



certam  
recherche technologique

# **ÉVALUATION DES INTERACTIONS D'UN IONISEUR TEQOYA TIP9 AVEC UN MÉLANGE DE TERPÈNES (ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE) PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE FT-ICR.**

Date: 22 octobre 2018

Réalisation :

David PRETERRE

Approbation :

Frédéric Dionnet, DG CERTAM

Visa

Confidentialité :

OUI / ~~NON~~

## Table des matières

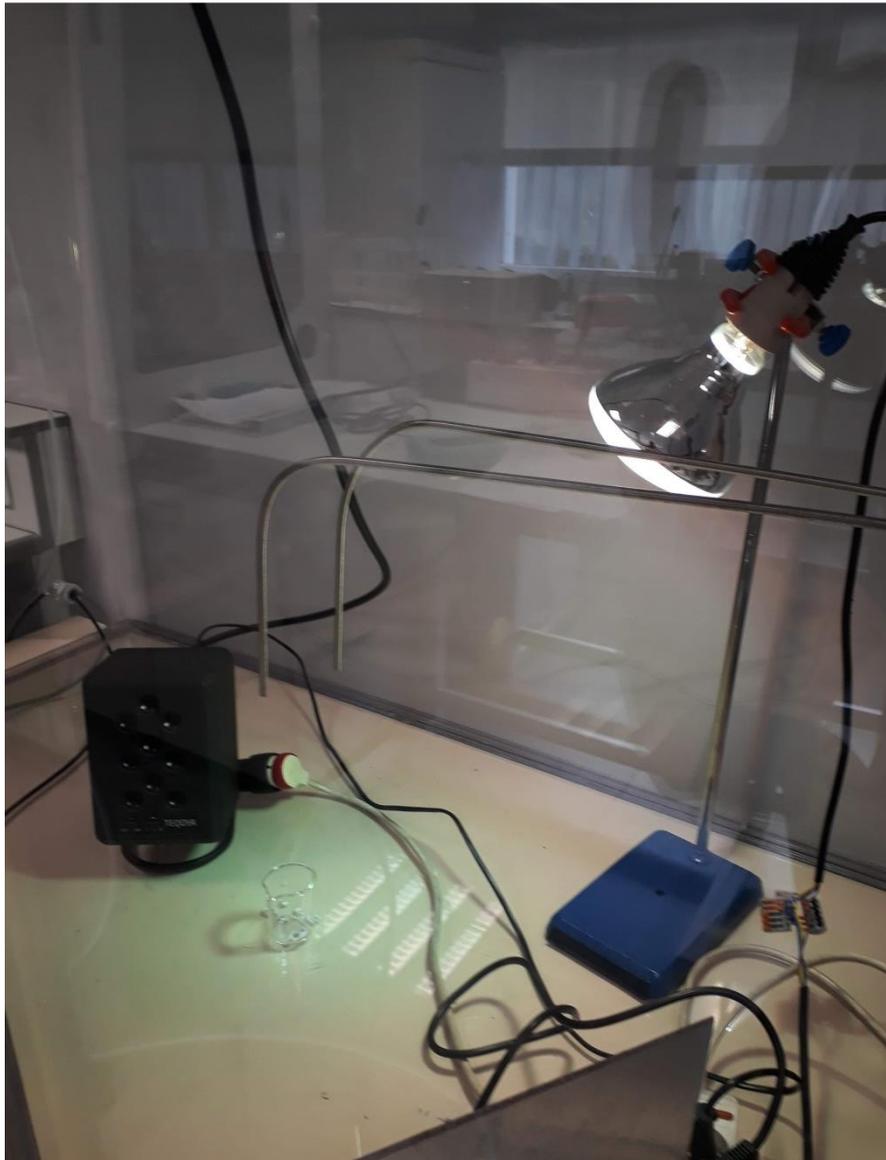
1	Matériels et méthodes .....	4
1.1	Description du moyen d'essai .....	4
1.2	Ensemencement en Composés Organiques Volatils .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.3	Suivi de la concentration en COV par spectrométrie de masse FT-ICR BTRAP .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2	Résultats .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.1	Blanc sans module Aube dans le caisson .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2	Evaluation du pouvoir photocatalytique du produit en présence d'un mélange BTX .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3	Conclusions de l'étude .....	11

# 1 Matériels et méthodes

## 1.1 Description du moyen d'essai

Une enceinte étanche de 1m<sup>3</sup> en Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est utilisée pour accueillir le dispositif Teqoya TIP-9 à évaluer. Cette enceinte dispose de ports de prélèvement et d'ensemencement ainsi que des passages pour les connexions électriques. Une trappe d'accès étanche de 60x60 permet d'accéder à l'intérieur du volume.

