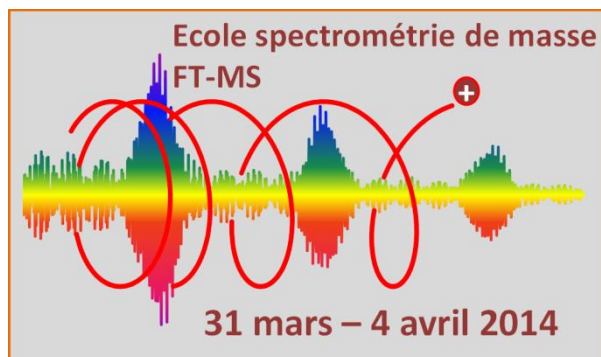


Laboratoire de Chimie et Physique – Approches Multi-échelles des milieux complexes Université de Lorraine



Environnement et Gestion durable des ressources
Approches non-ciblées

Frédéric Aubriet

frederic.aubriet@univ-lorraine.fr

Environnement

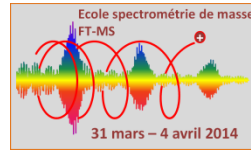
Biohuiles

Pétroléomique

L'environnement

Les contaminants

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



Industrie

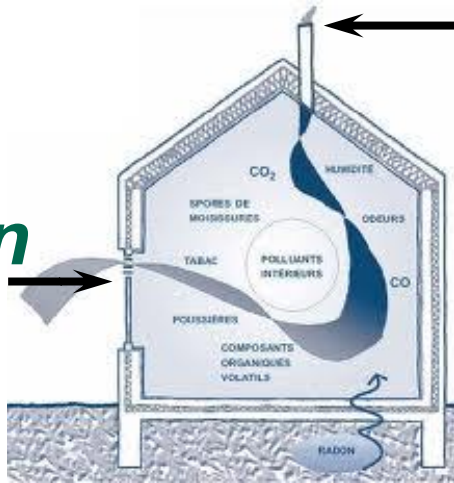


Transport

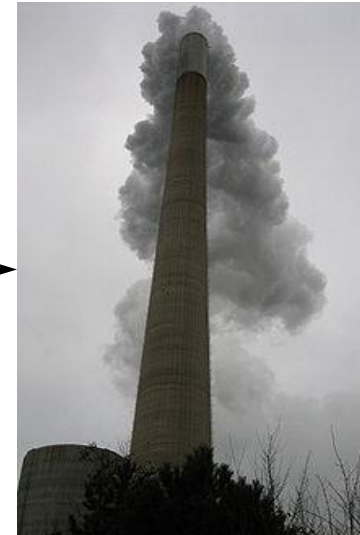


Pollution outdoor

Pollution indoor



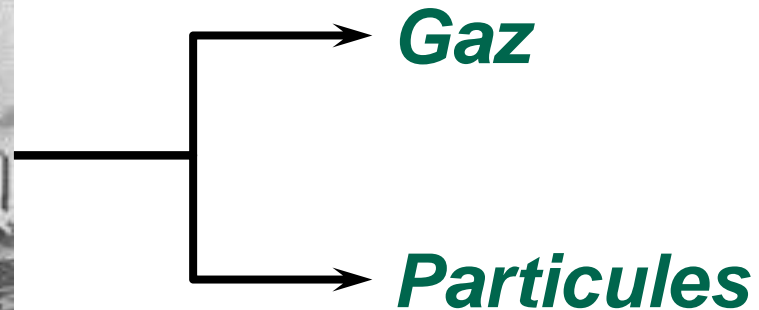
Energie



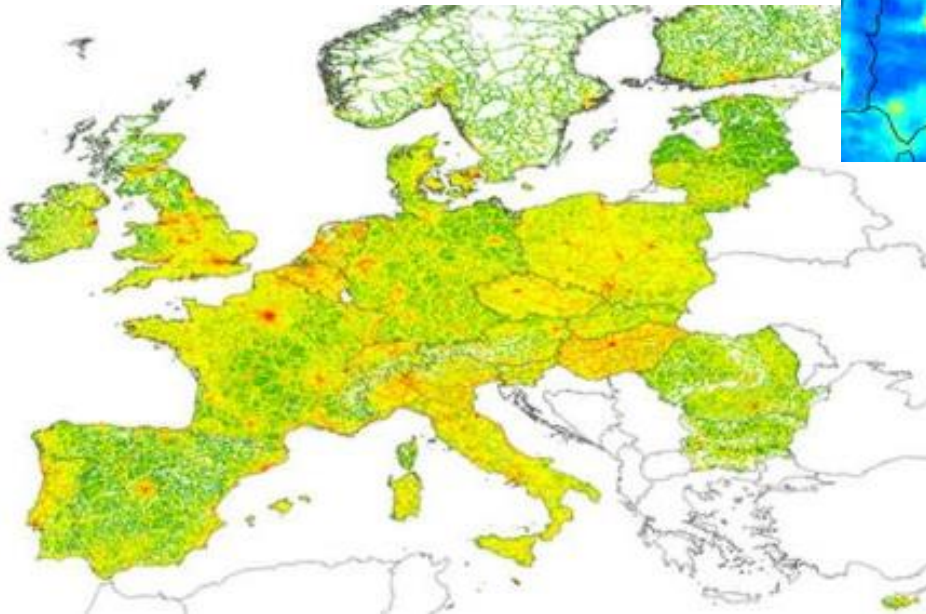
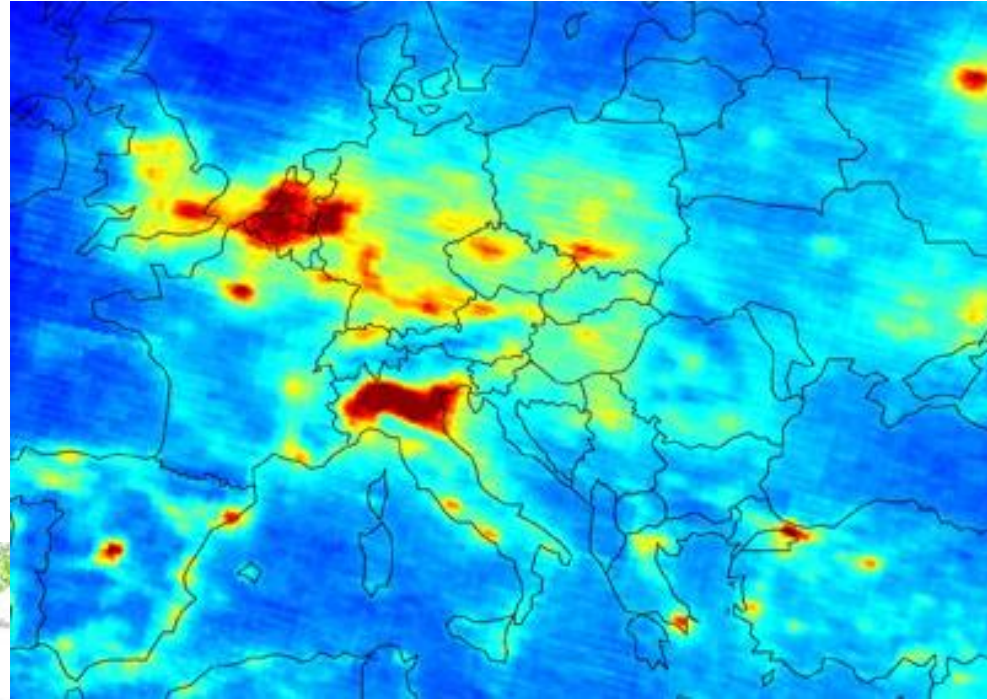
Chauffage résidentiel

Composition complexe :

