



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

Laboratoire de Chimie et de Physique des Milieux Complexes

Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser

Spectrométrie de masse et Contaminants

Environnementaux

La pollution gazeuse et particulaire

Frédéric Aubriet, Olivier Delhomme, Vincent Carré

Frederic.aubriet@univ-lorraine.fr

Qu'est ce qu'une pollution ?

L'introduction par l'homme, directement ou indirectement de substances ou d'énergies dans l'environnement qui ont des effets délétères sur la santé humaine, sur les ressources naturelles et qui interfèrent sur l'environnement



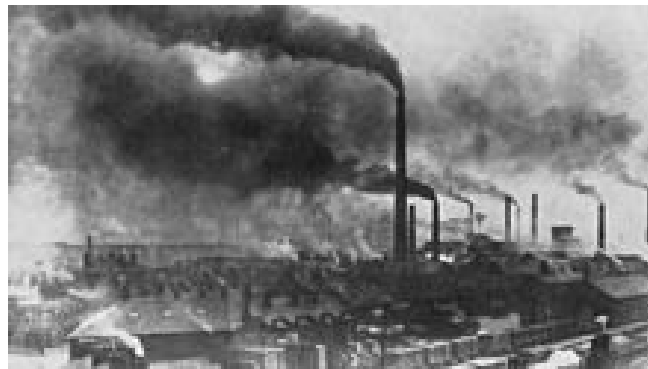
Eau



Sol

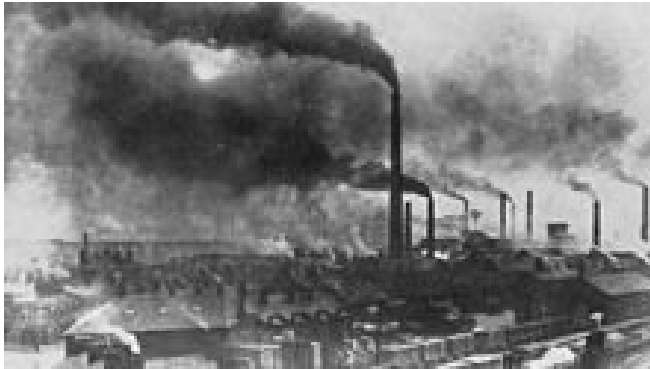


Air



Pollution de l'air – Les sources

Industrie

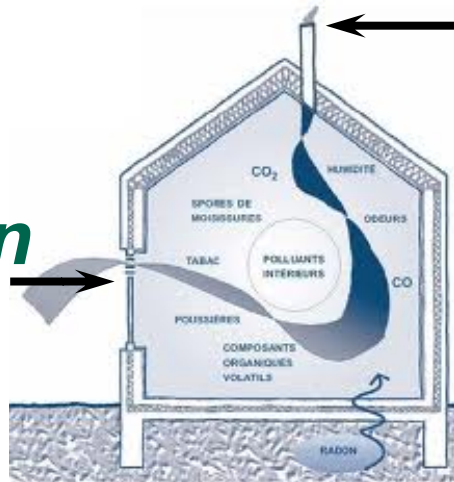


Transport

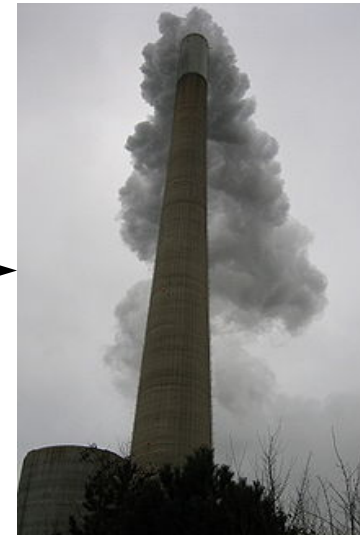


Pollution outdoor

Pollution indoor



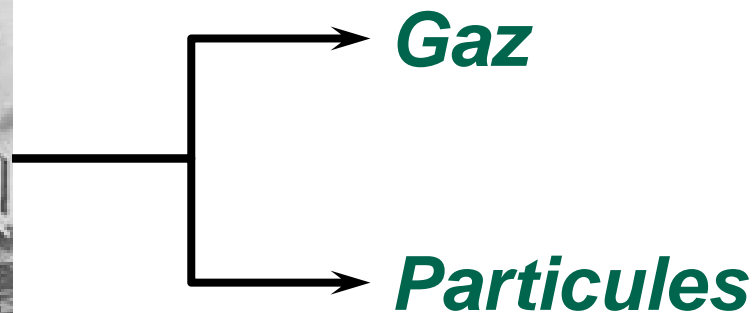
Chauffage résidentiel



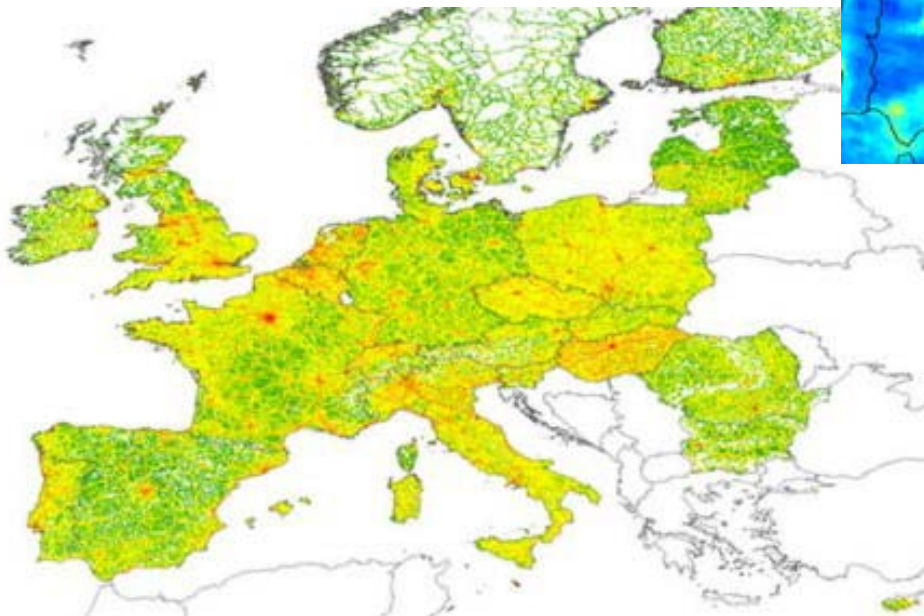
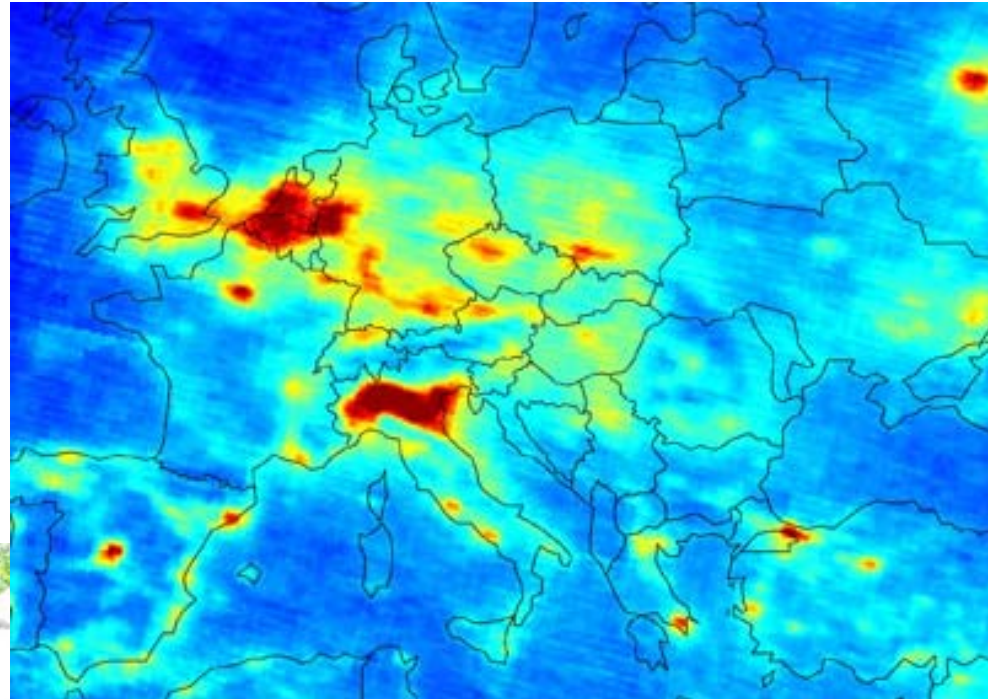
Energie

Composition complexe :

- Espèces organiques (volatils, semi-volatils, non volatils);
- Espèces inorganiques (gaz : NO_x , particules variées);
- Espèces organométalliques (organo Hg, organo Sn, ...);
- Pollen, végétaux,...



Oxyde d'azote NO₂
Source
European Space Agency



Particules en suspension
Source
Agence Européenne pour l'Environnement

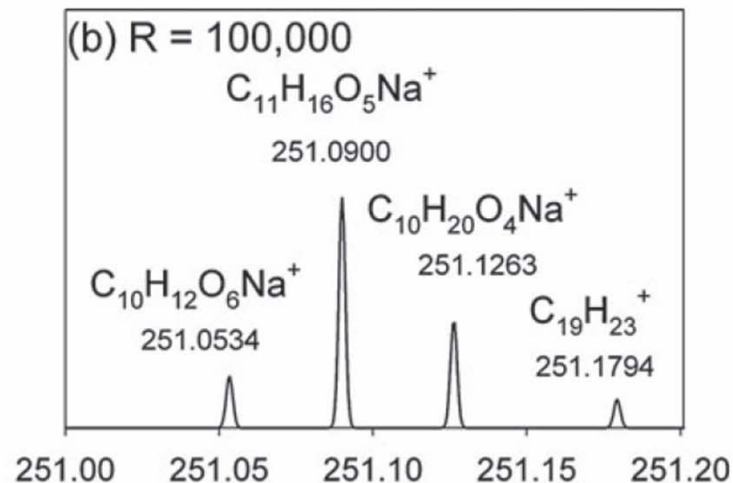
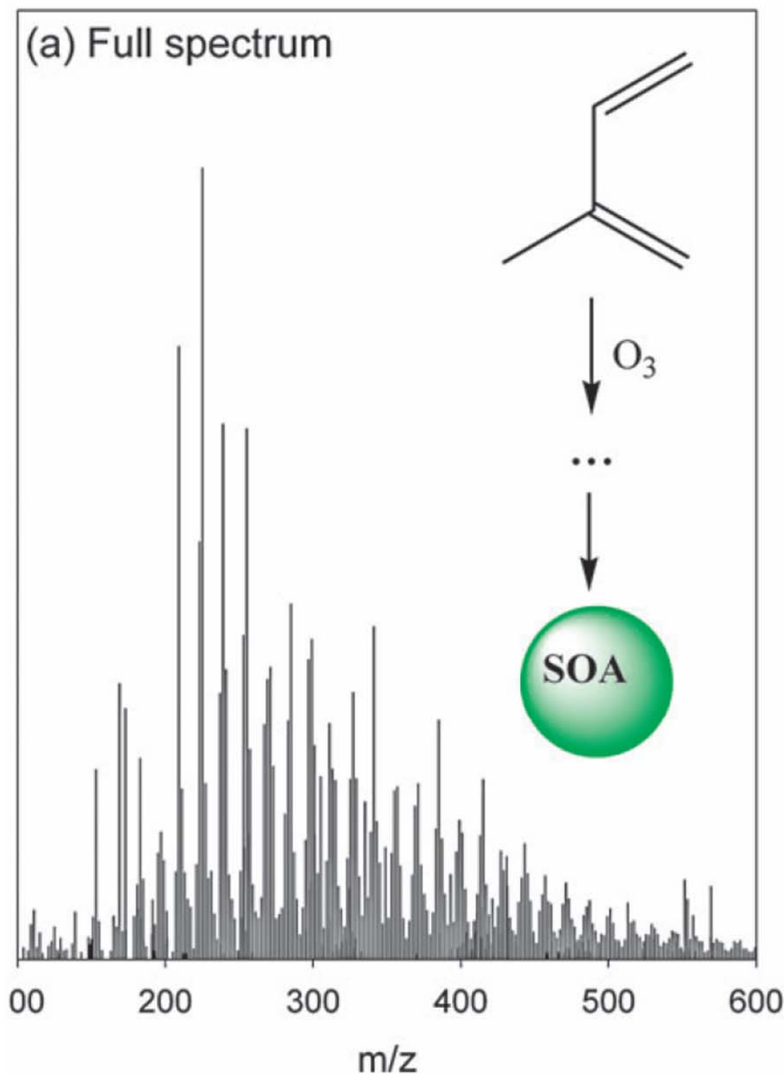
Pollution atmosphère : un milieu dynamique

Il existe deux types de pollutions :

- La **pollution primaire** correspond aux espèces anthropiques (issues des activités humaines) **directement issues des sources**
SO₂, NO, hydrocarbures, HAP, ...
- La **pollution secondaire** correspond aux composés formés par **transformation des polluants primaires** au sein de l'atmosphère, en milieu aqueux ou dans les sols
H₂SO₄, NO₂, O₃, HNO₃, Aldéhydes, dérivés de HAP (oxygénés, nitrés, aminés, ...), etc...

Mélange de polluants = mélange dynamique
Evolution en fonction des conditions climatiques, d'ensoleillement, de température, O₃, ...