Un thermomètre-hygromètre permet de suivre la température et l'hygrométrie relative qui règnent au sein de l'enceinte.



## 1.2 Ensemencement en Terpènes

Le caisson estensemencé en plaçant à l'intérieur de l'enceinte un volume de 20 $\mu$ L d'essence de térébenthine. L'essence de térébenthine est une coupe de distillation de composés de formule brute C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> dont l'espèce majoritaire est l' $\alpha$ -pinène.

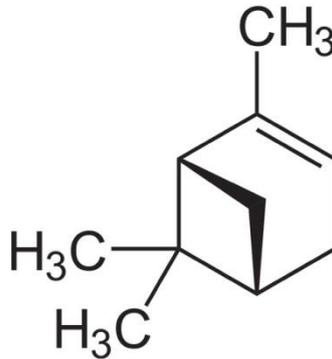


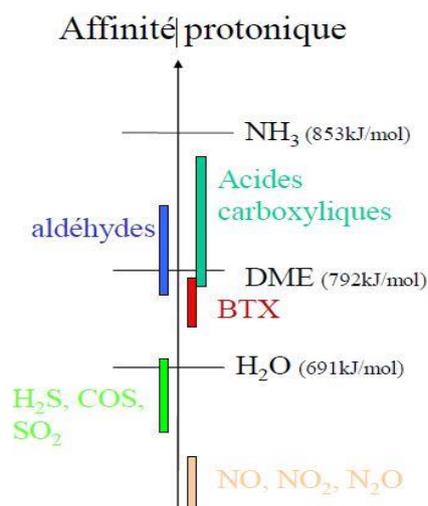
Figure 1:  $\alpha$ -pinène (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)

L'évaporation naturelle conduit à des concentrations comprises entre 2 et 3ppmV dans l'enceinte d'1m<sup>3</sup>.

## 1.3 Suivi de la concentration en $\alpha$ -pinène et ses isomères par spectrométrie de masse FT-ICR BTRAP

Les composés organiques volatils sont mesurés par un spectromètre de masse à piège magnétique utilisant le principe de la résonance cyclotronique ionique.

Le spectromètre de masse BTrap 5, de marque Alyxan, repose sur la technique FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) dont le principe est le suivant. La première étape consiste à utiliser une technique d'ionisation douce et sélective : la PTRMS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry :  $H_3O^+ + M \rightarrow H_2O + MH^+$ ). Cette réaction par transfert de proton n'est possible que si l'affinité protonique de l'analyte est supérieure à celle de l'eau (691 kJ/mol). Ainsi, il est possible de détecter la majeure partie des Composés Organiques Volatils (COV) sauf, d'une part, les alcanes, dont l'affinité protonique est plus faible que celle de l'eau et d'autre part, les espèces ionisées qui ne peuvent pénétrer dans la cellule, du fait de leur charge. Un autre précurseur tel qu' $O_2^+$  peut être utilisé afin de détecter des composés de type NO, NO<sub>2</sub> ou des composés organiques soufrés.



*Figure 1 : Diagramme des affinités protoniques de quelques COV*

Une fois formés, ces ions vont être rassemblés dans un piège magnétique. L'application de champs magnétique et électrostatique permet aux ions de se confiner à l'intérieur de ce piège et d'acquies un mouvement cyclotron. La détection quant à elle, repose sur la mesure des fréquences dans le piège magnétique. Pour cela, les ions sont excités par un champ électrique, permettant à ces derniers d'augmenter l'énergie du mouvement cyclotron et d'acquies un mouvement cohérent. Le courant induit par ce mouvement cohérent des ions est ensuite mesuré par les plaques de détection, aboutissant à l'obtention d'une sinusoïde amortie de fréquence cyclotronique. Ainsi, le courant induit total mesuré correspond à la somme des sinusoïdes des fréquences cyclotroniques, qui après transformée de Fourier permet d'obtenir un spectre de masse.