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

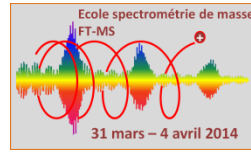


Oxyde d'azote NO₂
Source
European Space Agency



Particules en suspension
Source
Agence Européenne pour l'Environnement

Pollution atmosphère : un milieu dynamique



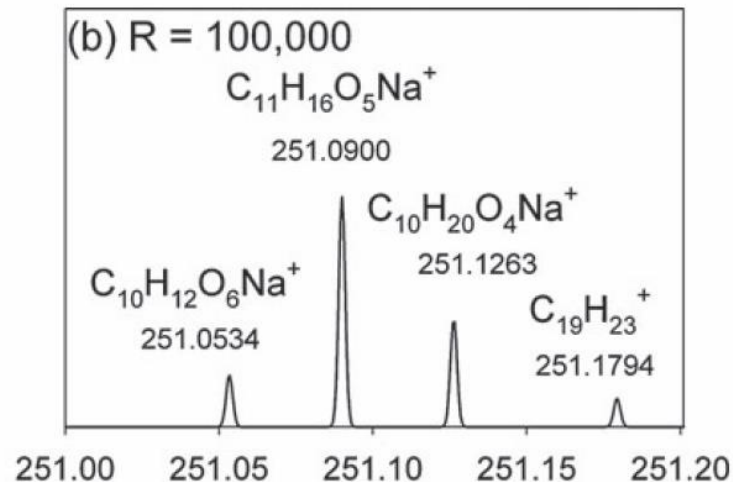
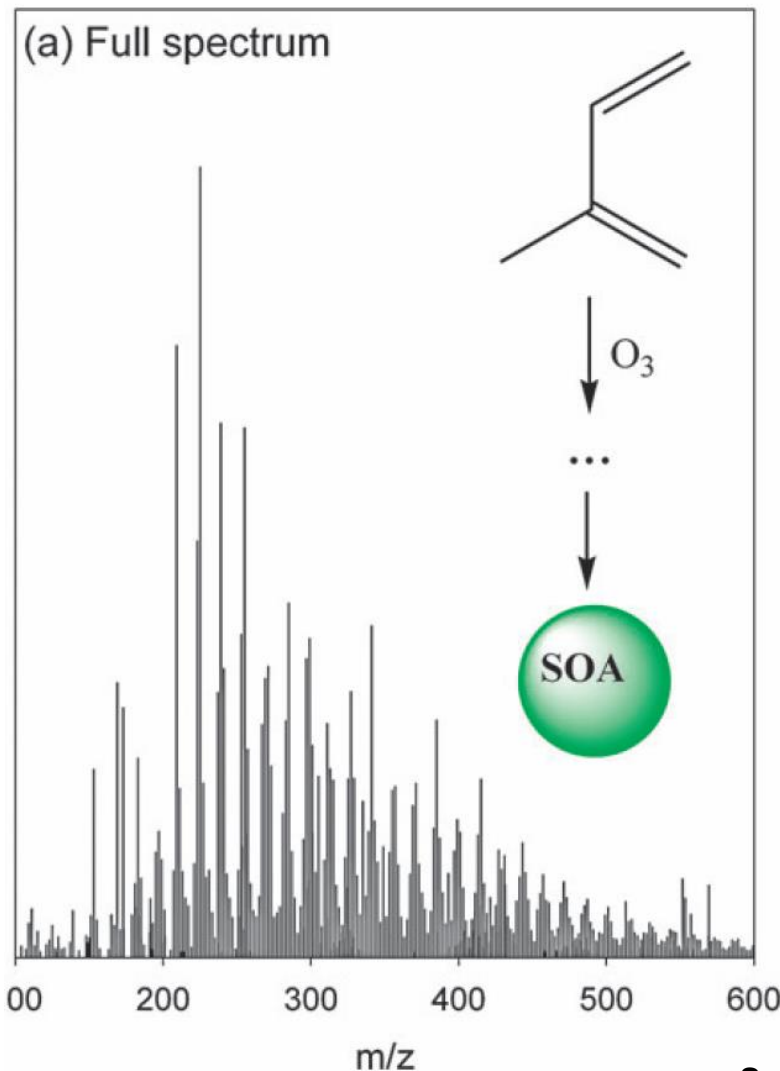
Il existe deux types de pollutions :

