée soit à une

molécule de formule brute  $C_{18}H_{18}$  (tétraméthylchrysène et/ou isomères,  $m/z$  théorique = 234,14) soit à un HAP soufré de formule brute  $C_{15}H_8S$  (phénanthrothiophène et/ou isomères,  $m/z$  théorique = 234,05). Dans ce cas, la résolution du spectromètre de masse à temps de vol est suffisante pour identifier cet ion comme un HAP soufré. Une analyse en mode PSD a confirmé cette mesure (Voir chapitre IV).



**Figure 156 : Détection de HAP soufrés à la surface de suies issues de la pyrolyse du thiophène à  $m/z = 282$  ( $C_{20}H_{10}S$ ) et  $m/z = 284$  ( $C_{20}H_{12}S$ ), un agrandissement de la gamme de masse  $287 < m/z < 292$  permet de mettre en évidence la présence d'HAP à deux atomes de soufre**

La figure 156 présente d'autres HAP soufrés contenant un ou deux atomes de soufre. L'agrandissement montre un cas où une résolution de 3300 est nécessaire pour séparer à mi-hauteur les deux pics de masse correspondant à  $C_{18}H_8S_2^+$  et  $C_{23}H_{12}^+$ .

Le tableau suivant présente trois cas où des ions peuvent être attribués soit à des HAP (alkylés ou non), soit à des HAP soufrés (alkylés ou non).

	Composé	Formule	$m/z$	R nécessaire
Cas n°1	Benzo[ghi]fluoranthène	$C_{18}H_{10}$	226,0777	62778
	Triméthylthiophène	$C_{15}H_{14}S$	226,0813	
Cas n°2	Méthylbenzo[ghi]fluoranthène	$C_{19}H_{12}$	240,0939	71132
	Tétraméthylthiophène	$C_{16}H_{16}S$	240,0973	
Cas n°3	tétraméthylchrysène	$C_{22}H_{20}$	284,1565	3137
	benzo(b)phénanthrothiophène	$C_{20}H_{12}S$	284,0660	

**Tableau 13 : Résolutions nécessaires pour la caractérisation de 3 composés aromatiques polycycliques soufrés et alkylés détectés à la surface de suies issues de la pyrolyse du thiophène**

Ces trois exemples représentent les trois cas de figures que l'on peut rencontrer dans l'attribution des ions détectés par LDI-TOFMS :

- Cas n°1 : l'identification de la structure correspondant à l'ion à  $m/z = 226$  peut être faite par la détection par PSD d'un fragment correspondant à la perte d'un groupement méthyle du triméthyl dibenzothiophène alors que le benzo[ghi]fluoranthène ne donne aucun fragment par PSD. L'analyse de la fragmentation peut alors permettre l'identification du composé malgré une résolution nécessaire de 62 000.
- Cas n°2 : dans le cas de l'ion à  $m/z = 240$ , l'analyse par PSD fournit le même spectre de fragmentation dans les deux cas. L'attribution d'une structure est alors impossible. L'utilisation d'un analyseur à haute résolution est nécessaire.
- Cas n°3 : l'identification de l'ion à 284 nécessite une résolution accessible avec l'analyseur à temps de vol. l'attribution d'une structure est alors immédiate et l'analyse par PSD n'est pas indispensable.

La figure suivante présente un agrandissement de la gamme de masse comprise entre  $m/z = 345$  et  $m/z = 386$  pour des suies issues de la pyrolyse du toluène et du thiophène.