Dans ces expérimentations, le précurseur d'ionisation utilisé est H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et les mesures ont été réalisées avec membrane de concentration. Le spectromètre de masse fonctionnant sur le principe d'une boucle de prélèvement de 12 normolitres par minute, la prise d'échantillon est effectuée au centre du caisson et son retour sur l'un des côtés afin de ne pas induire de dilution des composés par une mise en dépression du système.

Un suivi de la concentration intérieure de l'enclinte en ozone est réalisé à l'aide d'un analyseur par absorption UV environnemental O3-42m Environnement SA disposant d'un seuil de détection de 1µg/m<sup>3</sup>. La concentration numérique particulière dans l'enclinte était également enregistrée à l'aide d'un compteur à noyaux de condensation TSI 3022 qui dénombre les particules à partir de 0.007µm avec une résolution et une limite de détection de 1 particule/cm<sup>3</sup>.

Le dispositif Teqoya TIP-9 était ensuite allumé après stabilisation de l'évaporation de l'essence de térébenthine.

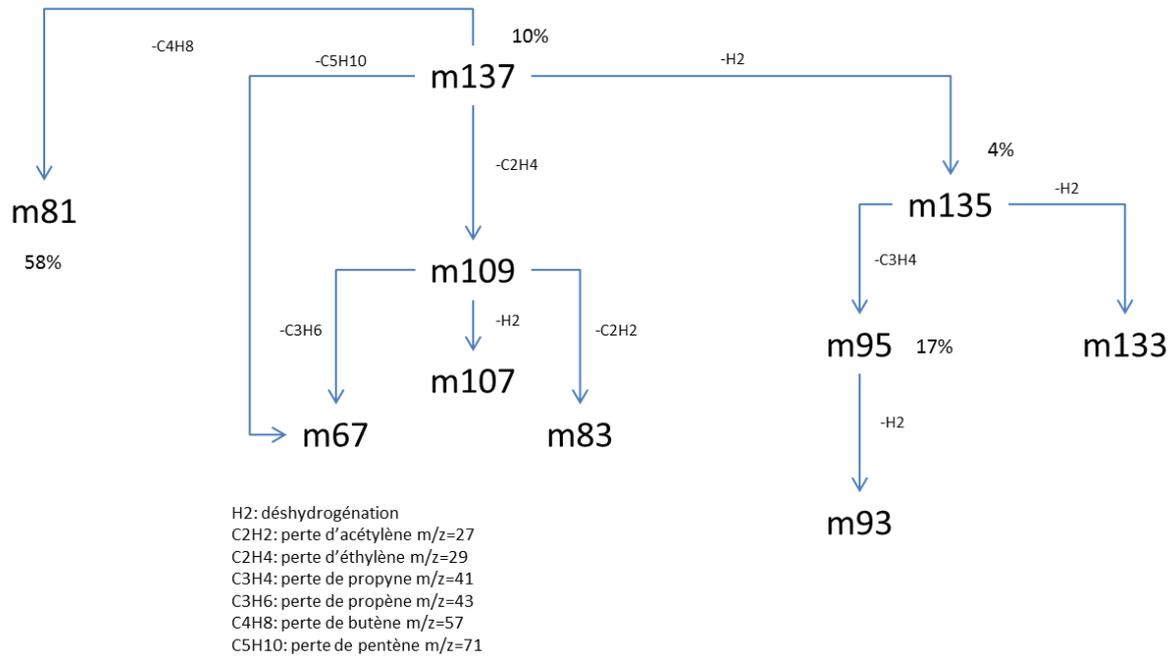
L'expérimentation a été réalisée avec et sans utilisation d'une lampe halogène-UV reproduisant le spectre lumineux solaire ; ceci afin de vérifier d'éventuelles interaction avec le rayonnement ultra-violet.

