



HAL
open science

Analyse de traces dans l'air et dans l'eau par spectrométrie de masse, de l'hydrogène aux COV

Michel Héninger, Joël Lemaire, Essyllt Louarn, Hélène Mestdagh, Sébastien Thomas, Elsa Bauchard, Julien Leprovost

► To cite this version:

Michel Héninger, Joël Lemaire, Essyllt Louarn, Hélène Mestdagh, Sébastien Thomas, et al.. Analyse de traces dans l'air et dans l'eau par spectrométrie de masse, de l'hydrogène aux COV. Journée scientifique de la fédération de Chimie Physique de Paris Saclay (CPPS), Sep 2017, Evry, France. 2017. hal-04219651

HAL Id: hal-04219651

<https://hal.science/hal-04219651>

Submitted on 27 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Analyse de traces dans l'air et dans l'eau par spectrométrie de masse, de l'hydrogène aux COV.

Michel Héninger¹, Joël Lemaire¹, Essyllt Louarn¹, Hélène Mestdagh¹, Sébastien Thomas¹
Elsa Bauchard², Julien Leprovost²

1) LCP, UMR8000, CNRS-Université Paris Sud, Université Paris Saclay, Orsay, France
2) AlyXan, Juvisy sur Orge, France

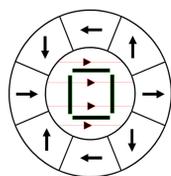
Détection de COV

La détection des Composés Organiques volatils (COV) présents dans l'air ou dans l'eau est réalisée en associant la spectrométrie de masse haute résolution (Spectromètres FTICR à aimant permanent) et une ionisation douce et sélective des composés organiques par réaction à partir d'ions précurseurs appropriés.

Spectromètres FTICR transportables



Dans nos spectromètres FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) transportables le champ magnétique est créé par une structure aimantée structurée (cylindre de Halbach) constituée d'aimants permanents qui produit un champ homogène (champ nominal de 1 à 1.5 Tesla). Les ions précurseurs sont formés et sélectionnés dans la cellule ICR. Ils réagissent ensuite avec une impulsion du gaz à analyser. Puis, après excitation des ions le spectre de masse est obtenu par transformée de Fourier du courant image induit par les ions.



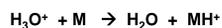
Structure de Halbach

Domaine de masse : 4-300u
Pouvoir de résolution 10000
Sensibilité 200ppb avec un champ de 1.5T (pour 1 acquisition)
Résolution temporelle ~ 1sec

Ionisation Chimique

Les ions précurseurs sont choisis afin d'ioniser sélectivement les analytes et pas les molécules de la matrice (air, eau).

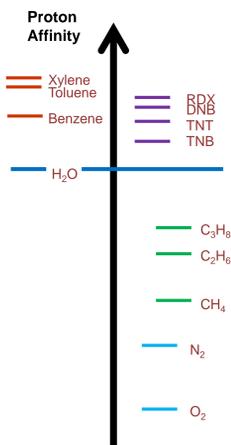
La réaction ion-molécule la plus utilisée pour la détection de traces dans l'air ou dans l'eau est la réaction de transfert de proton à partir d'ions H_3O^+ (eau protonée)



La réaction de transfert de proton est rapide et efficace pour les molécules ayant une affinité protonique plus grande que l'eau (comme les composés aromatiques, les alcools, les aldéhydes, les explosifs nitrés, les narcotiques ...) et la réaction n'a pas lieu avec les composés ayant une affinité protonique plus faible que l'eau (ce qui est le cas pour les principaux constituants de l'air N_2 , O_2 , Ar ainsi que pour les alcanes, les CFCs, ...).

D'autres précurseurs peuvent être utilisés pour étendre les classes de molécules détectables:

O_2^+ (NO, NO₂)
 O^+ (CFC)
 OH^+ (acides)

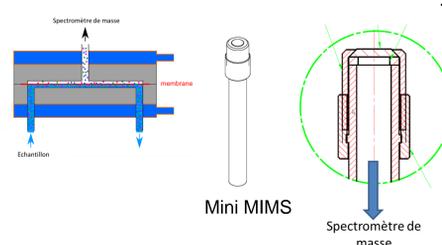


Détection de gaz légers dans l'eau

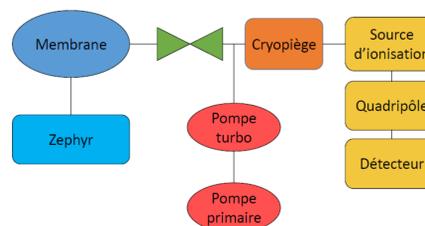


La détection en masse repose sur l'utilisation d'un quadrupole. L'échantillonnage est réalisée avec une membrane semi perméable à travers laquelle les gaz dissous dans l'eau peuvent passer. L'eau reste bien sur très majoritaire dans le perméat et une concentration en ligne doit être effectuée avant l'analyse en masse. Cette concentration reposera sur la mise en œuvre d'une technique cryogénique