- 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

Ecole Thématique Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier



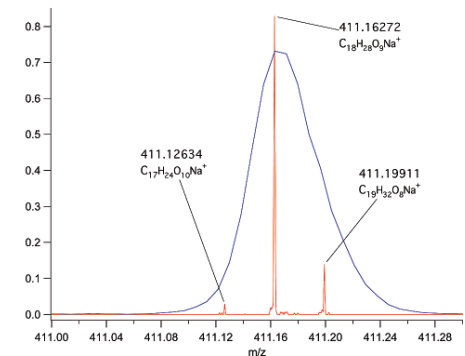
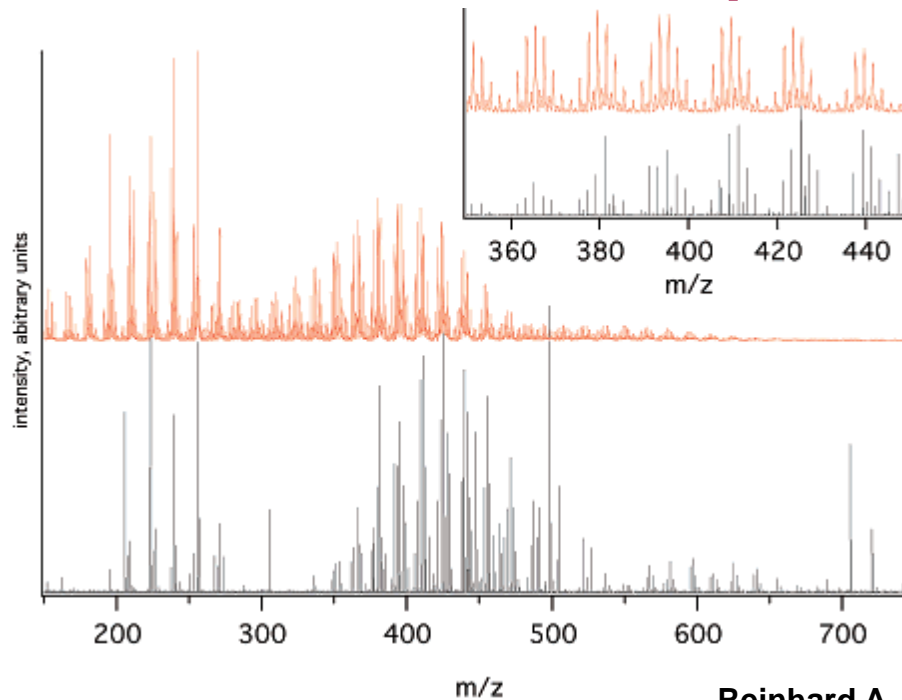
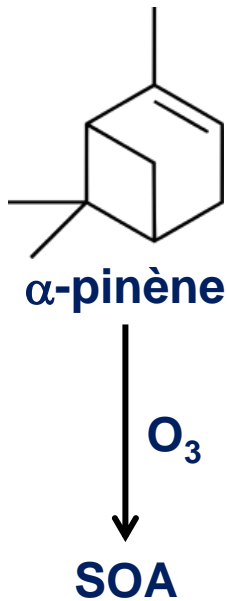
Analyse ESI – Orbitrap MS