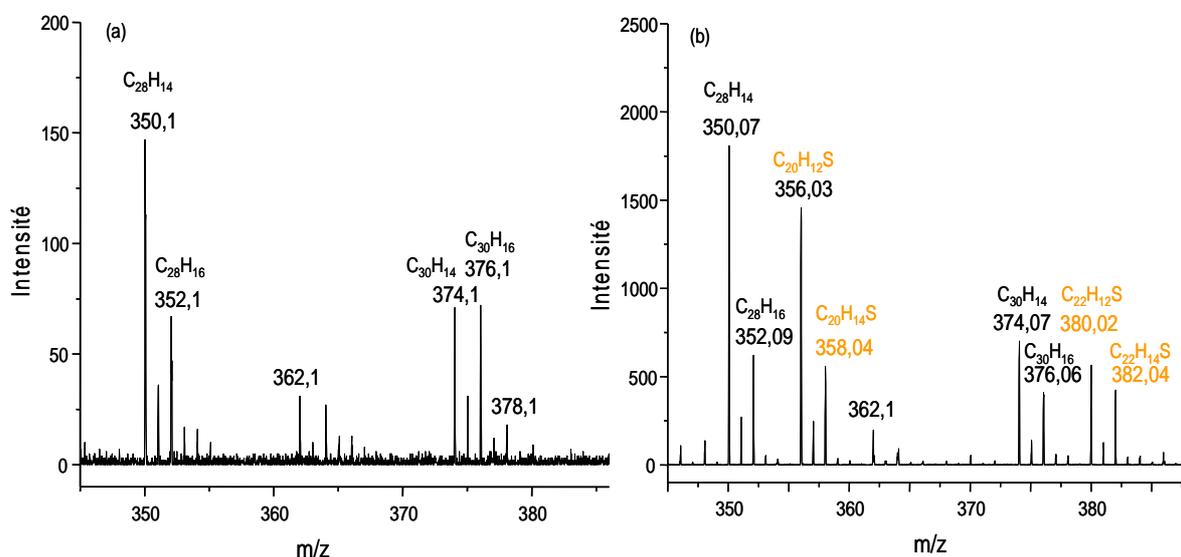
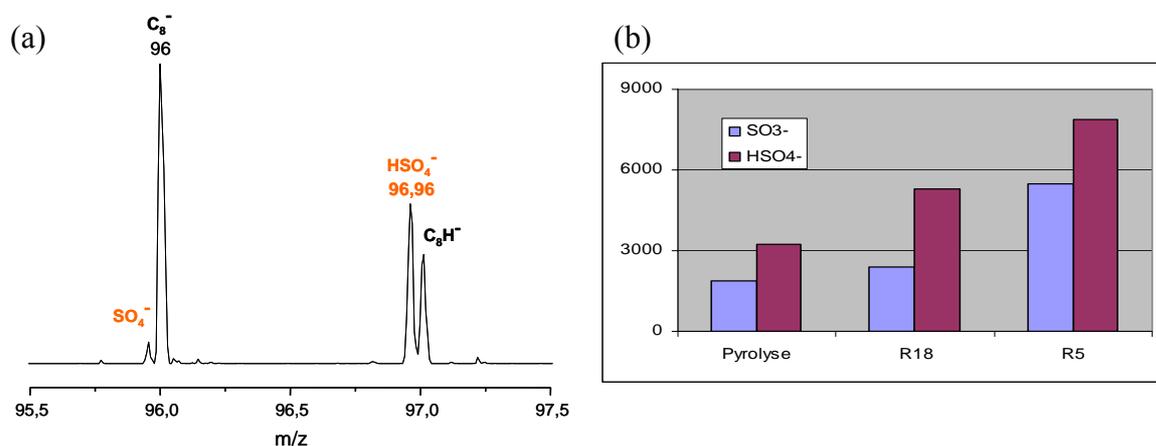


Figure 157 : Détection d'ions de hautes masses à basse température dans le cas de la pyrolyse du toluène (a) et du thiophène (b)

On observe des HAP soufrés de hautes masses ce qui tendrait à prouver l'incorporation d'atomes de soufre dans la structures des grands HAP constitutifs de la structure des suies.

## V.4.3. Détection d'espèces sulfurées en mode négatif

L'analyse des ions négatifs permet la détection d'espèces sulfurées. La Figure a présente le spectre de masse des ions  $\text{SO}_4^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ . La résolution de l'analyseur permet de distinguer ces ions des clusters carbonés  $\text{C}_8^-$  et  $\text{C}_8\text{H}^-$ .



**Figure 158 : (a) Spectre de masse des ions  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{C}_8^-$  et  $\text{C}_8\text{H}^-$  ; (b) variation de l'intensité des ions  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{HSO}_4^-$  détectés à la surface des suies issues du thiophène à trois richesses différentes**

La figure 158b présente la variation de l'intensité absolue des ions  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{HSO}_4^-$  détectés à la surface des suies issues du thiophène à trois richesses différentes. Plus la richesse diminue, plus le signal mesuré pour ces espèces oxydées du soufre augmente. Cependant, dans le cas de la pyrolyse, aucune de ces espèces ne devrait être détectée. Ce résultat peut indiquer une oxydation des suies à l'air pendant le laps de temps séparant le prélèvement de l'échantillon et l'analyse.

○ **Bilan**

Ainsi, la caractérisation par LDI-TOFMS des suies formées à partir de différents précurseurs a permis de mettre en évidence que le signal mesuré est inversement proportionnel à la variation du rendement en suies en fonction de la température derrière l'onde de choc réfléchie. Ces observations expérimentales ont été rendues possibles par le développement d'un dispositif de collecte des particules au fond du tube à choc sur des plaques amovibles permettant l'analyse directe par LDI-TOFMS des suies sans aucun échantillonnage.

En pyrolyse, les spectres sont dominés par des HAP standard de  $m/z > 178$ . D'autres espèces pouvant être attribuées à des HAP contenant des cycles à 5 atomes de carbones sont détectés de façon intense. La présence d'oxygène, outre son effet sur les paramètres cinétiques de la

formation des suies, provoque une diminution de la détection de ces HAP contenant des cycles à 5 atomes de carbones par rapport aux HAP standard, dans le cas du toluène et du 2M2B, comme dans le cas de suies issues de la coupe gazole de synthèse.

Malgré la présence d'oxygène dans le tube à choc en richesse 18, aucun HAP oxygéné n'a été détecté, quel que soit le précurseur, lors de l'analyse par LDI-TOFMS.

Si, comme on l'a vu, la nature du précurseur influence fortement les paramètres cinétiques de la formation de suies, les distributions des HAP détectés par LDI-TOFMS sont assez proches quel que soit le précurseur utilisé. La nature des HAP observés en surface des particules semble donc dépendre plutôt des conditions expérimentales (température et richesse) que de la nature de l'hydrocarbure. Que ce soit en pyrolyse ou en présence d'oxygène, le taux d'alkylation des HAP augmente lorsque le précurseur se rapproche d'un gazole réel.