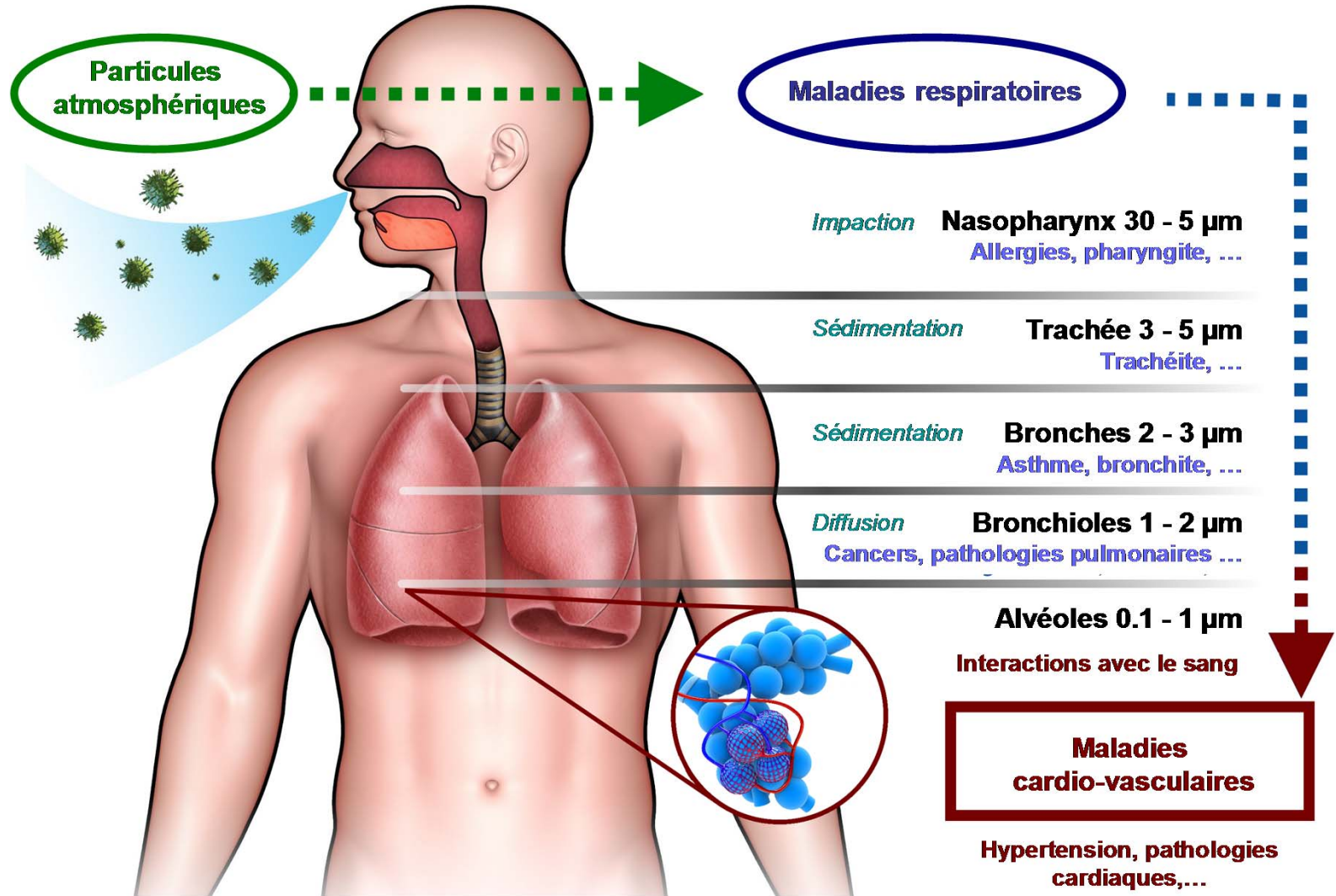
Le cas des aérosols organiques secondaires de l'isoprène



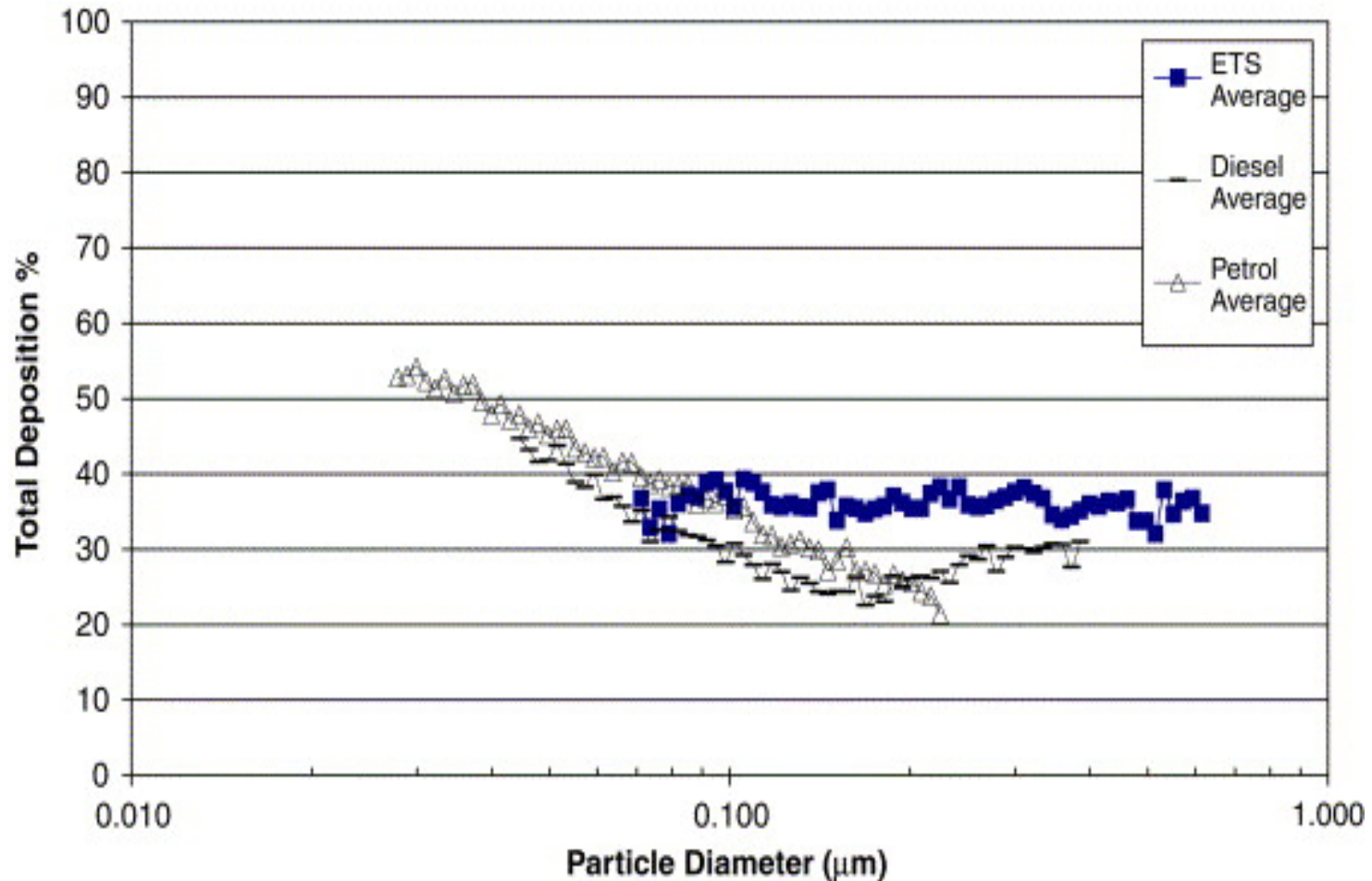
Analyse ESI – Orbitrap MS



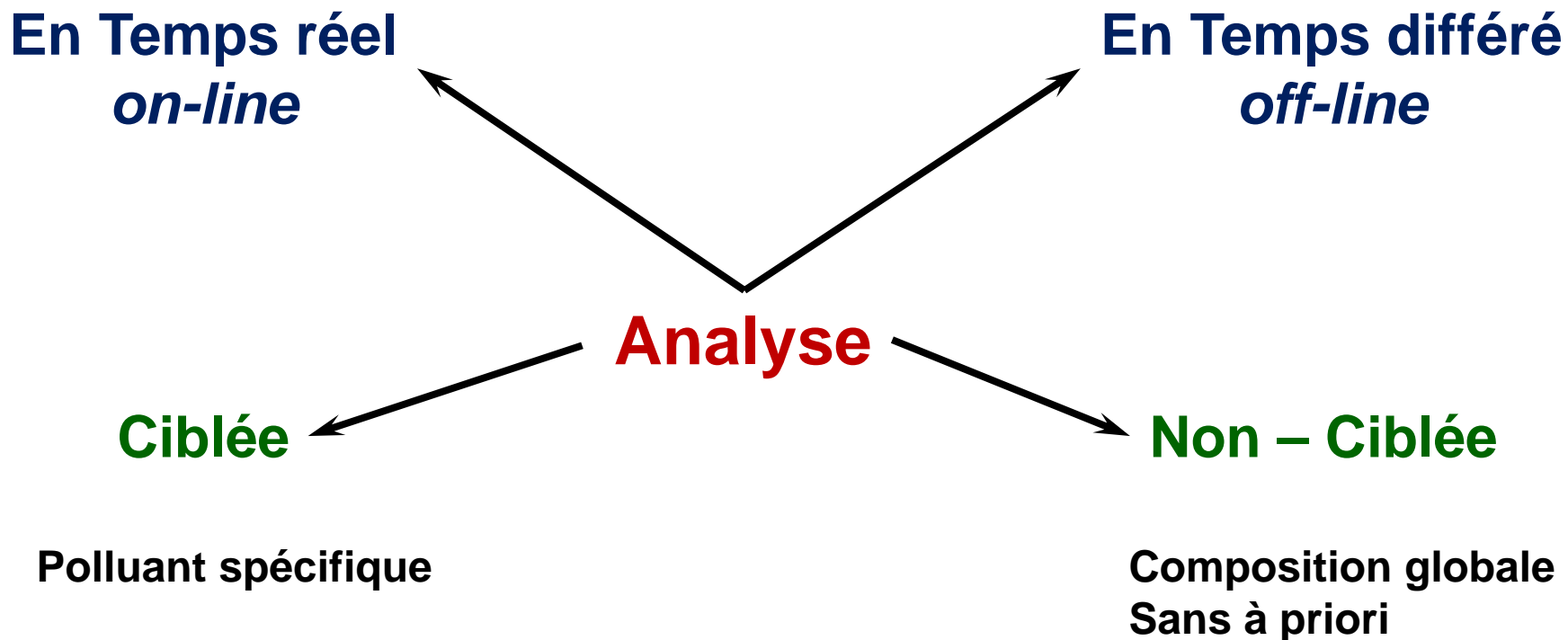
Risques associés à la pollution particulaire



Déposition dans le système respiratoire des PM



Plusieurs démarches possibles



Méthodologie d'analyse des polluants

Paramètre critique
Dépend des informations
recherchées

Prélèvement

Représentatif

Pas d'altérations des
composés présents

Stockage éventuel

Traitements éventuels

Analyse

Dépouillement et analyse des résultats

Rendu de l'information

Analyse on-line et off-line et prélèvement

Un échantillon d'air est prélevé en un point donné (*tête de prélèvement*)

Il est ensuite stocké temporairement ou non avant de subir une procédure d'analyse. Il existe deux protocoles:

- Prélèvement et analyse immédiate sur site : **Analyse on-line**
- Prélèvement sur site puis analyse au laboratoire : **Analyse off-line**

Généralement:

Analyse directe : pics de pollution

Analyse différée : exposition chronique, analyse exhaustive

Méthodes de prélèvement

Méthodes off-line

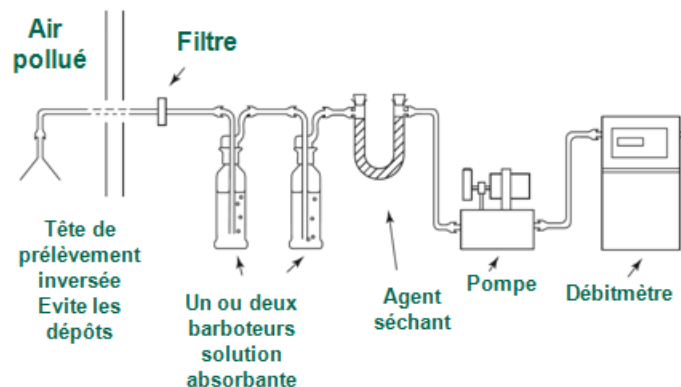
Piégeage passif :

- Les composés sont collectés selon différents principes :
 - Adsorption (polymère, charbon actif, TENAX...)
 - Chimisorption pour les composés réactifs sur des matériaux imprégnés (filtres, adsorbants,...)

Piégeage actif :

Piégeage par barbotage dans une solution :

- L'échantillon d'air barbote dans une solution contenant un réactif permettant le piégeage du polluant étudié.



Filtre absorbant ou imprégné :

- Alternative au barbotage : collecte sur un support sec (polymère, silice,...) imprégné par un réactif adéquat (composés volatils et particules)
- Pour les particules filtres Teflon, Quartz,...

Analyse ciblée et spectrométrie de masse

Analyse *on-line*

- Méthode d'ionisation spécifique (ionisation résonante);
- Informations quantitative *généralement*

Analyse *off-line*

- Nombreuses étapes de préparation :
 - Extraction;
 - Séparation sur colonne;
 - Préconcentration;
 - Dérivation
- Analyse par GC ou LC couplées à MS ou MS/MS,
- De manière alternative mis en place de méthodologie spécifiques,
- Informations quantitatives.

Analyse non ciblée et spectrométrie de masse

Analyse on-line

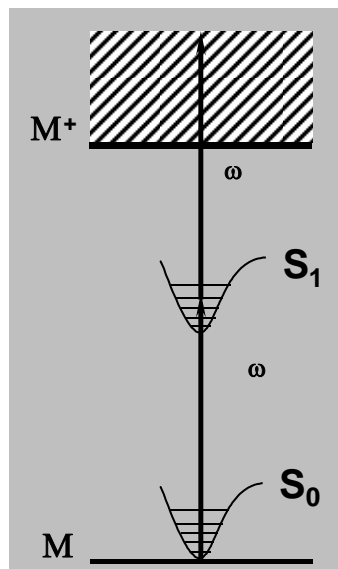
- Méthode d'ionisation non spécifique;
- Informations qualitatives

Analyse off-line

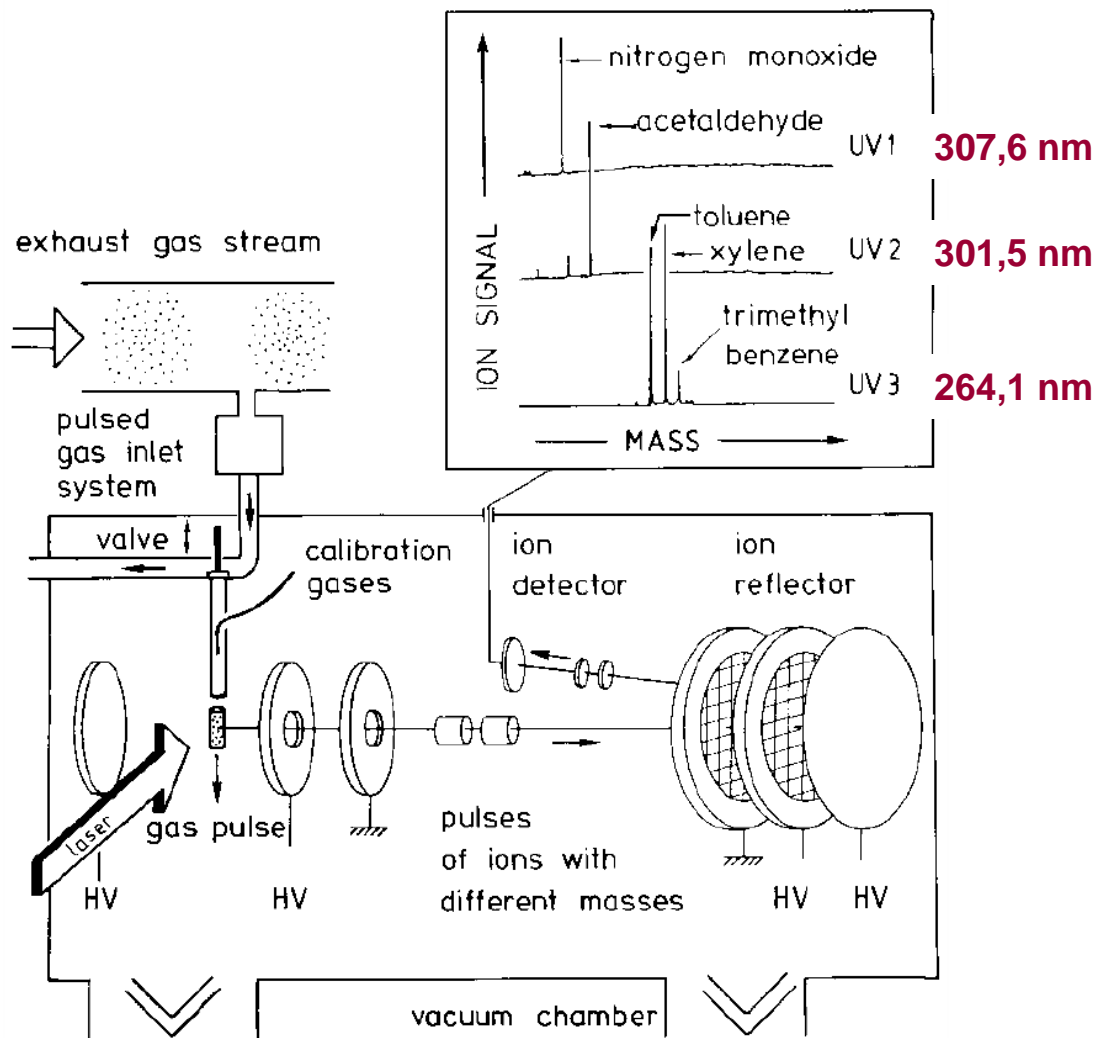
- Peu ou pas d'étape de préparation,
- Principalement pour l'étude de la matière particulaire,
- Emploi de méthodes sensibles de désorption/ionisation ou de désorption puis d'ionisation,
- Spectromètre de masse le plus généralement à haute voire très haute résolution,
- Informations qualitatives,
- Traitement important des données.