## 2 Résultats

### 2.1 Schéma de fragmentation de l' $\alpha$ -pinène par PTR-MS

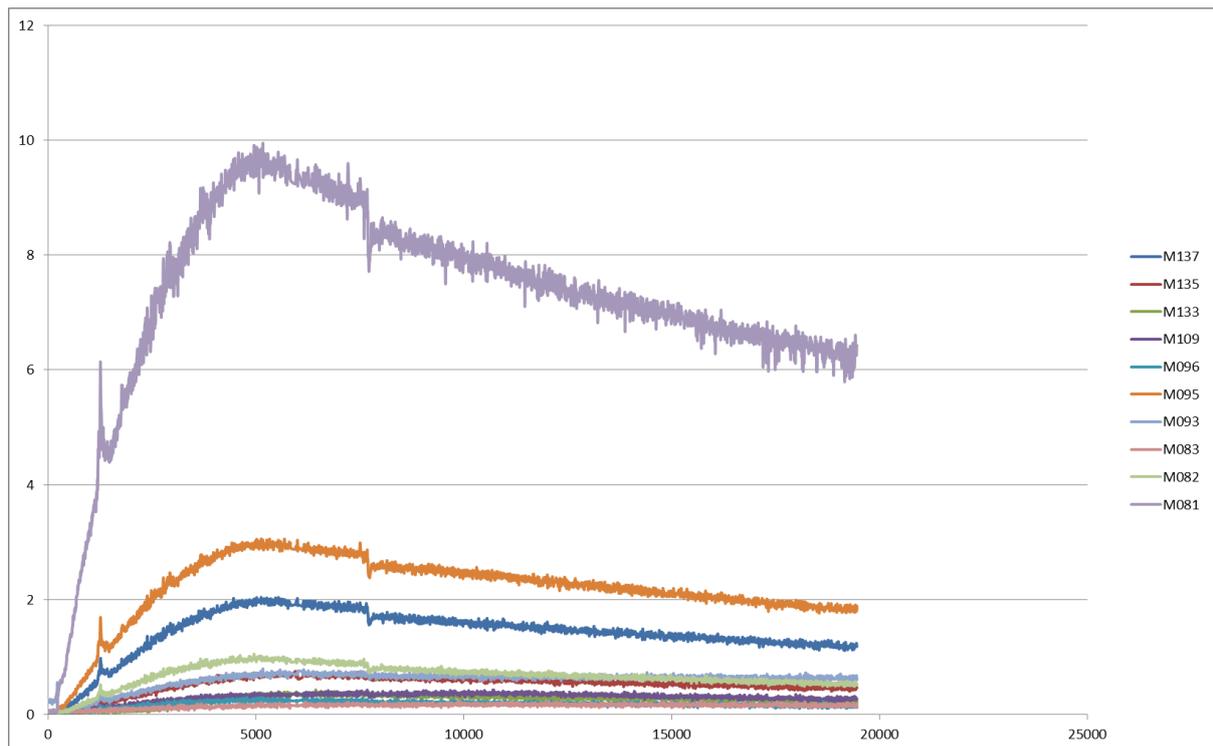
Malgré la faible énergie d'ionisation, les isomères d'essence de térébenthine se fragmentent après protonation. Ainsi, la technologie FT-ICR permet le suivi des différents fragments au cours du temps.

Le schéma de fragmentation suivant a pu être déterminé lors des expérimentations et est confirmé par les ressources bibliographiques existantes<sup>1</sup>.



L'évaporation des 20 $\mu$ L d'essence de térébenthine est maximale après 4800s.