Les analyses réalisées sur les suies issues de précurseurs soufrés ont permis de mettre en évidence la formation d'HAP contenant un ou plusieurs atomes de soufre. L'identification de ces composés nécessite une résolution et une précision en masse élevée compte tenu des risques d'interférences entre des ces HAP soufrés et des HAP non soufrés. Dans certains cas, l'identification nécessite une résolution accessible avec l'analyseur à temps de vol. Mais, dans d'autres cas, la résolution nécessaire est supérieure à 70 000. L'identification de la structure peut alors être faite par PSD s'il existe des fragments caractéristiques (voir chapitre IV). Enfin, si l'analyse par PSD fournit le même spectre de fragmentation pour les deux composés, l'attribution d'une structure est alors impossible. L'utilisation d'un analyseur à haute résolution est nécessaire.

## **Chapitre VI : Analyses de particules issues de moteurs diesel**

**Confidentiel**

## Conclusions générales et perspectives

### Bilan des résultats

L'objectif de cette étude était de développer un outil analytique performant pour l'analyse qualitative directe sans aucun traitement des particules issues de la combustion d'hydrocarbures. Pour mener à bien ce projet, différents développements ont été mis en place sur un spectromètre de masse à temps de vol, et appliqués à l'étude de deux types de d'échantillons, d'une part des suies modèles formées par onde de choc et d'autre part des particules de moteur diesel de dernière génération équipés de Filtre à Particule.

#### ○ Développements instrumentaux

L'expérience du LSMCL dans le domaine de la désorption/ionisation laser des HAP a démontré l'efficacité de l'ionisation laser par un processus biphotonique à courte longueur d'onde. Dans un premier temps, le développement de l'instrument a consisté à ***coupler un laser Nd:YAG sur un spectromètre de masse commercial*** (Bruker MALDI-TOFMS Reflex IV) pour effectuer la désorption et l'ionisation simultanée des HAP en un seul tir laser.

A partir de ce couplage, trois développements ont été mis en place :

- D'une part, ***une modification de l'électronique de l'appareil*** a rendu possible l'***étude structurale des HAP alkylés et fonctionnalisés***. La sélection des ions permettant l'analyse des fragmentations en cours de vol (PSD) a été adaptée à la synchronisation du laser solide. Ainsi, l'***analyse par PSD*** a pour la première fois été adaptée à l'étude structurale des dérivés d'HAP adsorbés à la surface de suies formées par onde de choc et de particules de moteurs diesel de dernière génération. Elle permet, par exemple, d'identifier dans certains cas la longueur des chaînes des HAP alkylés ou la présence d'HAP soufrés.
- D'autre part, ***la désorption/ionisation laser en deux étapes (L2MS)*** consiste à séparer temporellement les processus de désorption et d'ionisation par l'utilisation synchronisée des deux lasers. Le premier impact laser désorbe des molécules neutres, sans risque d'altération de la structure carbonée de la particule, le second laser dit de post-ionisation (266 nm) est focalisé au cœur du nuage gazeux formé par le premier laser et forme des ions par un

processus biphotonique environ 1  $\mu$ s après le premier tir laser. Des premiers résultats ont montré qu'il est possible d'obtenir un signal correspondant à des HAP diaromatiques dans des conditions d'alignement très précises. Un développement complémentaire est maintenant nécessaire pour améliorer la reproductibilité des résultats

- Enfin, une **approche semi-quantitative** a été développée afin d'obtenir un ordre de grandeur de la quantité d'HAP présente à la surface de l'échantillon à analyser. Un dispositif de dopage de l'échantillon par spray a alors été mise en œuvre. Une étude sur le choix d'un étalon interne à ajouter a été faite en fonction de nombreux critères (faible volatilité, faible fragmentation, masse identifiable parmi tous les ions formés). Des essais ont montré qu'un HAP sélénié (benzonaphtosélénophène, ou phénanthrothiophène) pourrait remplir les conditions requises. A défaut d'avoir pu obtenir ce type de composé dans le temps imparti pour cette étude de quantification, des essais ont été réalisés avec un colorant, le bleu de méthylène, en tant qu'étalon interne. Les premiers résultats ont été encourageant et ont fourni une valeur indicative de la quantité présente à la surface d'un dépôt de suies.

○ **Application des développements instrumentaux à l'analyse d'échantillons complexes**

Ce couplage a alors été utilisé pour l'analyse de suies formées par onde de choc dans le cadre d'une collaboration étroite avec le LCSR d'Orléans, et l'analyse de particules de moteurs diesel de dernière génération fournies par le Centre de Recherches Total du Havre. Il est à noter que pour ces deux types d'échantillons, l'analyse normalisée par GC/MS après extraction au Soxhlet a été limitée à la recherche de quelques composés et s'est avérée moins sensible.