Spectrométrie de masse et analyse des contaminants gazeux

Analyse en temps réel de gaz d'échappement par REMPI – ToFMS



Ionisation REMPI



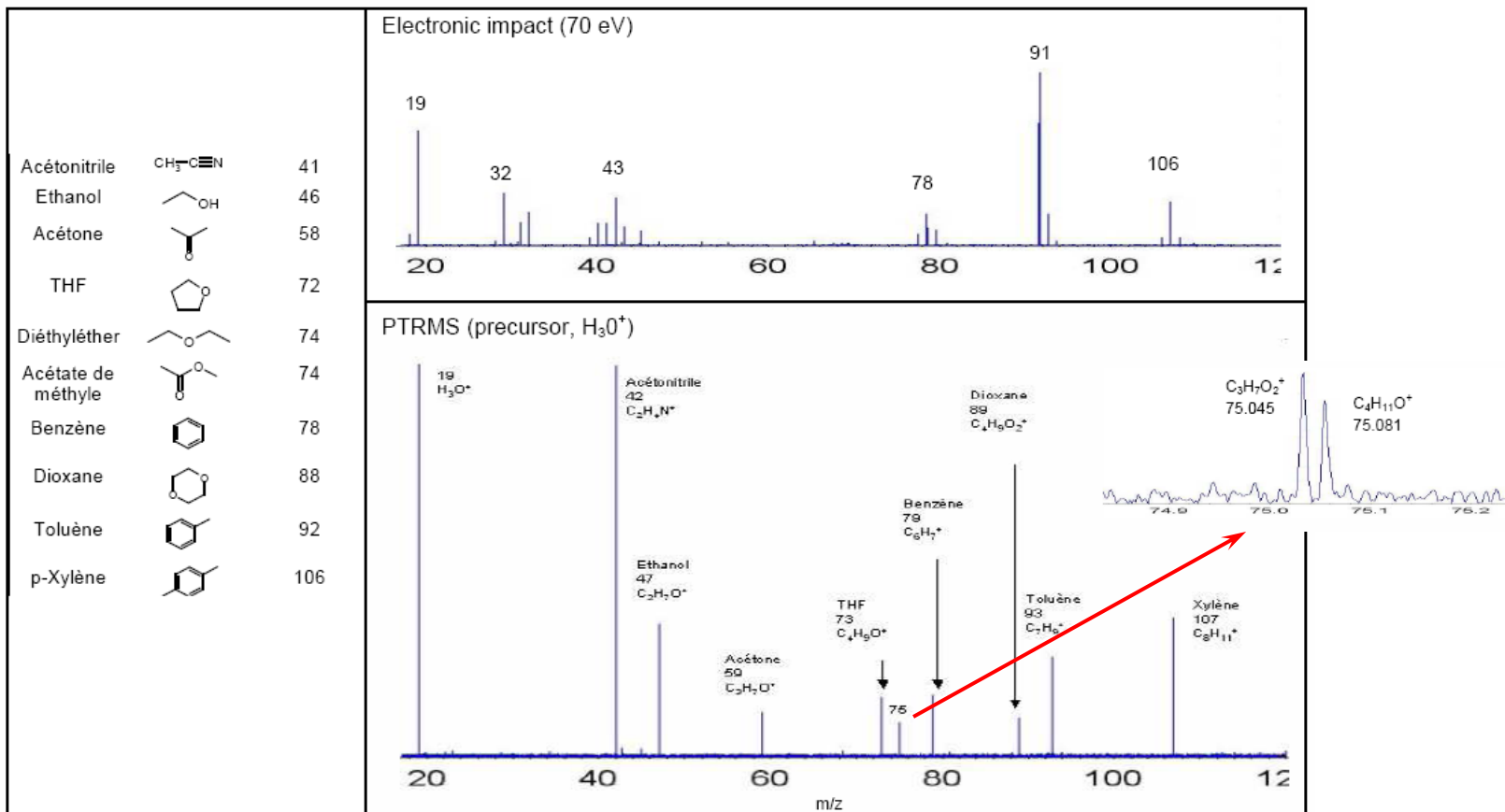
Instrument BTrap₁₀₀

- Un instrument FTICRMS à aimant permanent;
- Ionisation IE ou par transfert de proton (PTR)
- Un dispositif de vannes pulsées assurant le prélèvement de l'air à analyser

Dispositif adapté à l'analyse des composés organiques volatils (COV) en analyse directe

Transportable, il peut permettre l'analyse d'atmosphères intérieures dans différents lieux

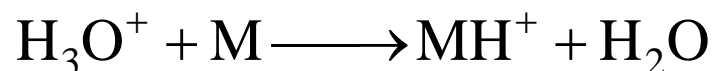
Avantages de la technique PTR



Méthode d'ionisation douce, peu ou pas de fragments

Les constituents majoritaires de l'air ne sont pas ionisés

Possibilité de réaliser une analyse quantitative sans calibration:



k_M constante de réaction

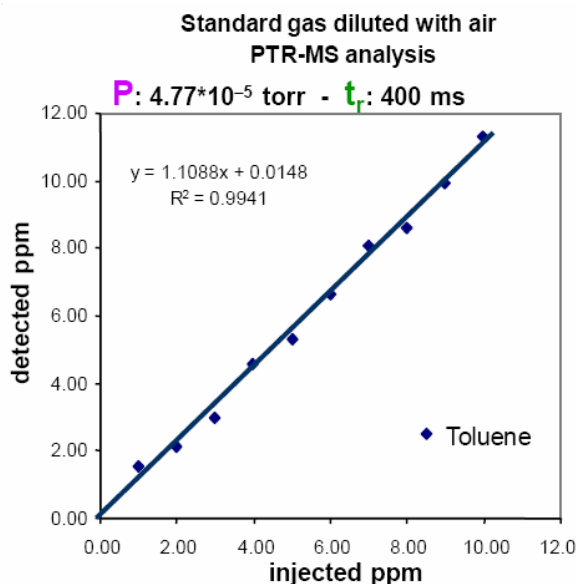
$$[\text{M}] = \frac{-\ln\left(\frac{(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{MH}^+)}\right)}{k_M \times t_r \times \left[1 - \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{MH}^+)}\right]}$$

Abondance relative

Temps de réaction

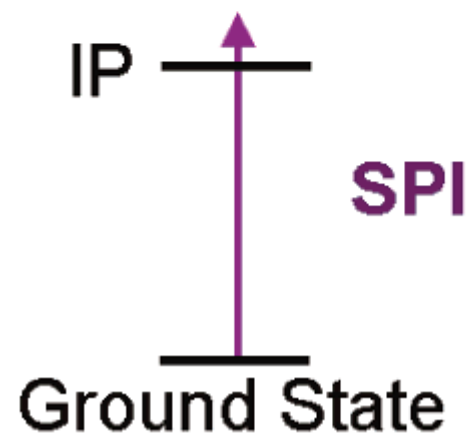
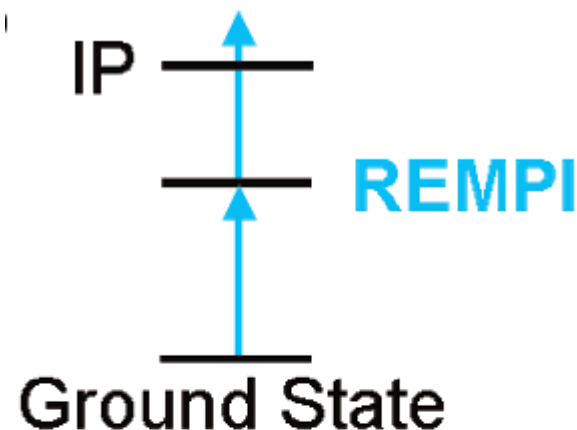
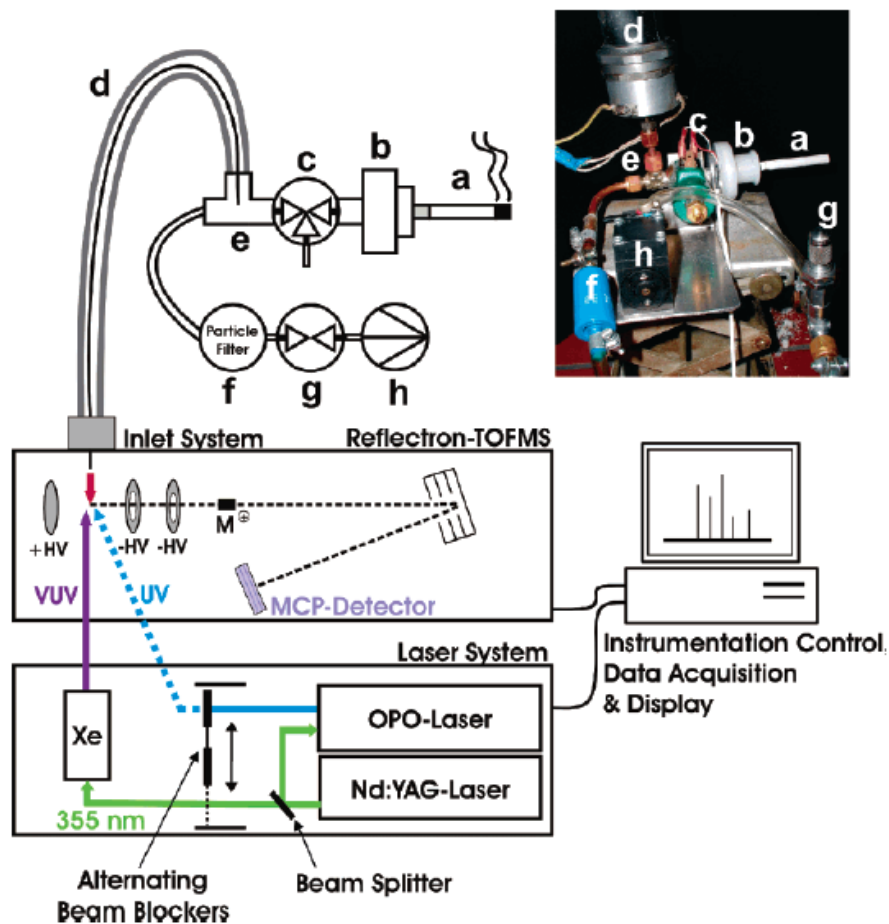
$$X_M (\text{ppm}) = \frac{10^6 [\text{M}]}{P(\text{torr}) \times 3.21 \times 10^{16}}$$

Domaine de linéarité compris entre le ppm et 100%

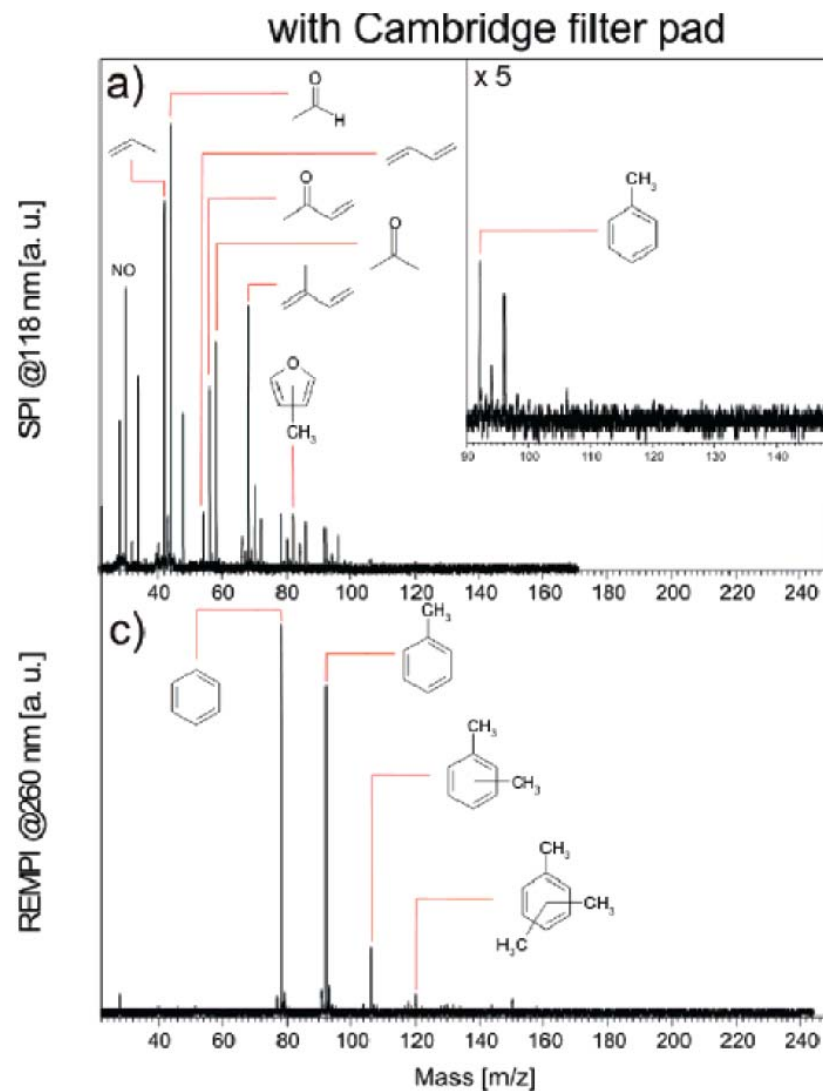


C. Dehon, E. Gauzère, J. Vaussier, M. Héninger, A. Tchaplá, J. Bleton, H. Mestdagh
Int. J. Mass Spectrom. (2008) 272: 29-37