MIMS (Membrane Inlet Mass Spectrometry)

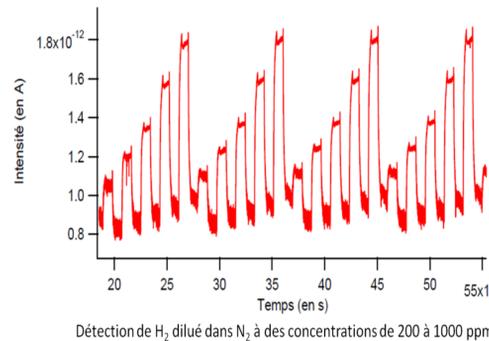


La membrane semi perméable sert d'interface entre l'eau et le spectromètre de masse. Nous avons mis au point des mini membranes qui permettent de sonder les concentrations localement. Par exemple pour suivre les produits formés dans une cellule électrochimique



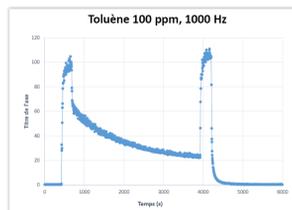
Cas de l'hydrogène

L'introduction est réalisée via une membrane semi perméable. Un mélangeur de gaz (Gasmix Zephyr) réalise différentes dilutions de l'hydrogène dans l'azote. Un bulleur permet de saturer l'échantillon en eau. L'introduction dans l'analyseur est réalisée après passage dans un cryopiege qui descend à -100°C et bloque les composés condensables à cette température.

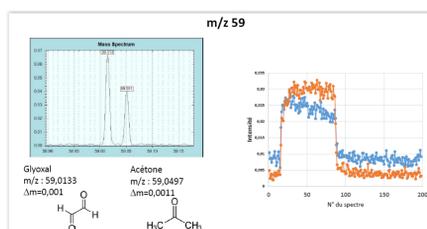


Détection de H_2 dilué dans N_2 à des concentrations de 200 à 1000 ppm

Dépollution par plasmas froids (collaboration LPGP)



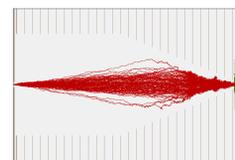
On observe la dégradation ici partielle du toluène par un plasma froid.. Les produits de dégradation vont être suivis avec une grande résolution, temporelle (1sec) et en masse (précision <5mDa)



Exemple de la masse 59 où l'on distingue les évolutions temporelles du glyoxal et de l'acétone.

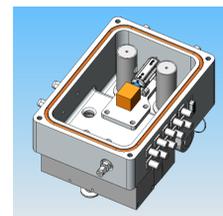
Ces mesures permettent de mieux comprendre les mécanismes et d'optimiser les conditions de décharge

Réaction en tube à dérive avec détection en masse dans un piège à ions linéaire



Trajectoires dans le tube à dérive avec RF

Nous développons un instrument basé sur un tube à dérive pour réaliser l'ionisation chimique à une pression de l'ordre du mbar et avoir ainsi une bonne sensibilité. Des champs RF seront utilisés pour focaliser les ions et les transmettre efficacement vers l'analyseur.



Pour que l'instrument soit assez compact l'analyseur sera un piège linéaire. Celui-ci peut fonctionner à des pressions de l'ordre de 10^{-3} mbar ce qui réduit les contraintes sur le pompage.



Le gaz buffer sera de l'air ou des mélanges air/gaz rare. Les ions protonés caractéristiques des analytes pourront être sélectionnés en masse, isolés et fragmentés (séquence MS/MS) pour identifier plus précisément les composés présents.

Remerciements

Nous remercions les ateliers de mécanique et d'électronique du LCP pour leur aide, l'ANR pour le financement du projet PLASPAMS dans le cadre duquel nous couplons l'instrument « tube à dérive + quadrupole » avec des microjets de plasma en collaboration avec nos collègues du LPGP, ainsi que la DGA pour le financement du développement visant à la détection de H_2 , CO_2 , NO_2 dans l'eau.