L'application de cette technique à l'étude des **suies formées par onde de choc** a mis en évidence que les conditions de formation des suies (richesse et température) déterminent la nature et l'intensité du signal des espèces formées. Les études menées au LCSR ont démontré l'influence de la nature du précurseur (Toluène, 2M2B, Fischer-Tropsch) sur les paramètres cinétiques de la formation des suies. L'analyse des composés adsorbés a montré que, quelle que soit la nature du précurseur hydrocarboné, les composés détectés à la surface des suies variaient peu. De plus, quel que soit le précurseur, la richesse ou la température, le taux d'alkylation des HAP détectés est faible pour les suies formées par onde de choc.

Le développement de nouveaux dispositifs de prélèvement des suies au fond du tube à choc, destinés à pouvoir analyser directement les suies, sur leur support de dépôt, sans aucune étape d'échantillonnage, a mis en évidence la variation opposée du rendement en suies et du signal absolu des ions mesurés par LDI-TOFMS en fonction de la température. Cette tendance indiquant que le maximum de rendement en suies correspond au minimum de signal des HAP a été obtenue pour tous les précurseurs que ce soit en pyrolyse ou à richesse 18. Si la nature du précurseur a un effet important sur les paramètres cinétiques mesurés, c'est surtout la température et la richesse du mélange étudié qui va influencer l'intensité du signal mesuré en LDI-TOFMS et la nature des composés détectés. En effet, il a été démontré que pour tous les précurseurs testés, le signal mesuré pour les HAP est inversement proportionnel au rendement en suies, et que les HAP contenant un cycle à 5 carbones sont favorisés en pyrolyse, et leur intensité relative diminue en présence d'oxygène dans le réacteur.

Les composés détectés sont en accord avec les structures prédites par la stabilité thermodynamique des HAP, validant ainsi le fait que la croissance des suies peut s'expliquer par le modèle HACA.

Une étude spécifique de la formation de suies à partir de précurseurs soufrés a mis en évidence la capacité de la technique à caractériser des HAP soufrés soit par la mesure de la masse exacte, soit dans certains cas, quand la résolution de l'analyseur est insuffisante, par l'analyse en mode PSD. Ce mode d'analyse des fragments formés en cours de vol permet l'élucidation structurale des HAP soufrés non alkylés par la perte de S (identification d'un ion  $[M-32]^+$ ) et CHS (identification d'un ion  $[M-45]^+$ ). Deux exemples de composés à  $m/z = 234$  ont été étudiés pour illustrer ces deux cas. Enfin, l'analyse des suies issues du gazole de synthèse a mis en évidence la formation d'HAP alkylés, et ce dans des proportions plus élevées que pour les autres précurseurs.

L'étude de *particules issues de motorisations diesel* de dernière génération, associées à des procédés de post-traitement a mis en évidence la sensibilité de la technique et sa capacité à fournir des informations pertinentes sur l'influence des paramètres de combustion (régime moteur, formulation du carburant).

Des essais ont été réalisés en suivant les normes européennes, qui imposent des vitesses du véhicule simulant les conditions de circulation urbaines (moteur froid, ou chaud) et extra-urbaines (moteur chaud). Les spectres obtenus sont alors dominés par les HAP alkylés. Compte tenu des résultats obtenus, pour les suies formées par onde de choc à partir d'un gazole de synthèse, ces composés peuvent être expliqués par une origine pyrogénique.

Les rapports de boîte de vitesse font que ces tests normalisés en cycles moyennent des conditions de combustion (régime moteur) et de catalyse (température des gaz d'échappement) variant peu d'une phase du test à l'autre. Bien que des différences marquées apparaissent sur la mesure des composés gazeux, les variations observées au niveau des composés adsorbés sur les particules sont de plus faible amplitude.

Des essais moteur ont alors été effectués en régime stabilisés afin de fixer les conditions de combustion et de catalyse. Des différences plus nettes ont été mises en évidence en comparant deux gazoles dont seuls les taux de soufre et de polyaromatiques étaient différents. L'influence du taux de soufre a été mise en évidence par la détection de composés inorganiques spécifiques. Alors que des HAP soufrés ont été détectés à la surface de suies formées par onde de choc à partir du thiophène, aucun HAP soufré n'a été mis en évidence lors des essais moteurs avec des gazoles soufrés (de 10 à 500 ppm de soufre), que ce soit par la mesure de la masse exacte ou en utilisant le mode PSD. Les HAP pouvant comporter des cycles à 5 atomes de carbone, observés dans le cas de suies formées par onde de choc, ne sont pas ou très peu observés dans le cas des particules de moteurs. Ces deux observations peuvent être attribuées à la nette différence de richesse entre les deux types d'échantillons. Comme on l'a vu dans le chapitre V, les HAP contenant des cycles à 5 atomes de carbone sont plus sensibles à la présence d'oxygène dans le tube à choc. Cette variation a été observée pour les suies formées en tube à choc entre la pyrolyse (richesse infinie) et la richesse 18. Dans le cas des particules de moteurs, la richesse globale du mélange au moment de l'explosion est inférieure à 1 (large excès d'air). Les conditions de combustion dans le moteur sont donc très oxydantes. Ceci peut expliquer l'absence de cette famille d'HAP dans le cas des particules de moteur diesel. La richesse du mélange peut également influencer la détection d'HAP soufrés. La majorité du soufre introduit dans le moteur dans ces conditions oxydantes sera alors oxydé en SO<sub>2</sub> soit dans le cylindre, soit après passage sur le catalyseur.