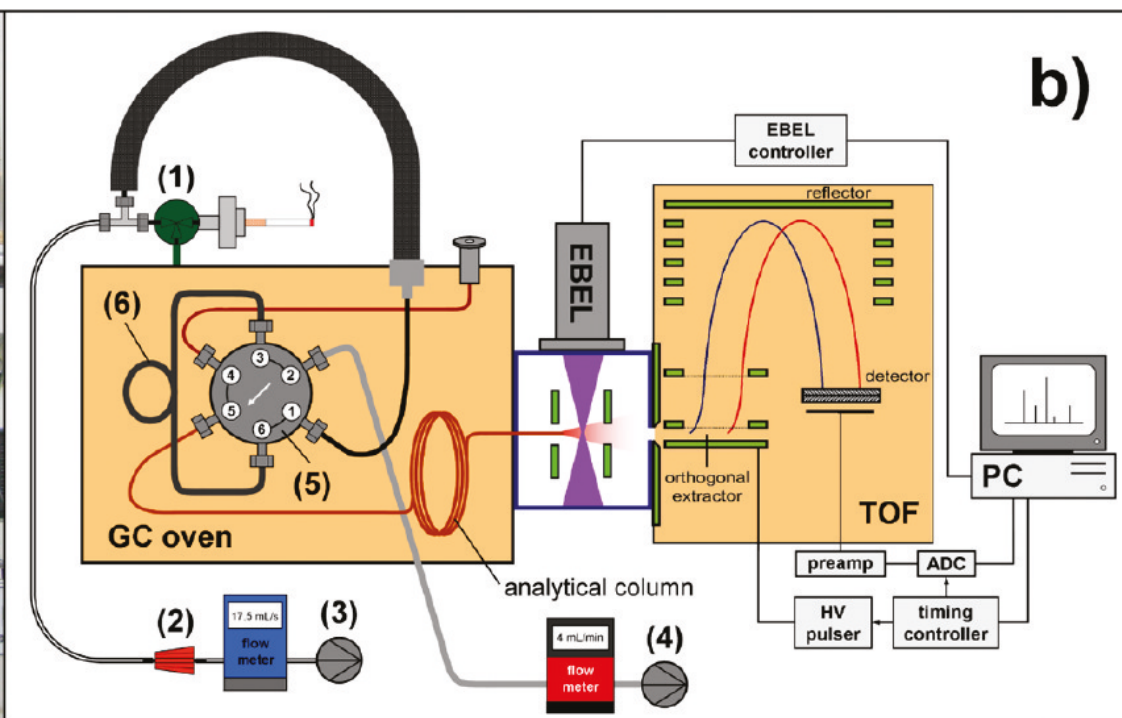
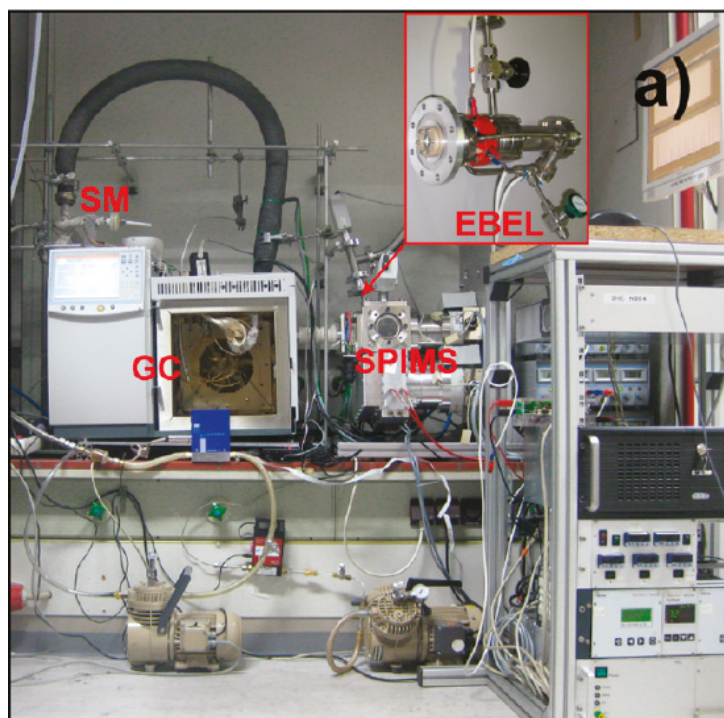
Analyse on-line REMPI et SPI de fumée de cigarette



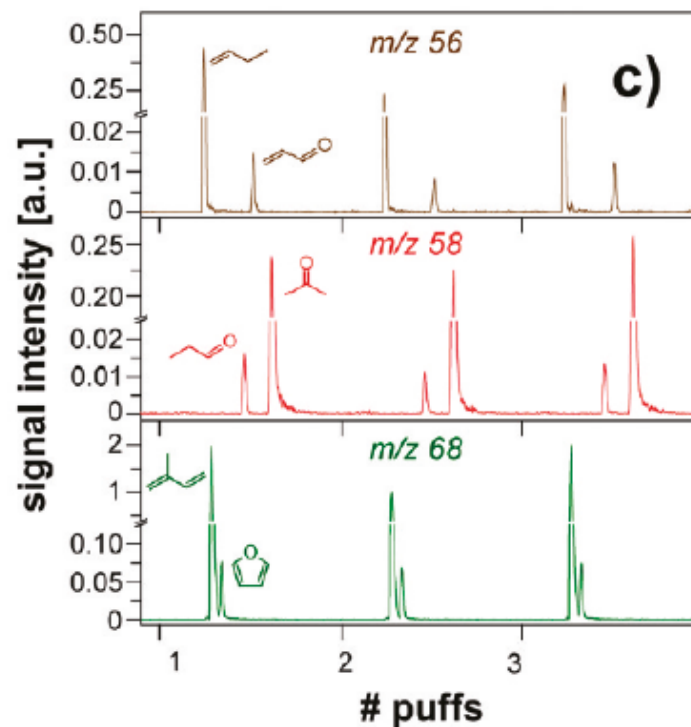
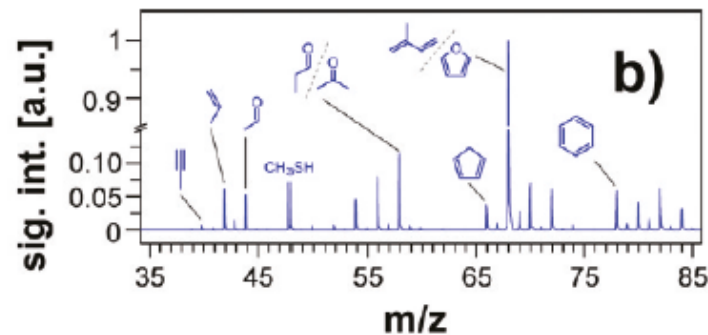
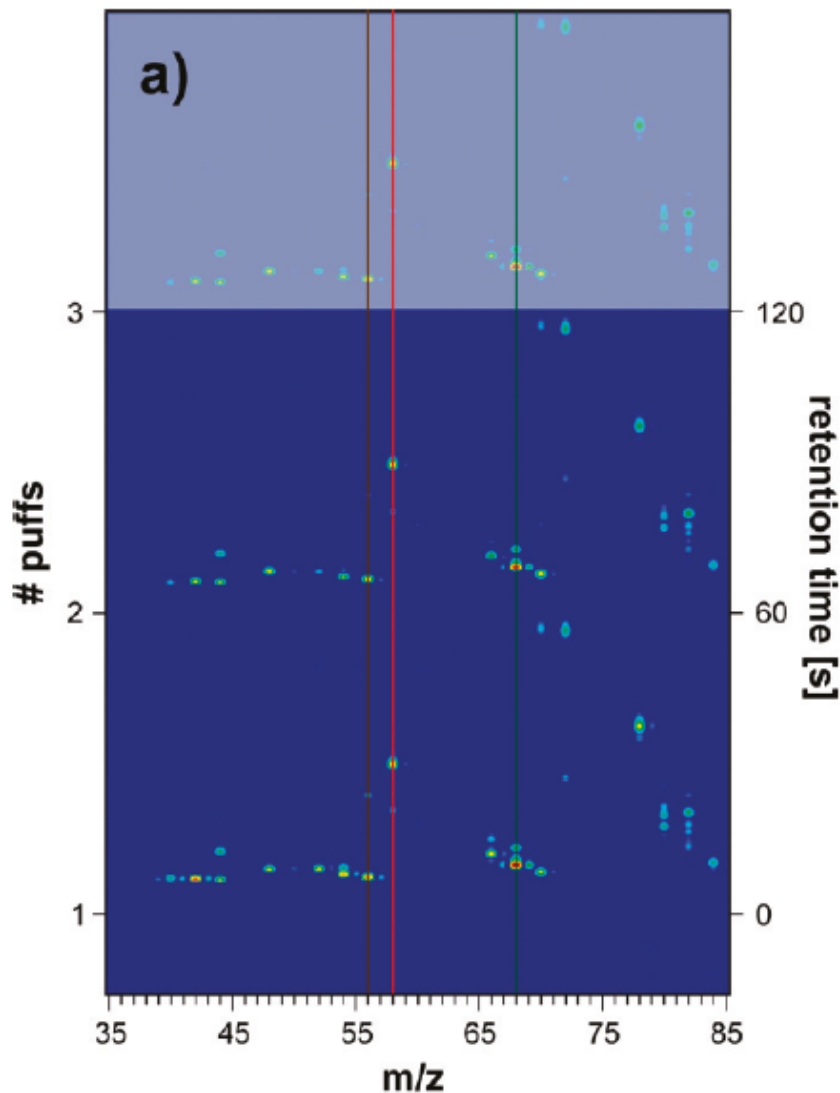
Comparaison REMPI - SPI

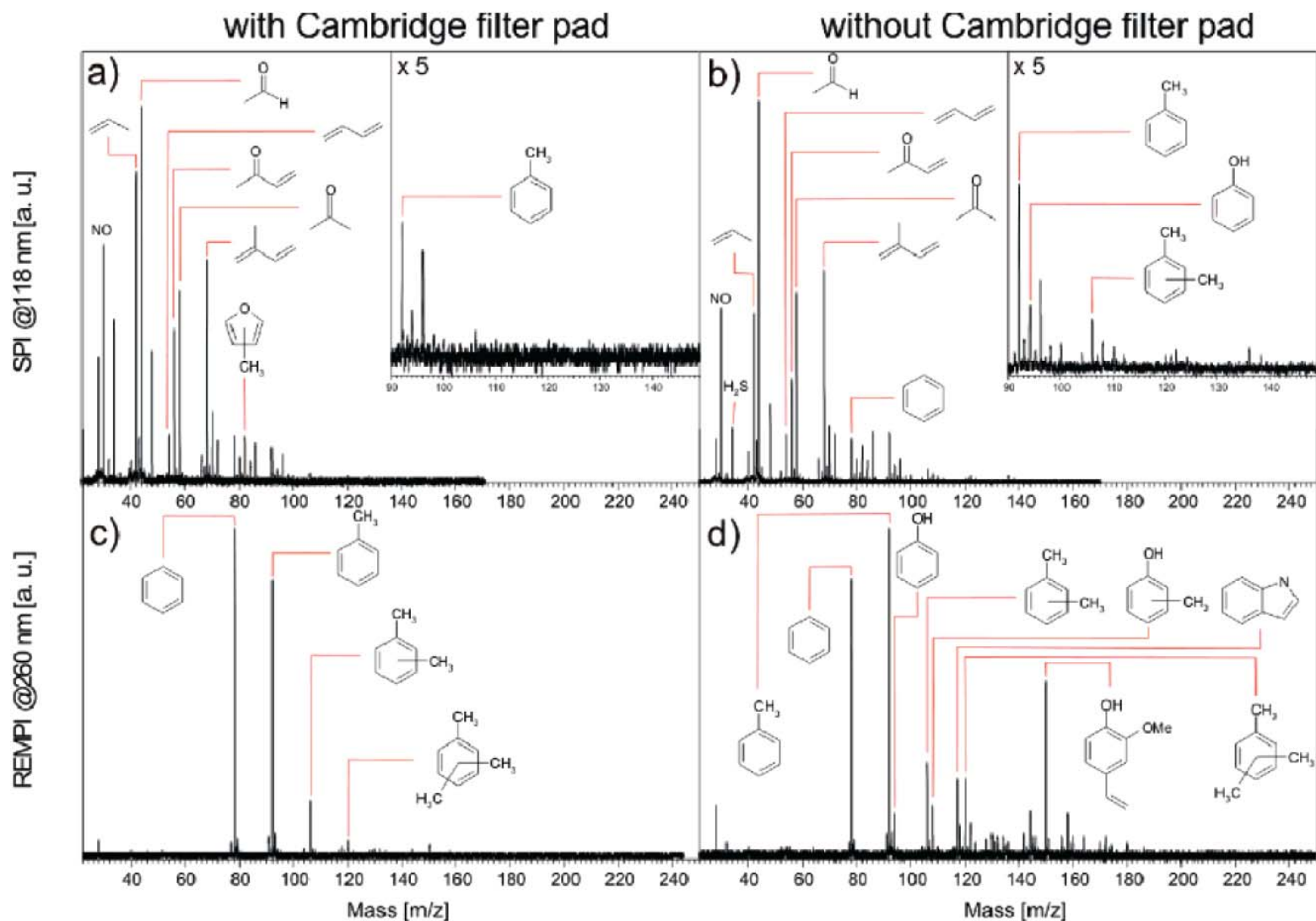


Analyse on line des COVs par GC/SPI – ToFMS



Analyse on line des COVs par GC/SPI – ToFMS





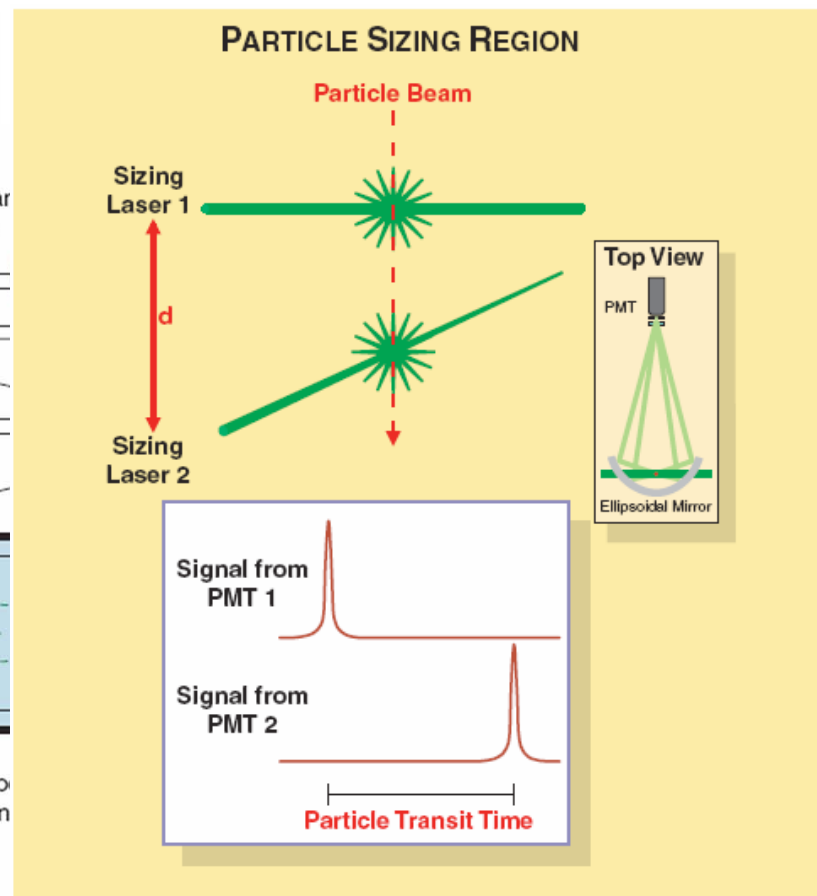
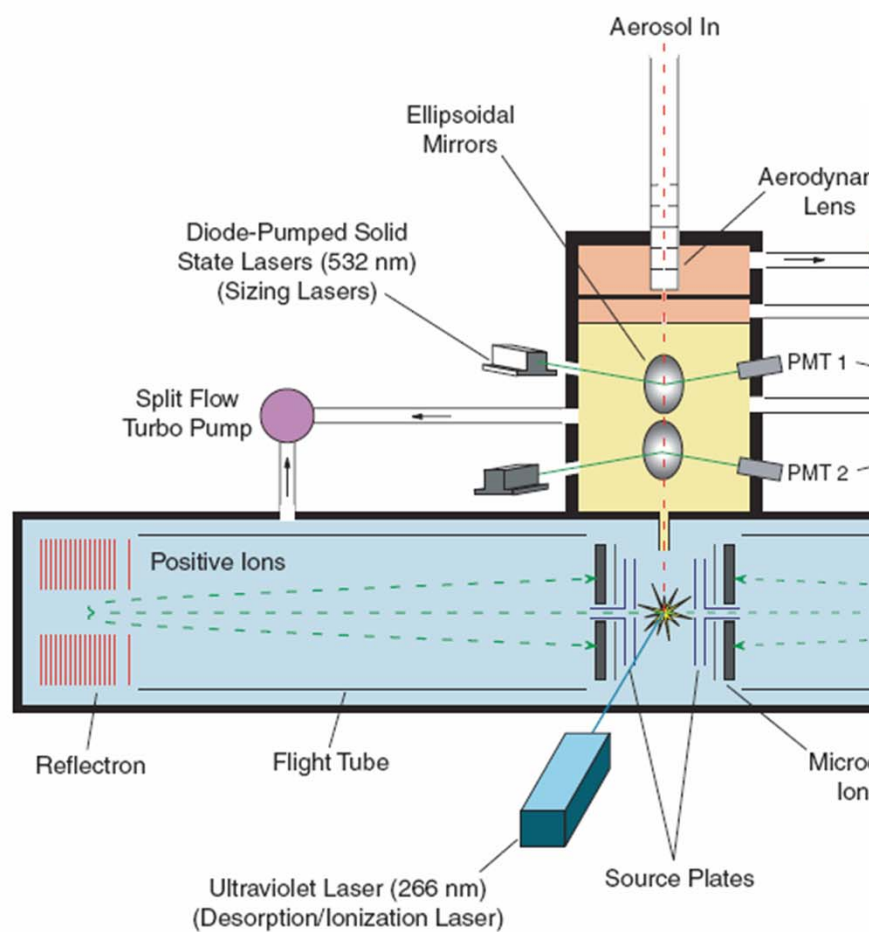
Spectrométrie de masse et analyse des aérosols