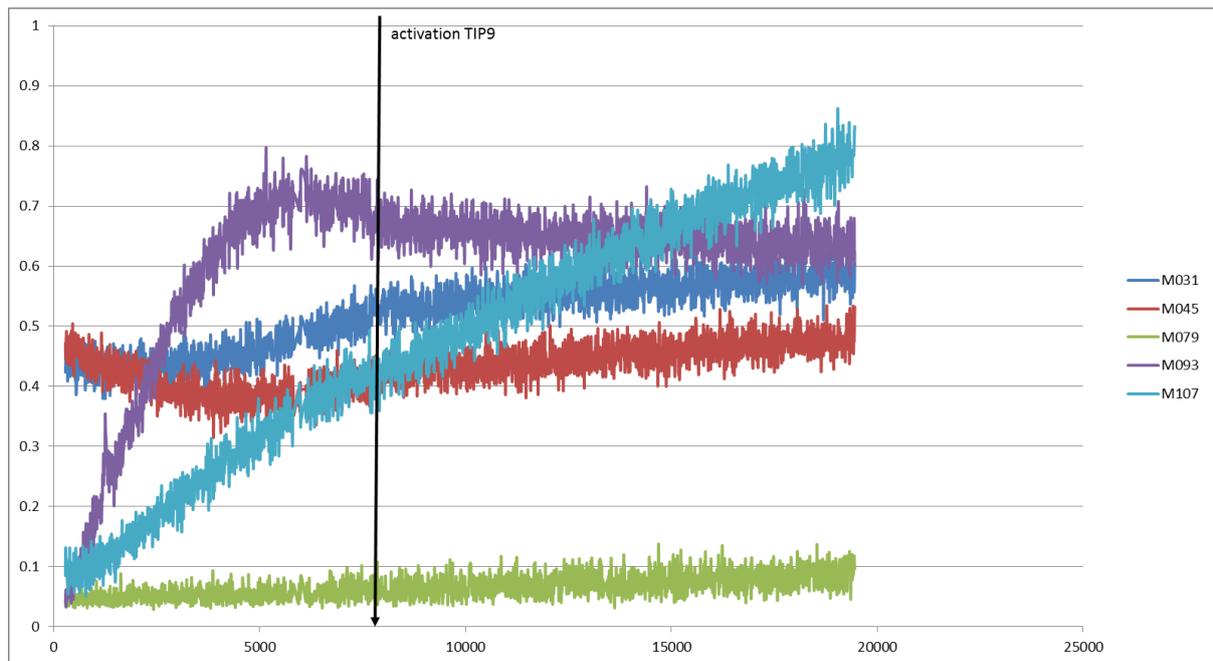
<sup>1</sup> Müller et al. MS/MS studies for the selective detection of isomeric biogenic VOCs. Atmos Meas Tech, 2, 703-712, 2009.



Les artefacts observés à  $t=1200$  et  $t=8000$ s correspondent au prélèvement d'un impacteur électrostatique basse pression ELPI+ afin de déterminer la taille de l'aérosol particulaire observé (Cf paragraphe suivant).

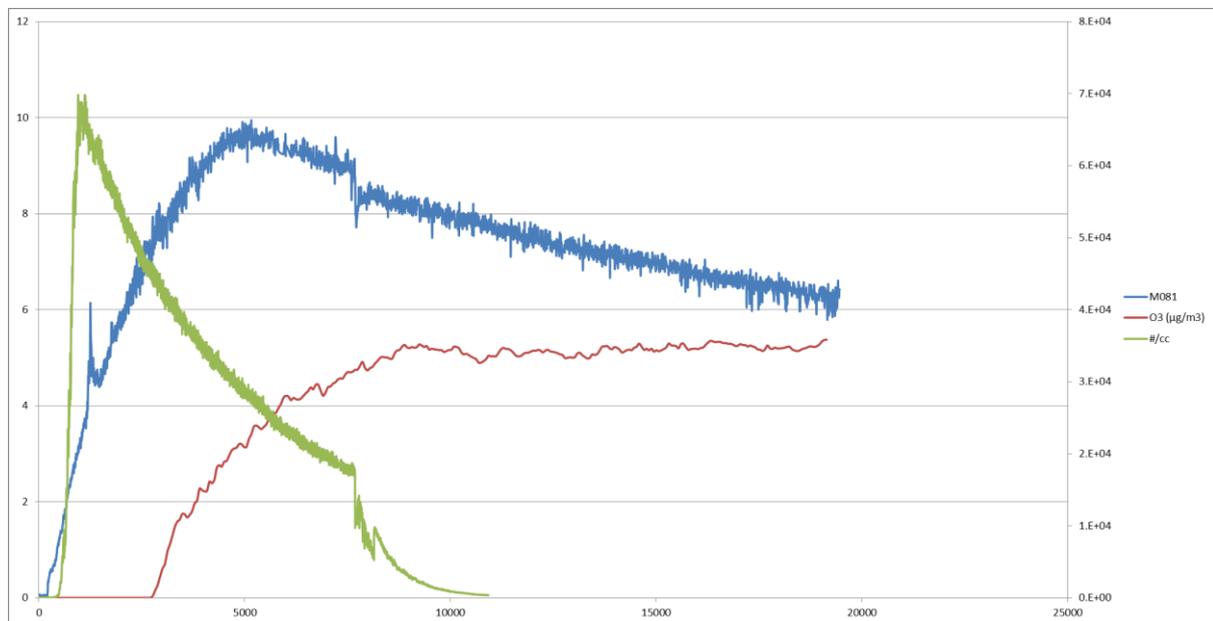
Le dispositif Teqoya a été allumé à  $t=7678$ s à sa pleine puissance (3/3). Aucun impact significatif n'a pu être observé sur les vapeurs d'essence de térébenthine.