Dans le cas des suies issues du thiophène, où le pourcentage massique de soufre dans le carburant est de 38 % en masse (1 atome de soufre par molécule de thiophène, soit  $32/84 = 0,38$ ), les HAP soufrés sont minoritaires. Par comparaison, dans le cas des particules de moteurs analysées au cours de cette étude en utilisant un gazole « soufré », le taux de soufre est beaucoup plus faible, compris entre 10 et 500 ppm. Ceci peut expliquer pourquoi aucun HAP soufré n'a pu être détecté. Des tests de validation du spectromètre de masse du CReG devraient prochainement fournir une estimation du bilan matière sur le soufre consommé lors d'un essai, en évaluant par spectrométrie de masse la part du soufre émise sous forme de SO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SH, COS et H<sub>2</sub>S, ainsi que la part du soufre de la phase particulaire.

Cette technique analytique est un outil qui permet d'expliquer certains mécanismes de formation des particules, d'apporter une information structurale et semi-quantitative avec une sensibilité largement supérieure aux techniques classiques, et ceci sans étape d'échantillonnage.

## **Perspectives**

Certaines améliorations instrumentales et méthodologiques de la technique d'analyse peuvent être envisagées.

- D'une part, des études plus approfondies devraient permettre d'obtenir une mesure semi quantitative plus fiable. Une étude statistique de l'influence de différents paramètres sur le coefficient de réponse relatif de deux espèces comme l'influence du support carboné, les phénomènes de compétition à l'ionisation serviront à affiner les résultats. L'homogénéité et le contrôle fin de la quantité d'étalon interne déposée pourront également être approfondis.

- D'autre part, en ce qui concerne l'étude structurale par PSD, deux types d'amélioration sont possibles. L'une consisterait à modifier la séquence de tensions du reflectron afin d'obtenir une meilleure précision en masse sur les fragments. Une séquence de découpage des tensions du reflectron plus adaptée fournirait une mesure plus précise de la masse des fragments, dans la gamme de masse considérée ( $m/z < 400$ ).

Une autre amélioration possible consisterait à augmenter l'intensité des ions fragments soit en activant la fragmentation par un surcroît d'énergie photonique en associant le PSD à la L2MS, soit en activant la fragmentation par collision en introduisant un gaz de CID (Argon ou azote) dans la partie source de l'appareil.

Pour ce faire, une optimisation encore plus poussée des paramètres de L2MS est nécessaire. La L2MS avec une longueur d'onde adaptée à un HAP en particulier (en utilisant un laser de post-ionisation accordable) pourrait indiquer la contribution de chacun dans un mélange d'isomères présents sur des particules.

L'utilisation d'un étalon sélénié, et l'optimisation des paramètres de dopage par spray pourront permettre d'affiner les estimations quantitatives, dont les premiers résultats ont été encourageants.

Enfin, ce type d'études pourra être transposé au spectromètre de masse FT-ICRMS à très haute résolution (IonSpec Explorer FTMS), en mettant en place le couplage d'un laser à courte longueur d'onde. La mesure de la masse d'un ion atteint une précision en masse de l'ordre de 0,5 ppm et une résolution en masse de  $10^6$  à  $m/z = 250$ .

En ce qui concerne les analyses réalisées sur les *suies formées par onde de choc*, l'étude de la phase gazeuse par GC/MS qui en cours de développement au LCSR devrait ouvrir de nouvelles perspectives d'études sur la compréhension des mécanismes de formation des suies. L'évaluation de bilan matière pourront être réalisés afin de déterminer, par exemple, la répartition du soufre entre la phase gazeuse ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CH_3SH...$ ) et la phase adsorbée, ou le taux de précurseur imbrûlé. Il pourra également être envisagé de travailler à des richesses plus basses afin de se rapprocher encore plus des conditions de combustion d'un moteur. On peut alors imaginer d'étudier :

- des composés présentant différentes fonctions chimiques oxygénées (alcool, cétone, ester, acides), azotées ou soufrées,
- l'influence de la position de l'hétéroatome dans le précurseur (intra- ou extra-cycliques)
- le comportement d'HAP totalement ou partiellement deutérés

Ces différents précurseurs pourront être étudiés seuls et en mélange avec d'autres hydrocarbures, notamment après dilution à différentes teneurs dans un gazole Fischer-Tropsch.

Dans le cas des *essais moteurs*, des tests réalisés avec un gazole Fischer-Tropsch pourront servir d'essais de référence. En y ajoutant les différents composés cités comme précurseurs à étudier par tube à choc, il sera alors possible d'étudier leur comportement dans les conditions de combustion d'un moteur, en cycles ou à régime fixes.

En incluant des prélèvements de particules avec et sans ensemble catalyseur/FAP, ces études pourront être poursuivies afin d'étudier l'effet de certains additifs. Il sera par exemple possible d'examiner plus en détail l'effet :

- de la formulation du carburant (taux de soufre, d'aromatiques alkylé ou non, d'esters méthyliques d'origine agricole...)
- du lubrifiant
- des paramètres du véhicule (cylindrée, taux d'EGR, technologie d'injection...)
- de l'efficacité et du vieillissement du dispositif de post-traitement.