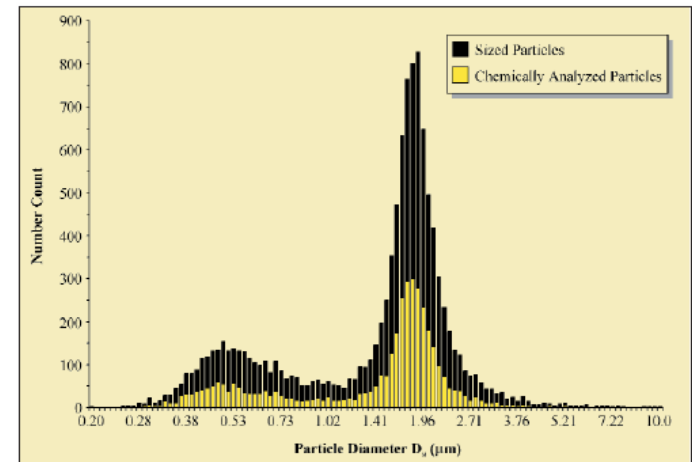
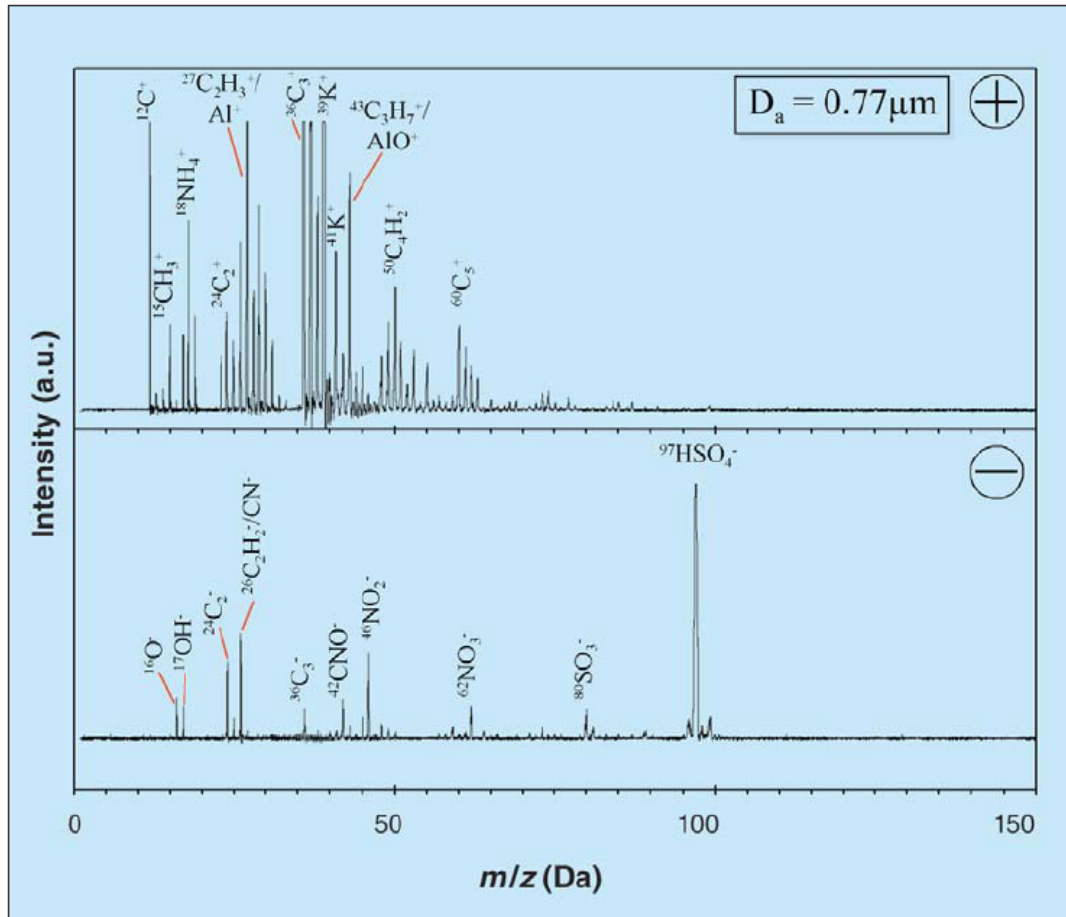
Aerosol mass spectrometer



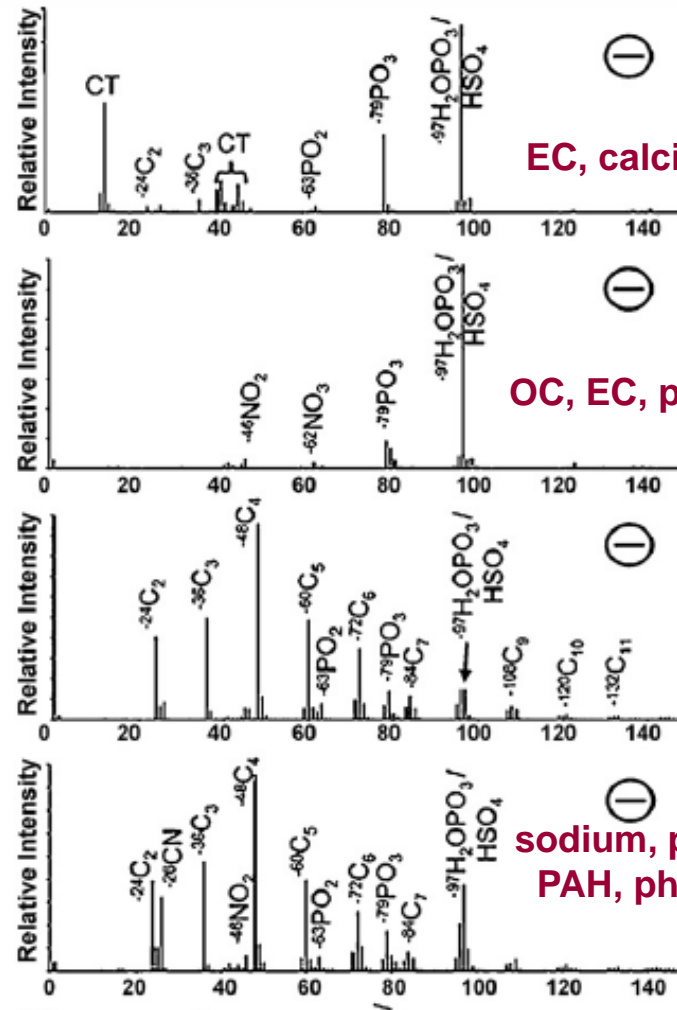
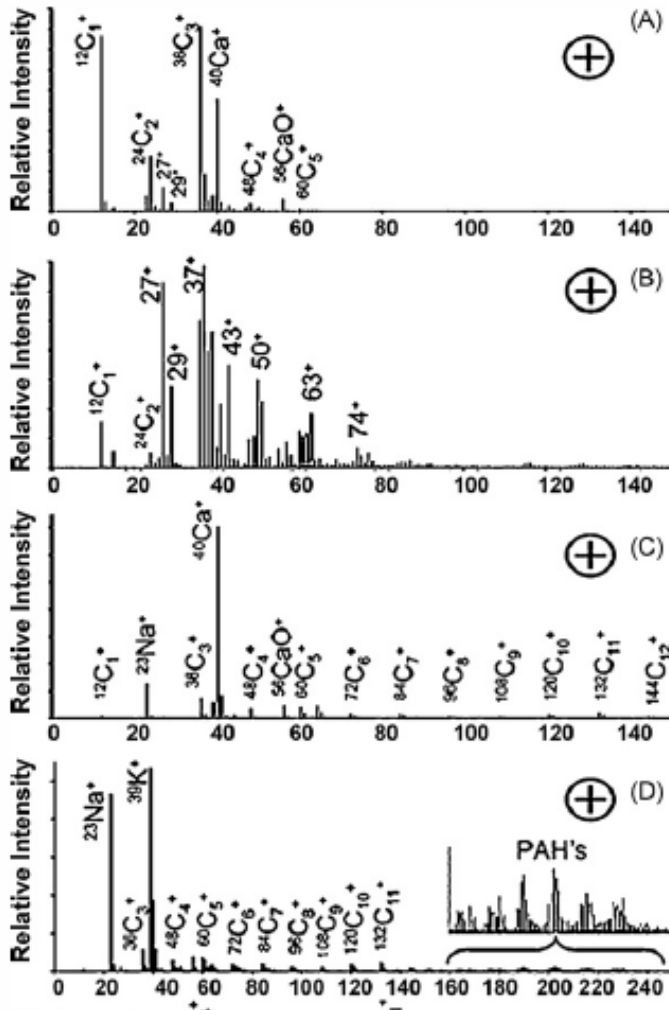
Aerosol mass spectrometer

analyse on-line de la matière particulaire





Obtention de différentes classes de particules



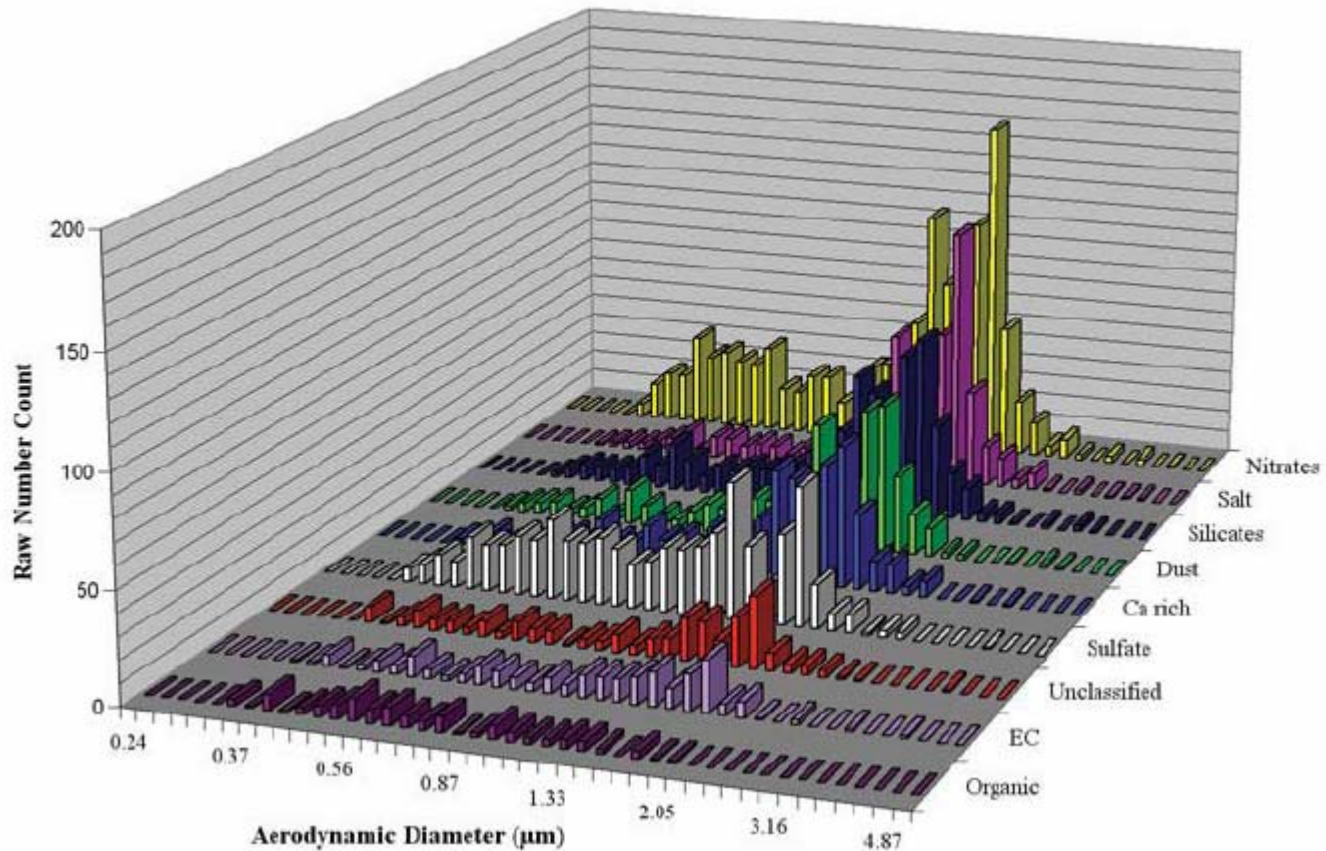
EC, calcium, OC and phosphates

OC, EC, phosphates and sulfates

Ca, Na, EC, phosphates
and sulfates

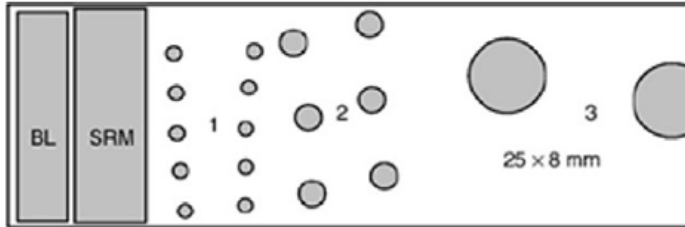
sodium, potassium, calcium, EC,
PAH, phosphates, nitrates and
sulfates

Analyse par composition et



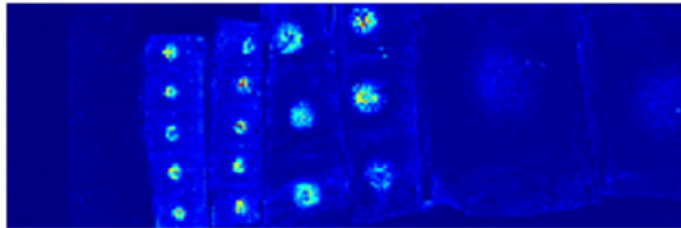
Etude de polluants inorganiques

Aerosols collectés à proximité d'une usine thermique

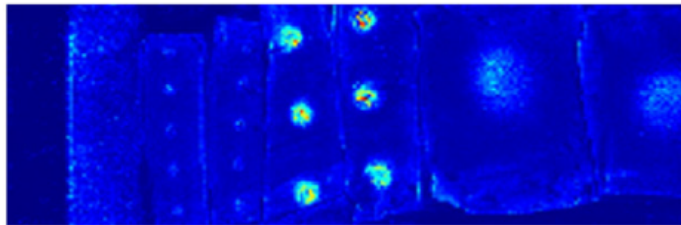


BL: Blank
SRM: NIST 2783

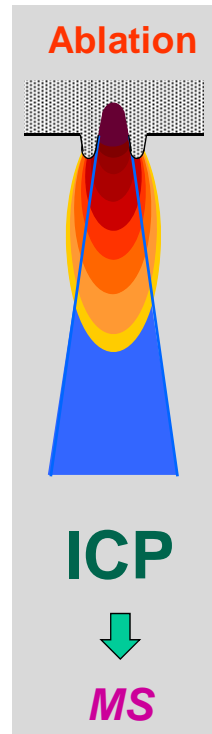
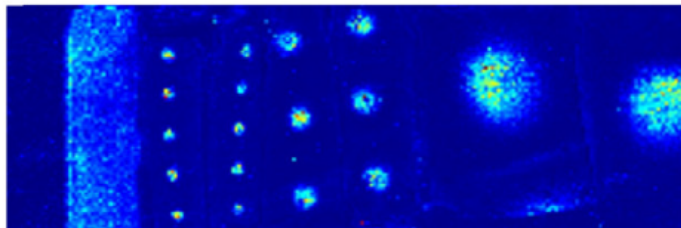
V