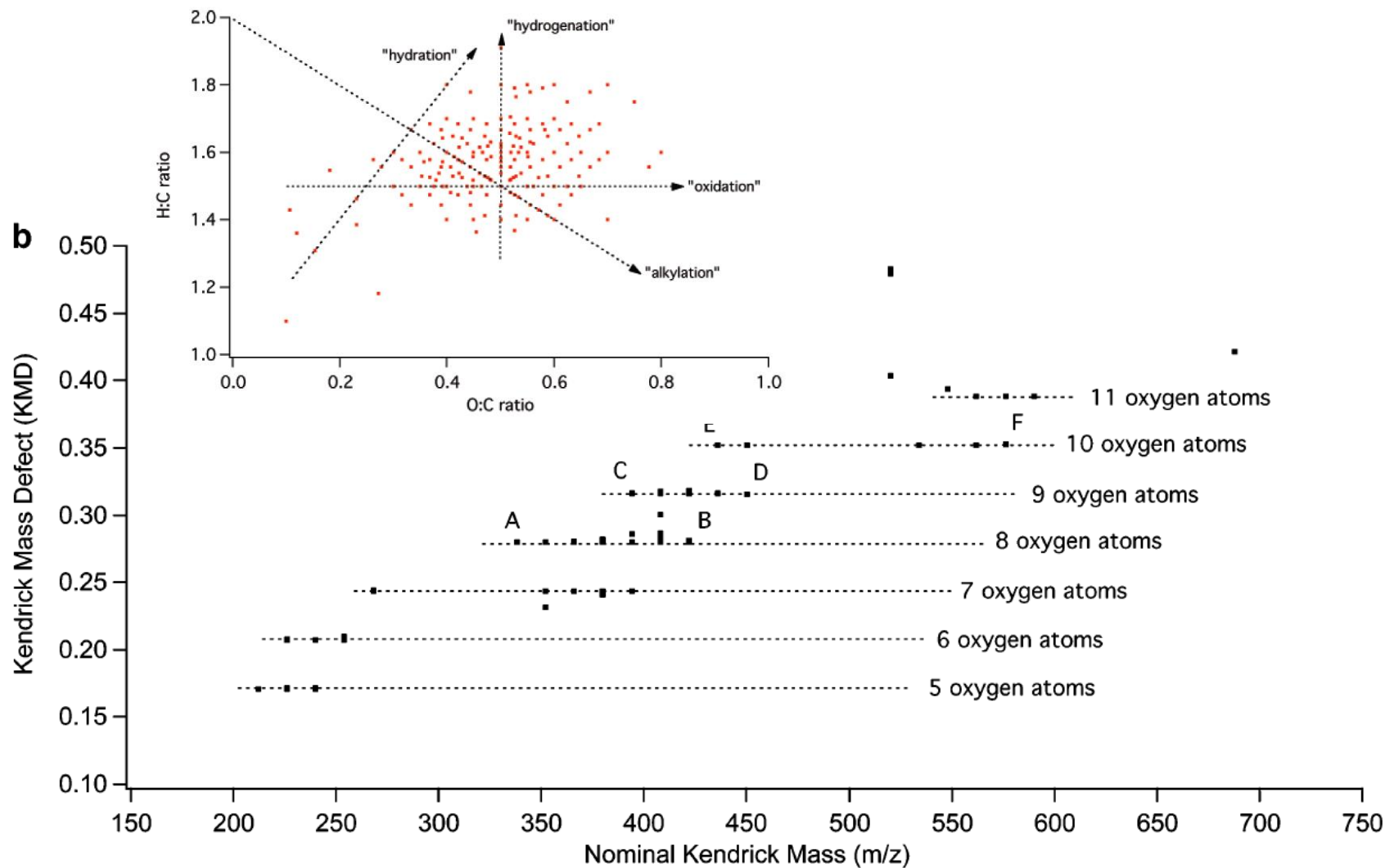
Aérosols organiques secondaires Pollution outdoor