# **Annexes**



## Annexe I. Les Lasers

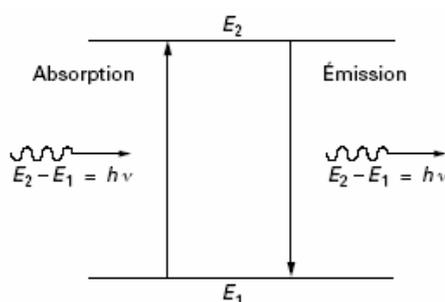
Laser est l'acronyme anglais de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (qui signifie en français : amplification de la lumière par émission stimulée de radiations). Il est le descendant du maser, acronyme de Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Le phénomène d'émission stimulée a été décrit, en 1917, par Einstein.

### Principe

La description du fonctionnement d'un laser passe par la compréhension des phénomènes d'absorption et d'émission, constituant la base de la théorie de l'interaction lumière-matière<sup>133</sup>. Le modèle le plus adapté est issu des hypothèses de Niels Bohr (1913) sur les états d'énergie stables et discrets des atomes, concrétisés par des niveaux quantifiés, le passage de l'un à l'autre correspondant à une transition.

- **Modèle idéalisé de l'absorption et de l'émission**

Dans le modèle idéalisé, chaque niveau est parfaitement défini, la représentation graphique traditionnelle étant celle de la figure A1 pour le cas simplifié d'un couple de niveaux.



**Figure A1 : Modèle idéalisé des transitions entre deux niveaux d'énergie d'un atome : absorption ou émission d'un photon d'énergie  $h\nu$**

Par ailleurs, une transition peut se produire soit par absorption de photons d'énergie  $E=h\nu$  (l'atome passe alors à un état d'énergie excité), soit par émission de lumière de même

---

<sup>133</sup> Jean-Pierre PRENEL, *Physique du laser*, Techniques de l'Ingénieur, AF 3 270

fréquence, s'il est excité (il retrouve alors son état d'origine). Ce modèle est en accord avec la quantification de l'énergie et la dualité onde-corpuscule si l'on suppose que le photon absorbé ou émis, correspondant à une onde de fréquence  $\nu$ , présente une énergie égale à la différence entre les deux niveaux  $E_1$  et  $E_2$ .

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

- ***Équilibre thermodynamique d'une population d'atomes***

Selon la loi statistique de Boltzmann, la répartition naturelle d'une population de  $N_2$  atomes excités (à l'énergie  $E_2$ ) cohabitant avec  $N_1$  atomes à l'état inférieur  $E_1$ , à la température thermodynamique  $T$  suit la relation :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$$

Si l'on recherche une émission au centre du spectre visible ( $\lambda \approx 500$  nm) à température ambiante ( $T = 300$  K donnant  $kT \approx 0,025$  eV), l'écart d'énergie doit être proche de 2,5 eV, d'où :

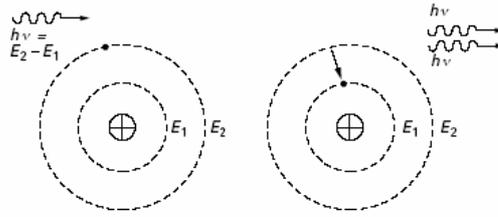
$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-100} = 10^{-40}$$

Les niveaux excités semblent donc désespérément vides.

- ***L'émission stimulée***

Pour sortir de cette impasse thermodynamique, Einstein proposa le mécanisme suivant : lorsqu'un atome à l'état excité  $E_2$  interagit avec un photon incident d'énergie  $h\nu$ , et si cette énergie correspond à une différence de niveau intrinsèque  $E_2 - E_1$  de valeur identique, l'atome retourne au niveau  $E_1$  en émettant un photon de même fréquence ; cette émission « déclenchée » par le photon incident constitue un exemple de transition provoquée à partir d'un état métastable vers un état stable : elle a donc été baptisée stimulée ou induite.

Pour compléter le modèle, Einstein a émis l'hypothèse que ce phénomène était instantané, donc que le photon induit était en phase avec le photon incident, et enfin, que sa direction était également celle du photon incident (Figure A2Figure).



**Figure A2 : Emission stimulée**

- ***L'inversion de population***

L'émission stimulée exige de peupler le niveau d'énergie supérieure, l'idéal étant de maintenir la condition  $N_2 > N_1$  afin de disposer d'une réserve permanente d'atomes excités susceptibles d'émettre : cette condition constitue une inversion de population puisqu'à l'équilibre thermodynamique « naturel » nous avons vérifié qu'à 300 K,  $N_2$  restait très inférieur à  $N_1$ . Tout processus artificiel permettant d'obtenir une inversion de population est appelé pompage.

Mis au point sur le plan théorique par l'équipe de A. Kastler en 1950, le pompage optique fut le premier à provoquer l'effet laser dans le rubis<sup>134</sup> ; il est toujours utilisé aujourd'hui : une lampe à décharge impulsionnelle puissante délivre un intense flash de lumière dans un large spectre (lumière blanche et ultraviolette).

Le plus souvent, le processus est répétitif avec une fréquence de quelques hertz à quelques dizaines de hertz, imposée par le fonctionnement de la lampe elle-même et par les phénomènes thermiques.