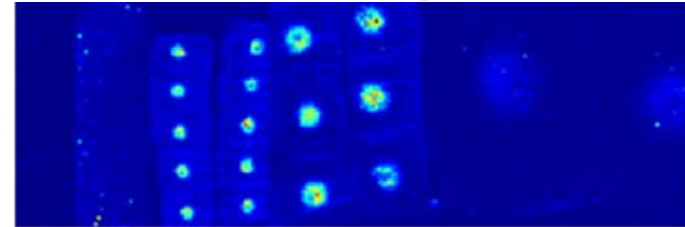
Fe



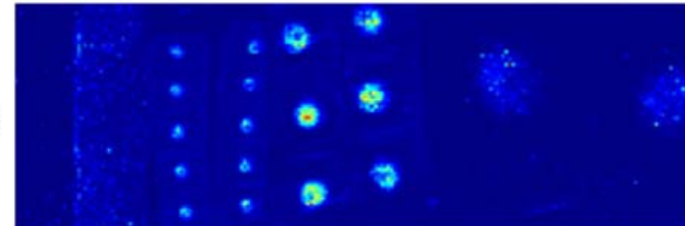
Zn



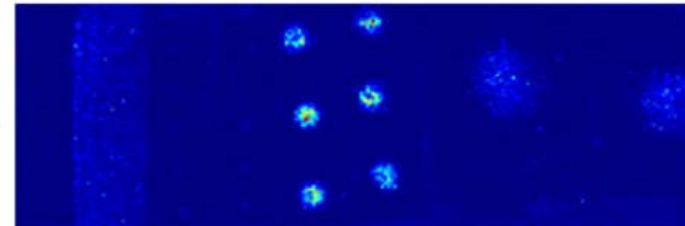
As



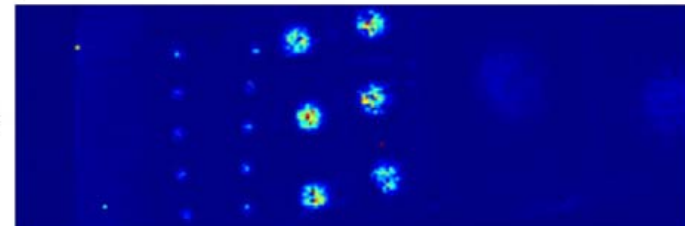
Sb



Ba



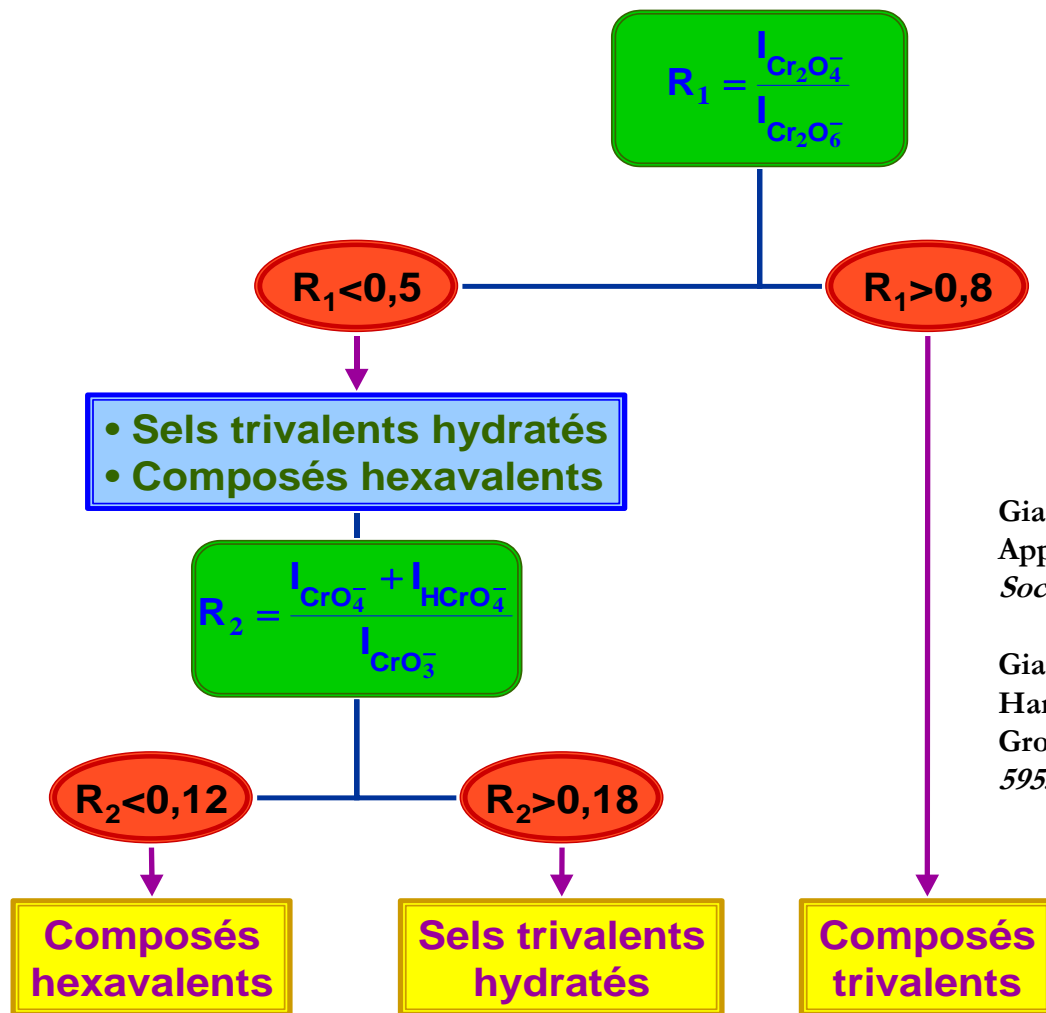
Pb



Etude de polluants inorganiques

Les composés du chrome dans des matrices complexes

Méthodologie de spéciation du chrome

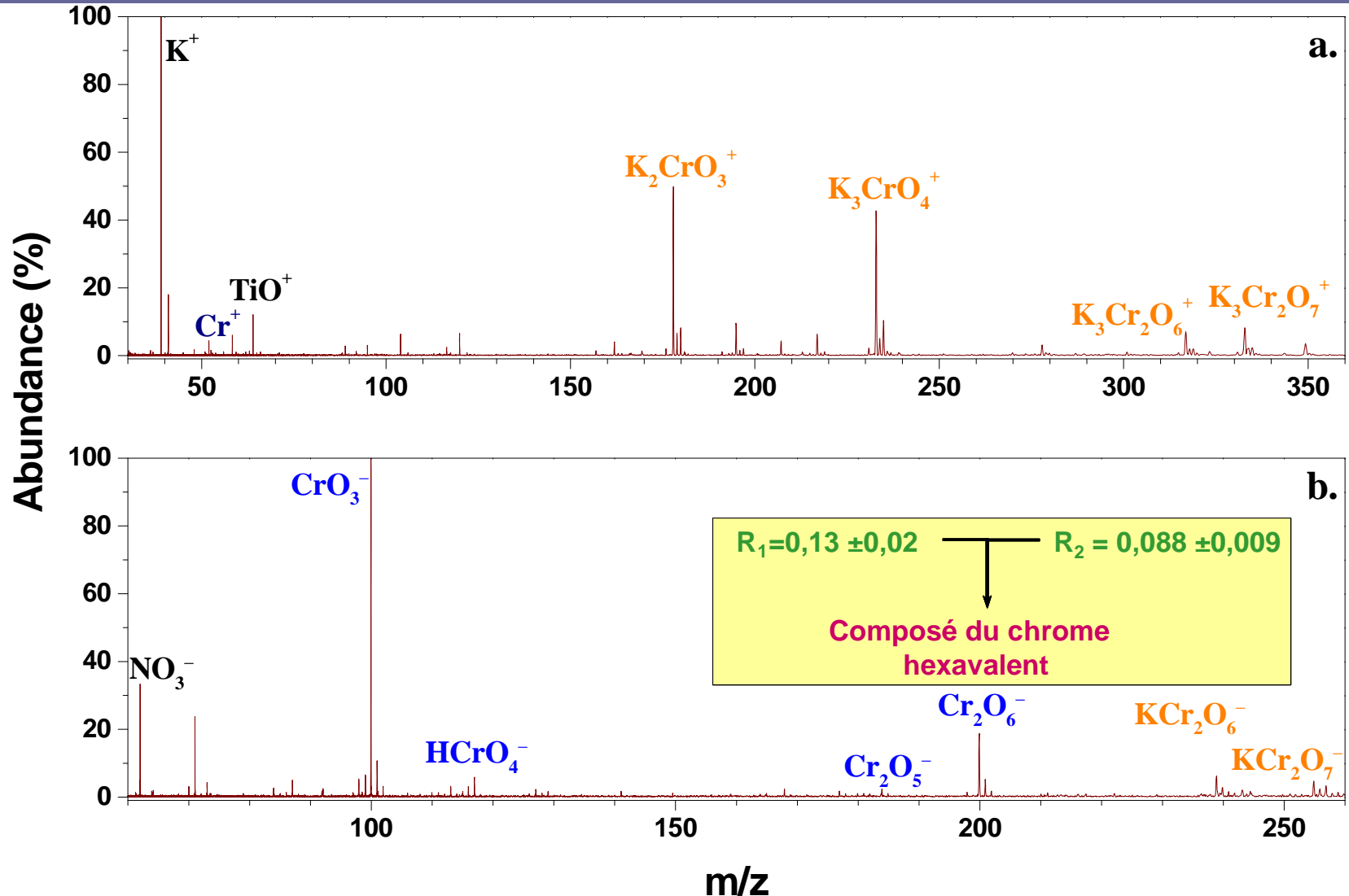


Validation de ces critères de différenciation par des études récentes de réactions ion-molécules entre des agrégats ionisés du chrome et des molécules d'eau ou de dioxygène

Gianotto AK, Hodges BDM, Harrington PdB, Appelhans AD, Olson JE, Groenewold GS. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2003; 14: 1067-1075.

Gianotto AK, Hodges BDM, Benson MT, Harrington PdB, Appelhans AD, Olson JE, Groenewold GS. *J. Phys. Chem. A* 2003; 107: 5948-5955.

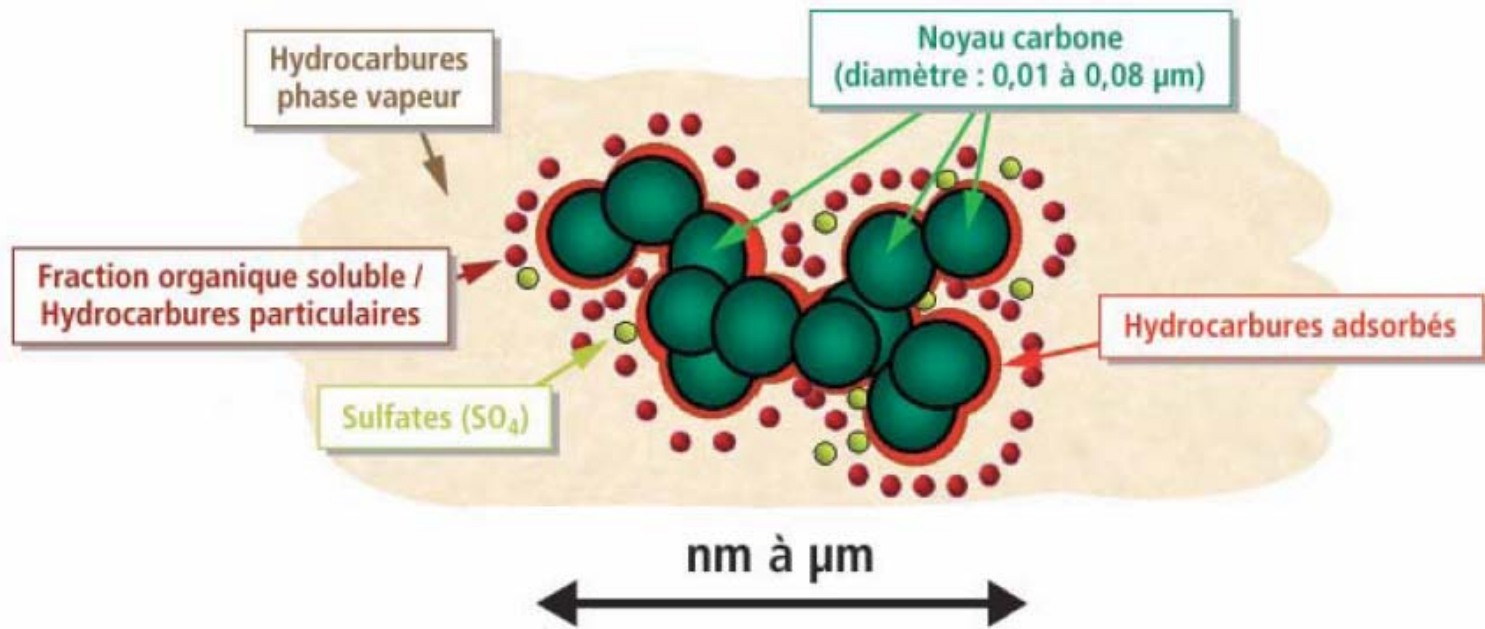
Particules collectées dans un atelier de peinture pour avion F16