Le suivi des masses 31 (formaldéhyde), 45 (acétaldéhyde), 79 (benzène), 93 (toluène) et 107 (xylène, éthyl-benzène) ne permettent pas de mettre en évidence une inflexion de la cinétique de ces espèces lors de l'utilisation du dispositif TIP9. Il est à noter que les espèces m93 et m107 sont des fragments d'ionisation des composés de l'essence de térébenthine.

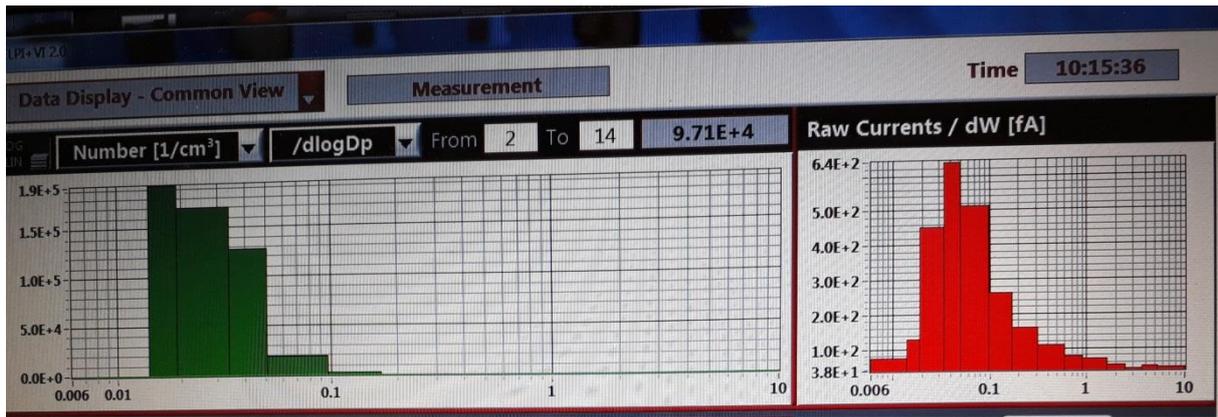


## 2.2 Mesure sur l'aérosol particulaire semi-volatile

Dans certaines conditions expérimentales, un aérosol particulaire semi-volatile apparaît lors de l'évaporation de l'essence de térébenthine. Cet aérosol est composé de gouttelettes particulaires ultra-fines et se manifeste lors de la phase d'évaporation.