Il existe différents types de laser. On les classe en cinq familles, en fonction de la nature du milieu excité :

- Lasers cristallins (à solide)
- Lasers à colorants
- Lasers à gaz
- Lasers à semi-conducteurs - diodes laser
- Lasers à électrons libres (LEL)

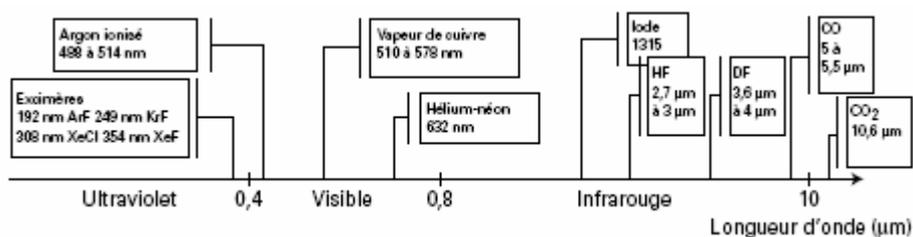
Nous nous limiterons ici à une rapide présentation des lasers utilisés au cours de cette étude, à savoir les lasers à gaz et solides.

<sup>134</sup> T. H. Maiman, Phys. Rev. Lett. 4, 1960, 11, 564-566

## Les lasers à gaz

Les lasers à gaz ont été découverts presque simultanément aux lasers à solide : dans l'infrarouge, le laser à CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) a été découvert par Patel<sup>135</sup>. Dans le visible, le laser à hélium-néon (He-Ne,  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) connut aussitôt un grand développement. L'excitation est obtenue par une décharge électrique haute tension dans un gaz basse pression (généralement un tube scellé dans le cas du laser He-Ne).

Les lasers à gaz couvrent une large gamme de longueur d'onde (Figure A3) :



**Figure A3 : longueurs d'ondes accessibles avec des lasers à gaz**

La longueur d'onde va de l'ultraviolet (lasers à excimères) à l'infrarouge moyen (lasers à CO<sub>2</sub>,  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) en passant par le visible. Contrairement aux lasers à solide, pratiquement tous pulsés, les lasers à gaz peuvent être, soit uniquement pulsés (excimères, azote), soit uniquement continus (hélium-néon), soit continus ou pulsés (CO<sub>2</sub>).

Le spectromètre de masse utilisé dans cette étude est équipé dans sa configuration d'origine d'un laser à azote ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ , VSL-337ND-S, Laser Science Inc., Boston, Massachusetts, USA). La durée d'impulsion est de 4 ns, à une énergie de 300  $\mu\text{J}$ . le laser peut travailler à des fréquences de répétition de 1 à 30 Hz.

## Les lasers solides<sup>136</sup>

Ces lasers utilisent des milieux solides tels que des cristaux ou des verres comme milieu d'émission des photons. Le cristal ou le verre n'est que la matrice et doit être dopé par un ion qui est le milieu laser. Le plus ancien est le laser à rubis (Maiman, 1960) dont l'émission provient de l'ion Cr<sup>4+</sup> (Chrome). D'autres ions sont très utilisés, notamment des

<sup>135</sup> C. K. N. Patel, Phys. Rev. 136, 5A, **1964**, 1187-1193

<sup>136</sup> Antoine HIRTH, *Lasers à solides, Techniques de l'Ingénieur*, AF 3 272

terres rares (Nd, Yb, Pr, Er, Tm...). La longueur d'onde d'émission du laser dépend essentiellement de l'ion dopant mais la matrice influe aussi. Ainsi le verre dopé au Néodyme n'émet pas à la même longueur d'onde (1053 nm) que le YAG dopé au Nd (1064 nm). Ils fonctionnent en continu ou de manière impulsionnelle (impulsions de quelques microsecondes à quelques femtosecondes). Ils sont capables d'émettre aussi bien dans le visible, le proche infrarouge et l'ultraviolet.

Le milieu amplificateur peut être un barreau dans le cas d'un laser Nd:YAG (donc dopé au Nd et la matrice est du YAG : un grenat d'aluminium et d'Yttrium), mais il peut aussi se présenter sous la forme d'une fibre dans le cas des lasers à fibre (donc dopé au Yb et la matrice est en silice). Le laser solide utilisé lors de cette étude, le Nd:YAG, est l'un des plus répandus et parmi les plus efficaces. Dans ce cristal d' $Y_3Al_5O_{12}$ , environ 1 % (en masse) d'ions yttrium sont remplacés par des ions néodyme. La transition la plus efficace entre les niveaux  $4F_{3/2}$  et  $4I_{11/2}$  donne une émission à 1064 nm.

Il existe de nombreuses autres matrices (cristaux ou verres) qui dopés au néodyme donnent lieu à des émissions laser : YLF ( $YLiF_4$ ),  $YVO_4$ , GGG ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ), GSGG ( $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ )... comme cristaux et des verres au phosphate.