Etude de polluants organiques

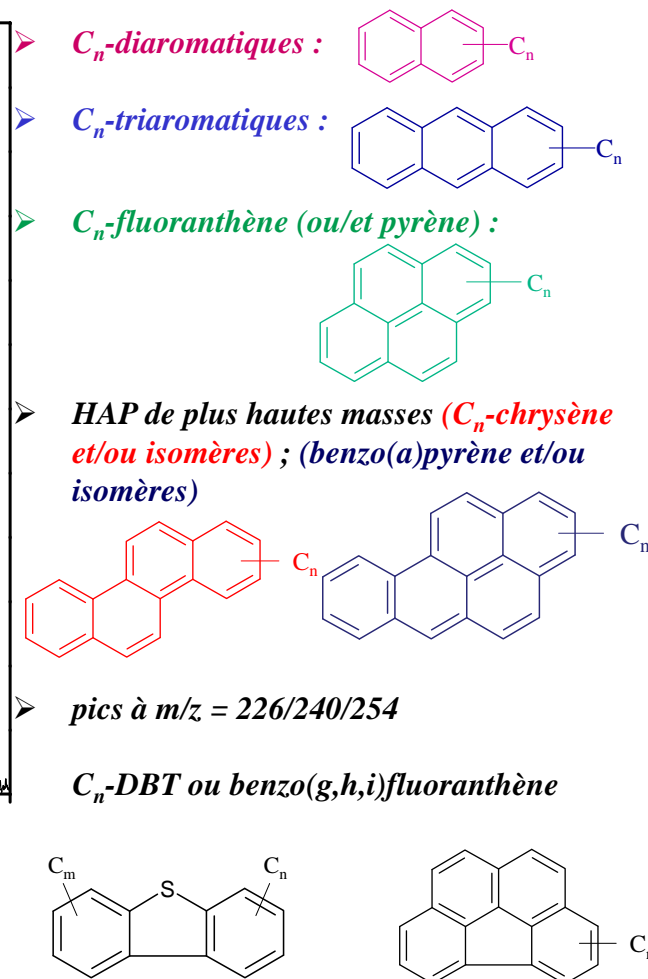
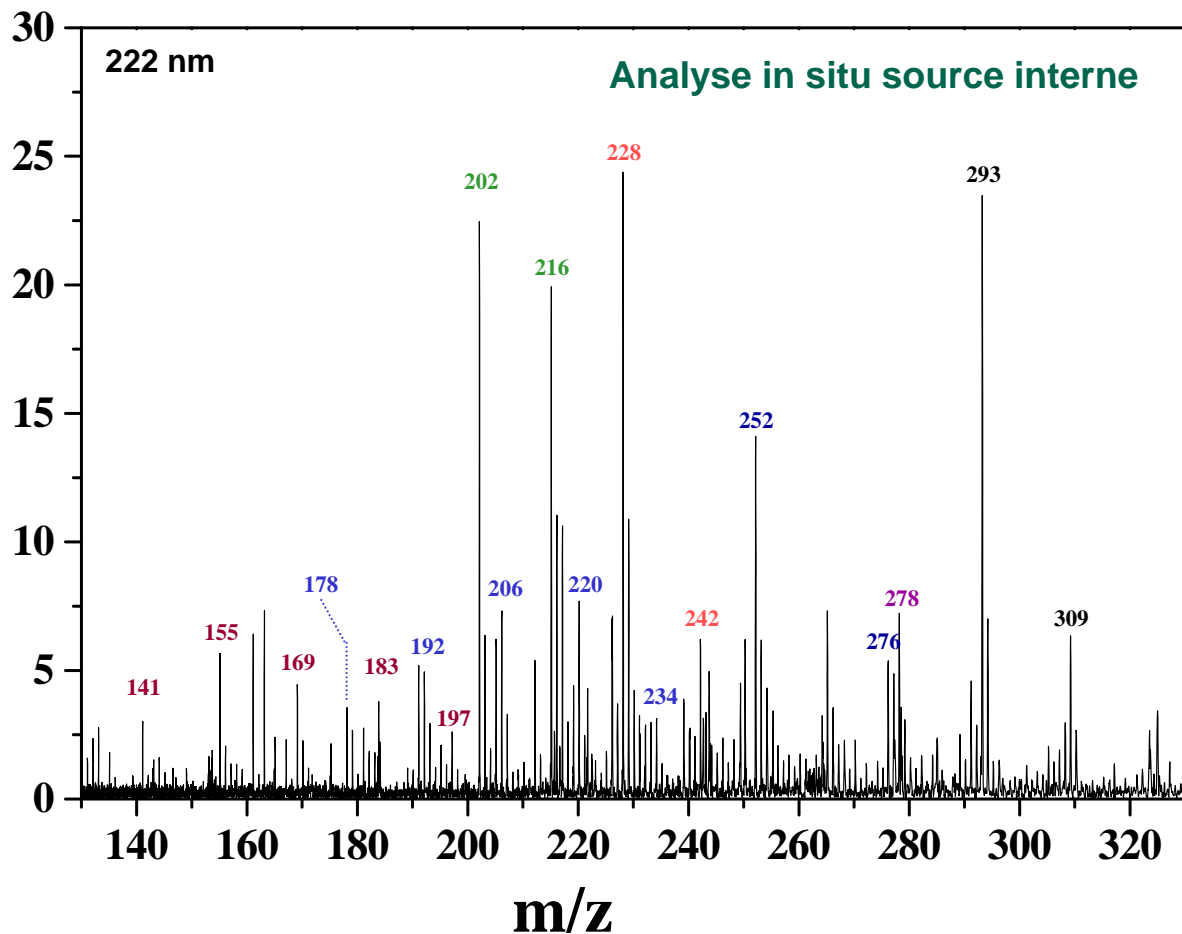
Analyse de HAP associés à des particules diesels

Les particules diesels



Structure élémentaire d'une particule de combustion automobile.
Source ADEME

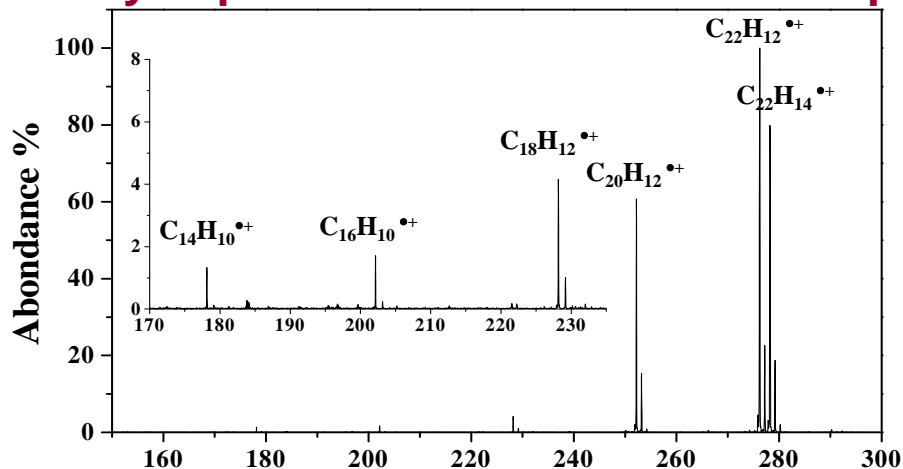
Spectre de masse LDI-FTICRMS en mode de détection positif d'un échantillon de particules



- sensibilité limitée sur toute la gamme
- perte de HAP les plus volatils pendant analyse (bas poids moléculaire)

Stratégie: formation de complexe à transfert de charge

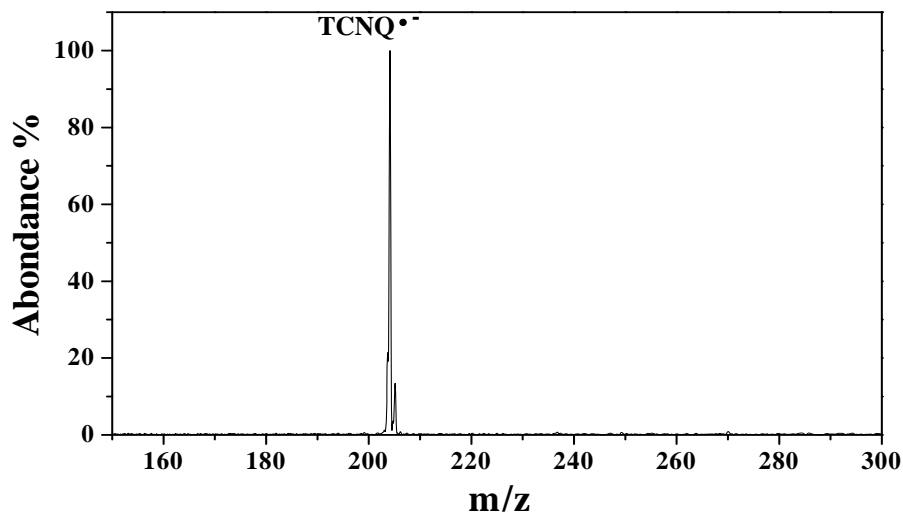
Analyse par LDI/MS à 222 nm de complexes à transfert de charge de HAP:



En mode positif : [HAP]•⁺

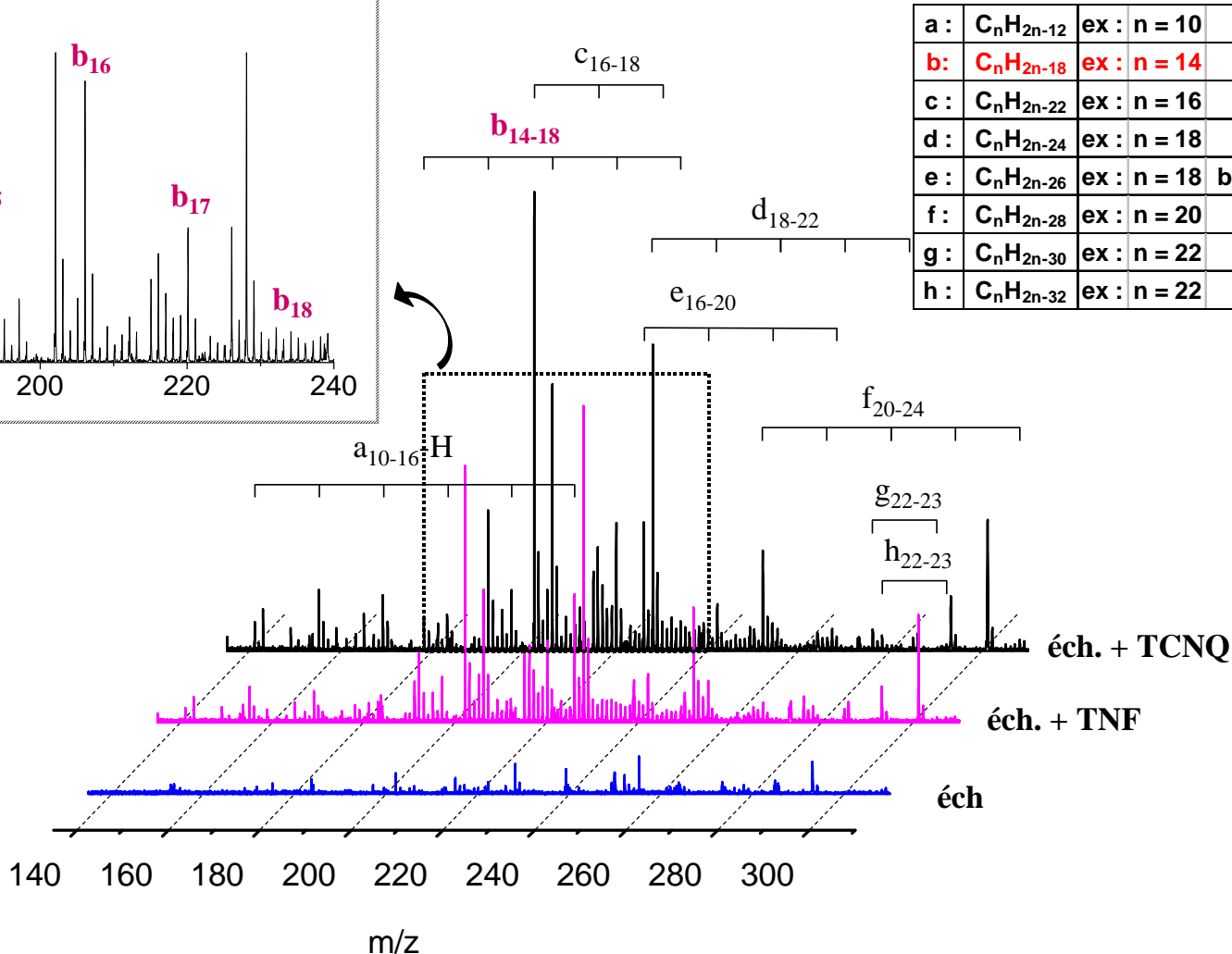
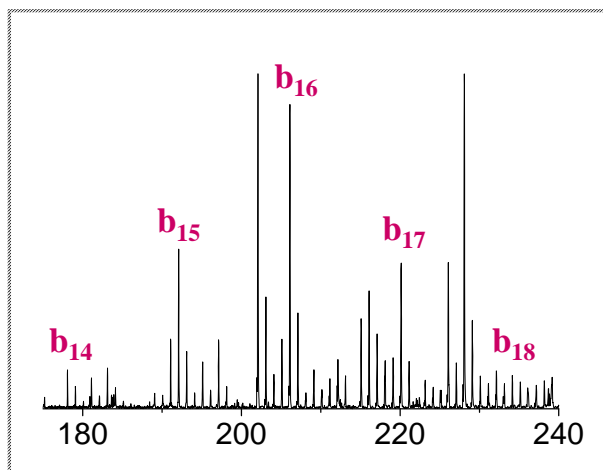
En mode négatif : [complexant]•⁻

* détection plus sensible des HAP volatils



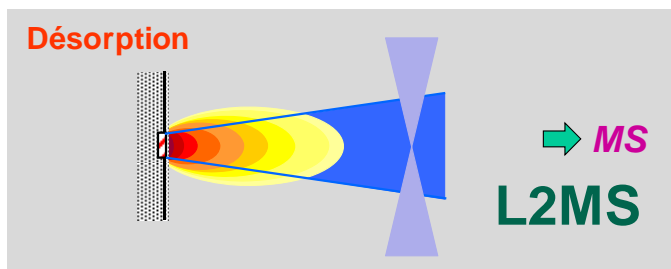
* dépôt direct de complexant sur les filtres à particules (mélange complexe)

Influence de la présence de complexant sur des particules diesel

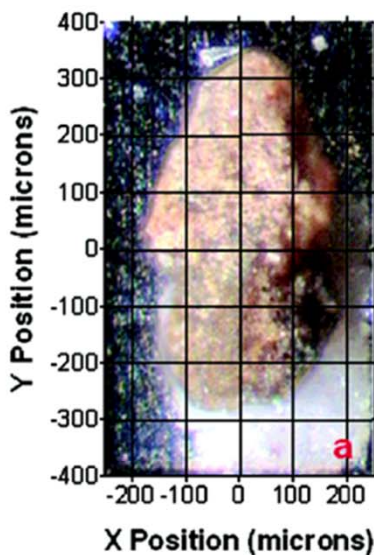


a :	C_nH_{2n-12}	ex : n = 10	naphtalène
b :	C_nH_{2n-18}	ex : n = 14	phenanthrène
c :	C_nH_{2n-22}	ex : n = 16	pyrène
d :	C_nH_{2n-24}	ex : n = 18	chrysène
e :	C_nH_{2n-26}	ex : n = 18	benzo(g,h,i)fluoranthène
f :	C_nH_{2n-28}	ex : n = 20	benzo(a)pyrène
g :	C_nH_{2n-30}	ex : n = 22	picène
h :	C_nH_{2n-32}	ex : n = 22	benzo(g,h,i)perylène

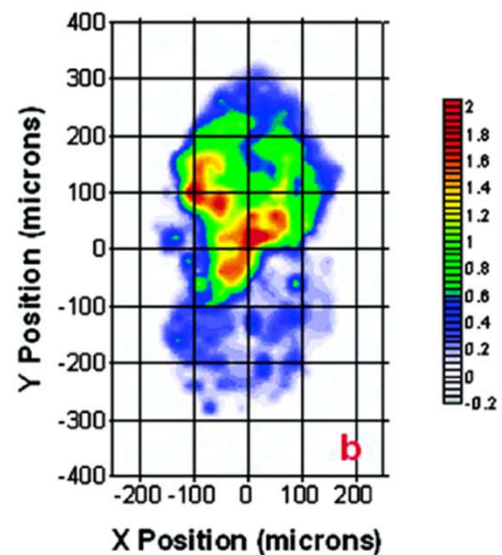
Distribution des HAPs sur une particule : Imagerie UV-L2MS