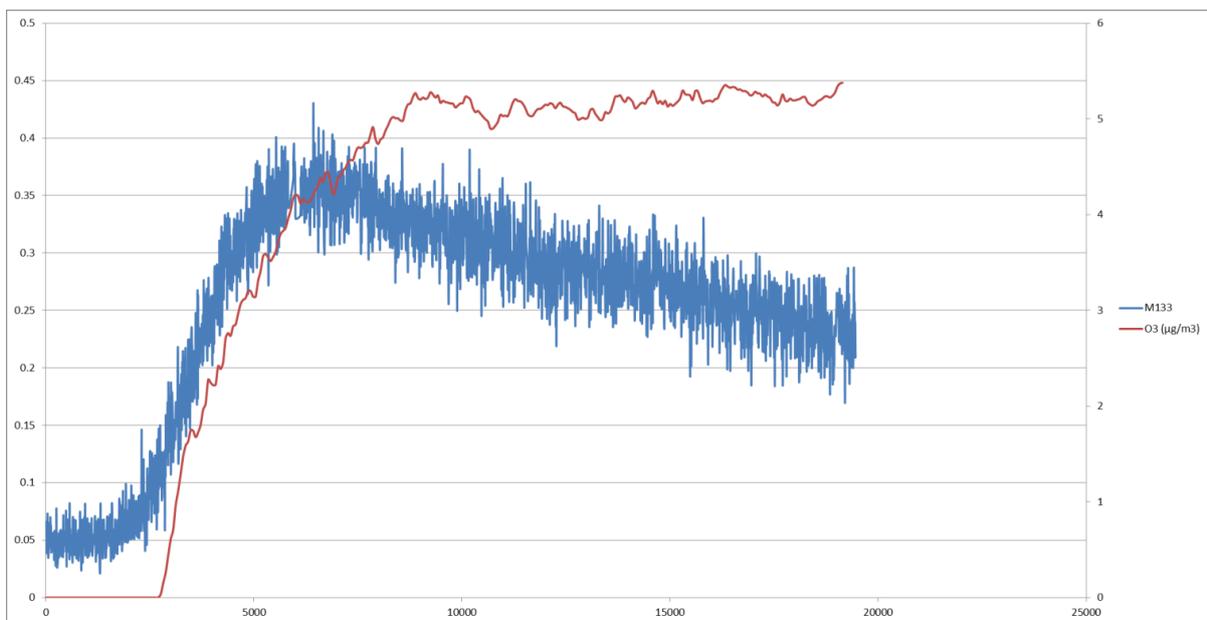


Cet aérosol, mesuré à l'ELPI, présente une taille comprise entre 40 et 60nm au maximum de concentration particulaire (t=1050) et forme ensuite des gouttelettes de taille supérieure (100-300nm) par des phénomènes de coalescence expliquant ainsi la diminution de la concentration en nombre observée. L'activation du TIP9 à t=7678s provoque une rupture franche dans la décroissance particulaire naturelle observée, confirmant ainsi son action sur les particules en suspension.



### 2.3 Mesure d'ozone

Un suivi de la concentration en ozone a été également réalisé afin de déterminer si le dispositif TIP9 pouvait générer ce produit et s'il était susceptible de provoquer des sous-réactions d'oxydations avec les terpènes conduisant à la formation d'autres molécules.



Lors de la phase d'évaporation des terpènes, la concentration d'ozone mesurée dans le caisson augmente de 0 à  $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et se stabilise à  $t=9180\text{s}$ .

L'activation du TIP9 à  $t=7678\text{s}$  ne provoque pas d'augmentation statistiquement significative de la concentration en ozone.

Cependant, il n'est pas à exclure, les composés terpéniques absorbant dans le rayonnement ultraviolet, qu'il puisse y avoir une interférence entre certains composés évaporés et la mesure d'ozone par l'analyseur (mesure à 260nm). En effet, le composé  $m/z=133$  identifié comme le 1,2,3,4-tetrahydronaphtalène présente des maximum d'absorption du rayonnement ultraviolet à 259, 266, 274 et 286nm et présente une cinétique d'apparition corrélée à la mesure d'ozone.

### 3 Conclusions de l'étude

L'utilisation du dispositif Teqoya TIP9 dans les conditions expérimentales pré-citées:

- Ne provoque pas d'apparition de composés tiers dans les limites de détection des dispositifs analytiques utilisés
- Ne produit pas d'ozone pouvant induire des réactions secondaires et/ou l'apparition d'aérosols organiques secondaires
- Exacerbe la décroissance de l'aérosol particulaire observé lors de l'évaporation des terpènes.

L'utilisation, ou non, de lampe UV ne modifie pas ces comportements.