Par ailleurs dans le même matériau YAG, d'autres dopants comme le thulium, l'erbium, l'holmium permettent d'obtenir des longueurs d'onde intéressantes :

Tm:Ho:YAG à 2,08  $\mu$ m

Er:YAG à 2,94  $\mu$ m

Le laser Nd:YAG est le laser le plus utilisé lors de cette étude. Il s'agit d'un laser Continuum Minilite I (Santa Clara, USA). C'est un laser compact capable de fournir une énergie de 28 mJ à 1064 nm. A partir de cette longueur d'onde d'émission, on peut générer des longueurs d'ondes harmoniques en utilisant des cristaux doubleurs, tripleurs ou quadrupleurs de fréquences. La longueur d'onde utilisée (266 nm) est ainsi obtenue en quadruplant la fréquence de l'émission à 1064 nm. On peut aussi atteindre les longueurs d'onde de 532 nm (fréquence doublée), 355 nm (fréquence triplée) et, avec certains lasers Nd:YAG assez puissants, la 5<sup>ème</sup> harmonique à 213 nm. A 266 nm, l'énergie de sortie du laser est de 2 mJ, avec une durée d'impulsion de 4 ns. La divergence du faisceau est annoncée à moins de 3 mrad.



# **PUBLICATIONS**



## Publications

- Gilles Frache, Gabriel Krier, Lionel Vernex-Loiset, Jean-François Muller, Pascal Manuelli, **Post Source Decay of alkylated and functionalized Polycyclic Aromatic Compounds**, *en cours de validation par la propriété industrielle de Total*
- Olivier Mathieu, Gilles Frache, Nabiha Djebaïli-Chaumeix, Claude-Etienne Paillard, Gabriel Krier, Jean-François Muller, Françoise Douce, and Pascal Manuelli **Characterization of adsorbed species on soot formed behind reflected shock waves**, *31st International Symposium on Combustion*
- Paul Hannewald, Gilles Frache, Benoit Maunit, Jean-François Muller, **Structural elucidation of two tubulin-binding compounds by MALDI-MS**, *en cours de soumission à Analytical Chemistry*
- Christophe Pagnout, Gilles Frache, Pascal Poupin, Benoît Maunit, Jean-François Muller, Jean-François Féraud, **Isolation and Characterization of a Gene Cluster Involved in PAHs Degradation in Mycobacterium sp. Strain SNP11: Expression in Mycobacterium smegmatis mc<sup>2</sup>155**



# **RESUME**



**DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX ET METHODOLOGIQUES APPLIQUES A L'ETUDE DE  
PARTICULES ISSUES DE MOTEURS DIESEL DE DERNIERE GENERATION  
PAR DESORPTION/IONISATION LASER COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE**

Le durcissement des normes européennes sur les émissions de véhicules diesel conjugué à l'amélioration des technologies moteur et des fluides pétroliers (carburants, lubrifiants) ont conduit à une diminution considérable de la pollution automobile. La méthode de référence pour l'analyse des particules émises, qui consiste à extraire les composés adsorbés avant de les analyser par GC/MS, atteint ses limites dans le cas d'échantillons issus de motorisations modernes (injection directe haute pression), couplées à des technologies de post-traitement comme le recyclage des gaz d'échappement ou le Filtre à Particule (FAP). Le but de cette étude a été de mettre au point une technique d'analyse de très haute sensibilité permettant la caractérisation la plus fine possible de ces particules. La désorption/ionisation laser a été utilisée pour désorber et ioniser les composés présents à la surface des échantillons sans aucune autre étape d'échantillonnage. Les ions ainsi formés sont alors analysés par spectrométrie de masse à temps de vol. L'ionisation directe d'HAP par des processus biphotoniques est très efficace à courte longueur d'onde. Un laser Nd:YAG (266 nm,  $E = 4,6$  eV/photon) a donc été ajouté à un instrument commercial (Bruker MALDI-TOFMS équipé d'un laser à azote, 337 nm,  $E = 3,5$  eV/photon) afin d'atteindre le seuil d'ionisation des HAP par ce processus biphotonique ( $E_{\text{HAP}} > 7,5$  eV). L'étude structurale des ions formés par la mesure des fragmentations en cours de vol (Post-Source Decay) a été adaptée à l'analyse de dérivés d'HAP. Enfin, la séparation des processus de désorption et d'ionisation par l'utilisation synchronisée de deux lasers (L2MS) a été étudiée. Ces développements instrumentaux ont alors été appliqués à deux types d'échantillons. D'une part, des suies formées par onde de choc ont servi d'échantillons modèles permettant la compréhension des mécanismes de croissance des suies à partir de différents hydrocarbures, dans des conditions de pression et de températures proches de celles rencontrées dans un moteur. L'influence de la température et de la richesse sur la cinétique de formation des suies, sur leur structure et leur composition chimique a été étudiée. D'autre part, des particules issues de véhicules de dernière génération prélevées dans des conditions normalisées ont été analysées. L'influence des conditions de circulation, du régime moteur, de la composition du carburant a été discutée.

Cette étude résulte d'une collaboration mise en place entre le groupe Total (Direction Recherche, Centre de Recherche de Gonfreville, Essais Moteurs), le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie laser de Metz, et le Laboratoire de Combustion et des Systèmes Réactifs d'Orléans (Formation et études cinétiques des suies par ondes de choc).

Mots-clés : particules diesel, suies formées par onde de choc, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), désorption/ionisation laser, spectrométrie de masse à temps de vol.