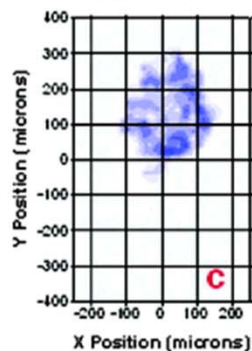
Particle A



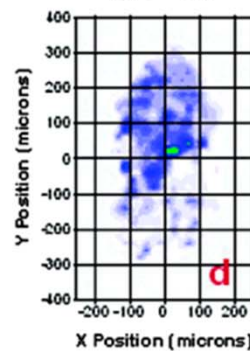
$m/z = 202$



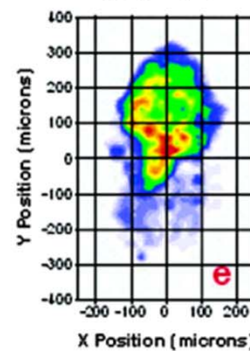
$m/z = 166$



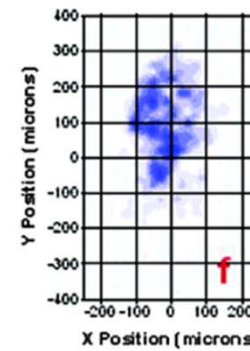
$m/z = 178$



$m/z = 228$



$m/z = 252$



Etude de polluants inorganiques et de composés organiques

Les composés du chrome et les HAP dans des matrices sidérurgiques complexes

Particules issues d'atelier de soudage ou de découpe de l'industrie de l'acier inoxydable (collecte sur filtre polyester/Teflon)

Différenciation Cr(III)/Cr(VI)

Analyse directe sur filtre
355 nm Irradiance $\sim 5 \times 10^7$ W/cm²

Méthodologie décrite dans

F. Aubriet, B. Maunit, J.-F. Muller
IJMS **2001**, 209, 5-21

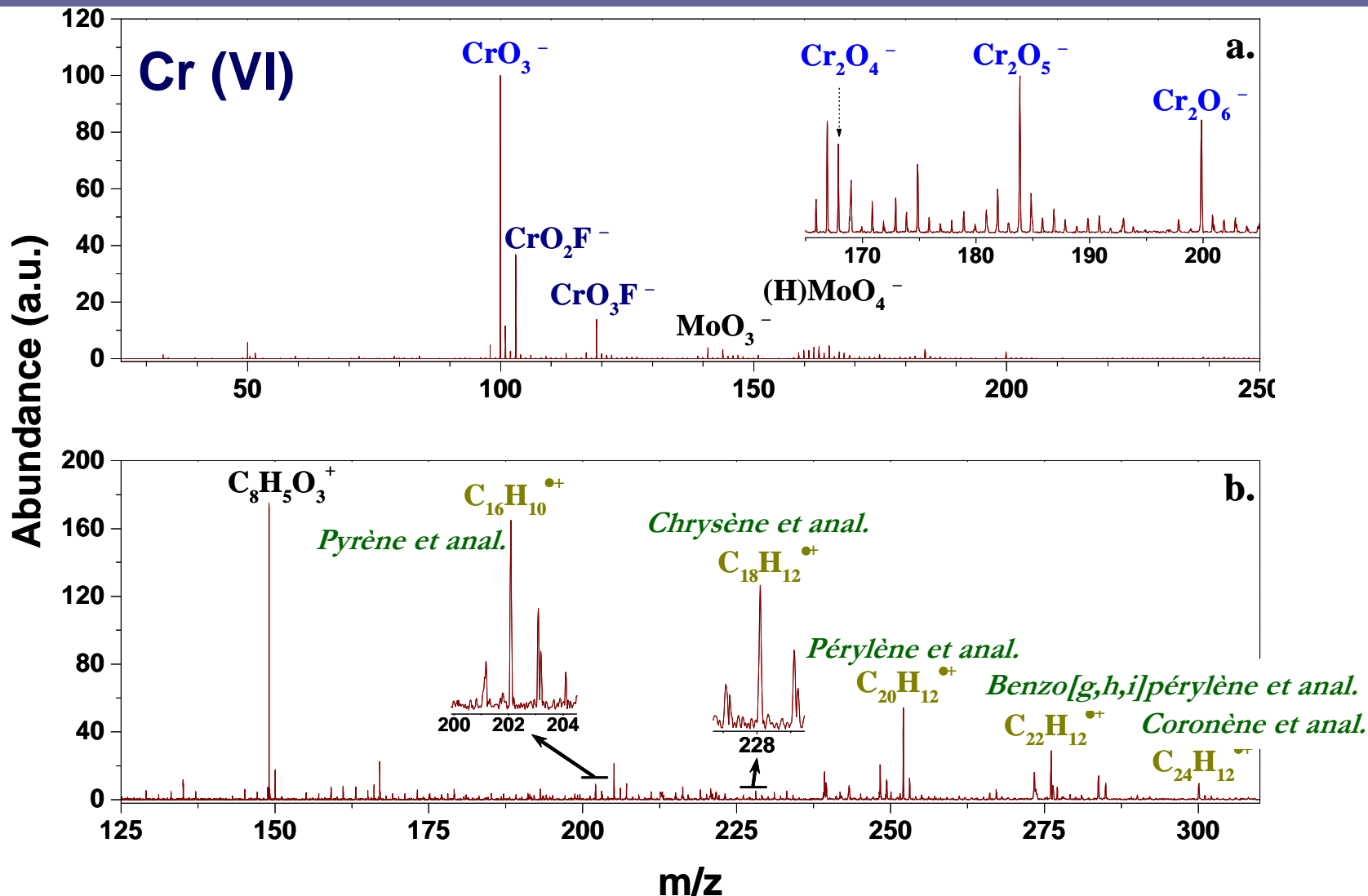
Analyse de HAP

Dépôt de TCNQ
Solution saturée dans MeOH
193 nm Irradiance $\sim 5 \times 10^6$ W/cm²

Adaptation de la méthodologie décrite dans

V. Carré, L. Vernex-Loiset, G. Krier, J.-F. Muller
Anal. Chem. **2004**, 76, 3979-3987

Particules issus d'un atelier de soudure à l'arc

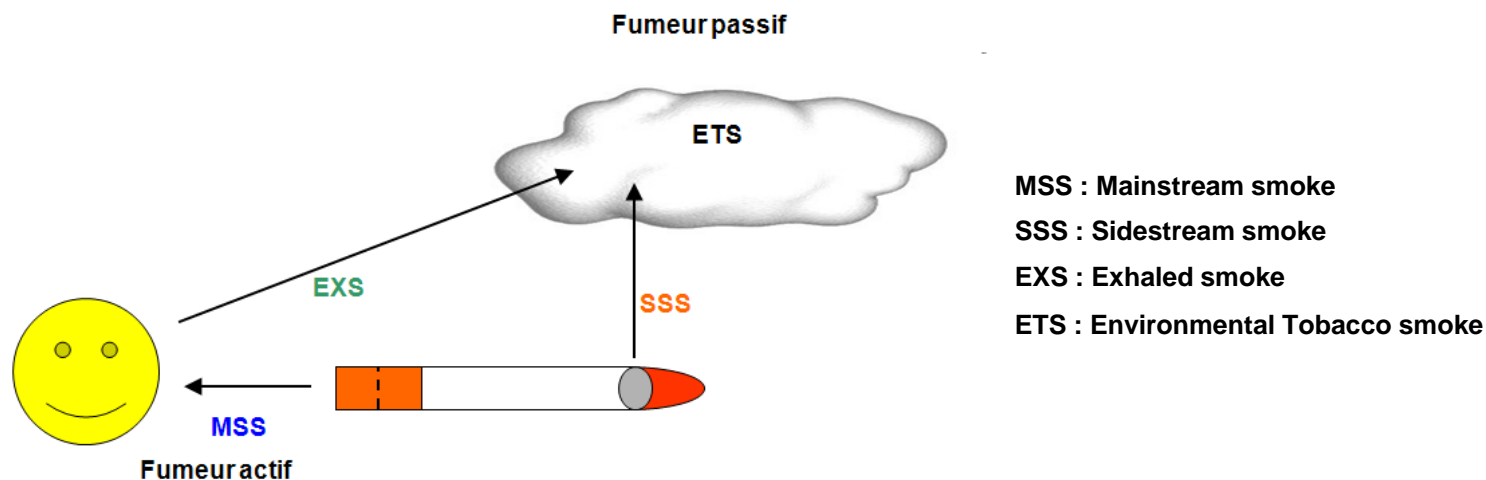


Etude de produits de combustion de substances naturelles

Les fumées de cigarette

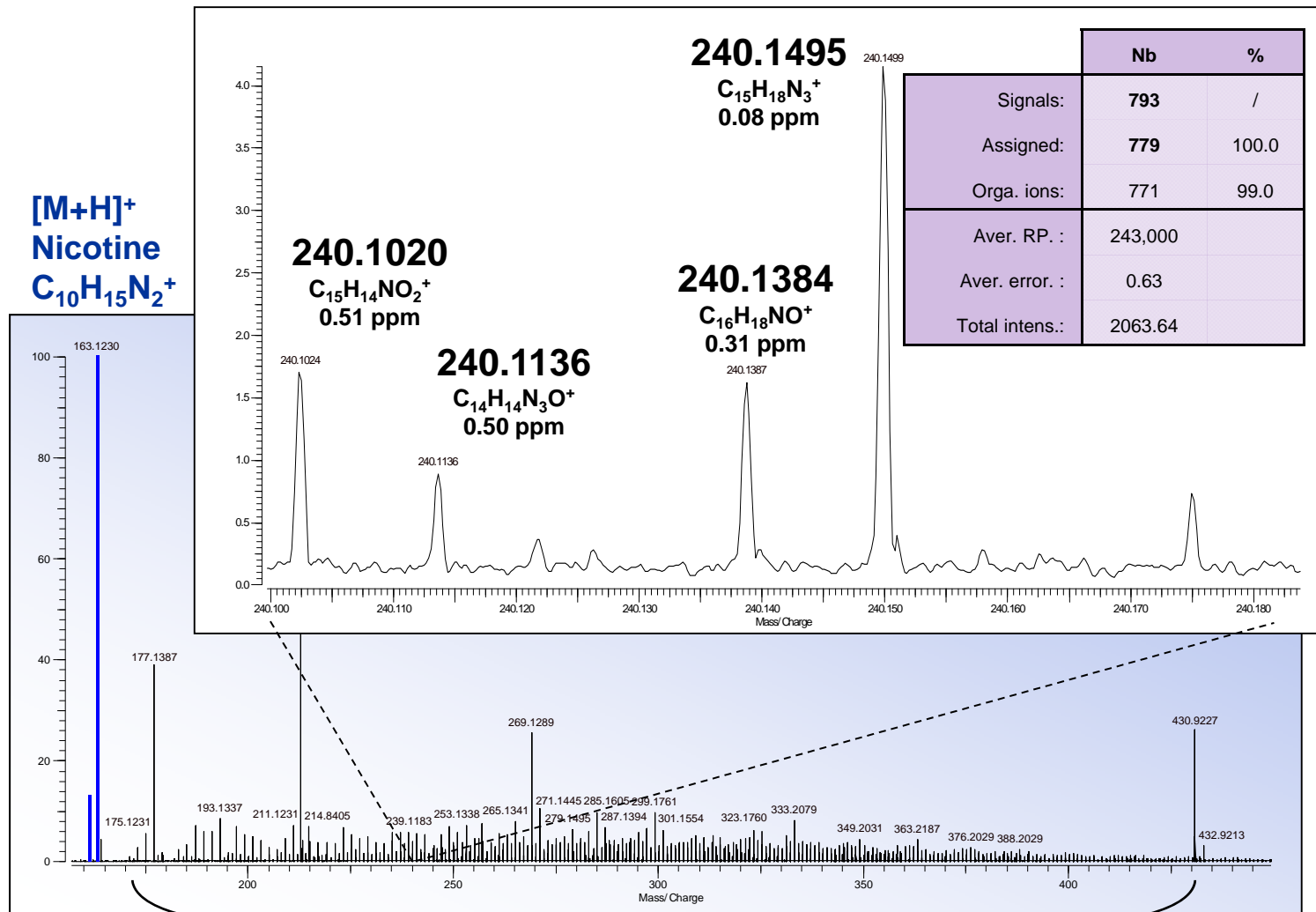
Cadre général

- Identification des composés adsorbés à la surface de la phase particulaire de fumées de cigarette;
- Tabagisme actif / tabagisme passif. Différences et points communs.

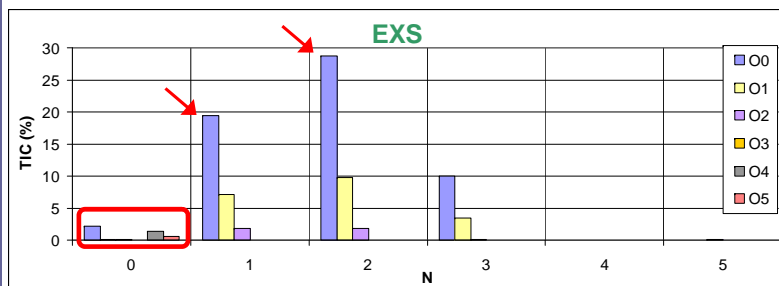
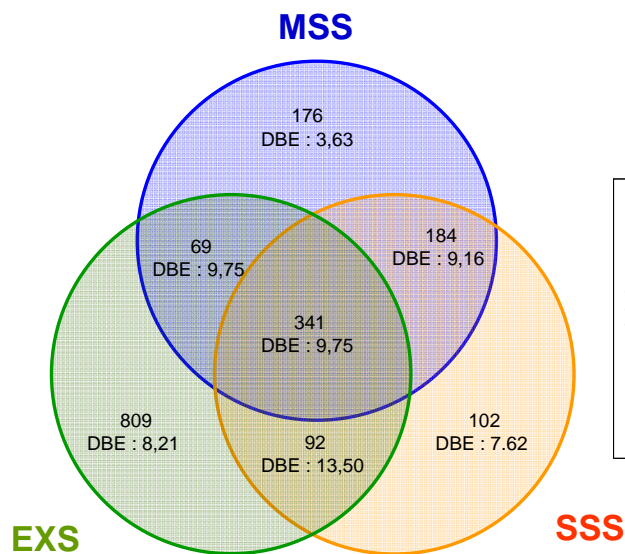
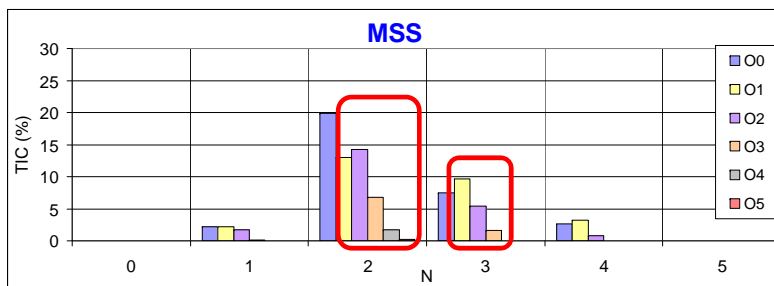


Moyens

- Procédure de fumage normalisé;
- Collecte des échantillons sur Filtre Pallflex en quartz;
- Analyse par LDI – FTICRMS;
- Traitement des données.



Comparaison MSS – SSS – EXS



Analyse des contaminants environnementaux:

- Milieu complexe et dynamique;
- Multiple (on-line – off-line, ciblée – non ciblée, qualitatif – quantitatif);
- Moyens d'analyse adaptés à la nature de l'information désirée;
- Requiert des dispositifs de prélèvement variés et adaptés en fonction de la nature de l'information désirée et de la fraction (gaz/particules) considérée

Remerciements

- **CNRS et Institut de chimie dans le cadre du TGE TGIR ICR**
- **Région Lorraine**
- **Plateforme de spectrométrie de masse du LCP A2MC**
- **Sébastien Schramm**
- **et vouspour votre attention**