Les aérosols associés à l' α -pinène

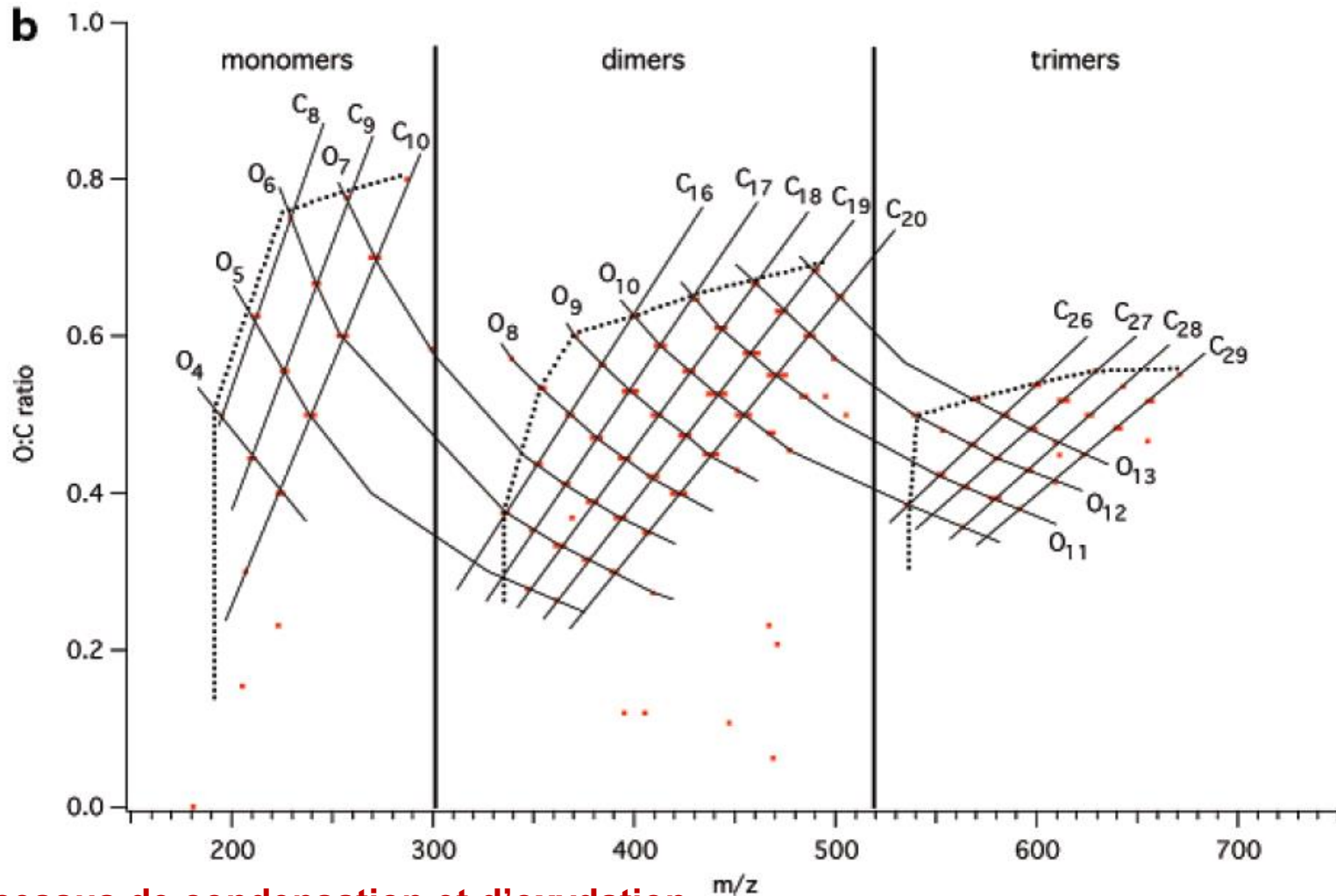
Les aérosols organiques secondaires représentent près de 50 % de la quantité de particules atmosphériques, ils sont produits par différents processus (oxydation par l'ozone ou les radicaux hydroxyles) à partir de molécules gazeuses issues des activités humaines ou produites naturellement



SOA de l' α -pinène



SOA de l' α -pinène



Processus de condensation et d'oxydation

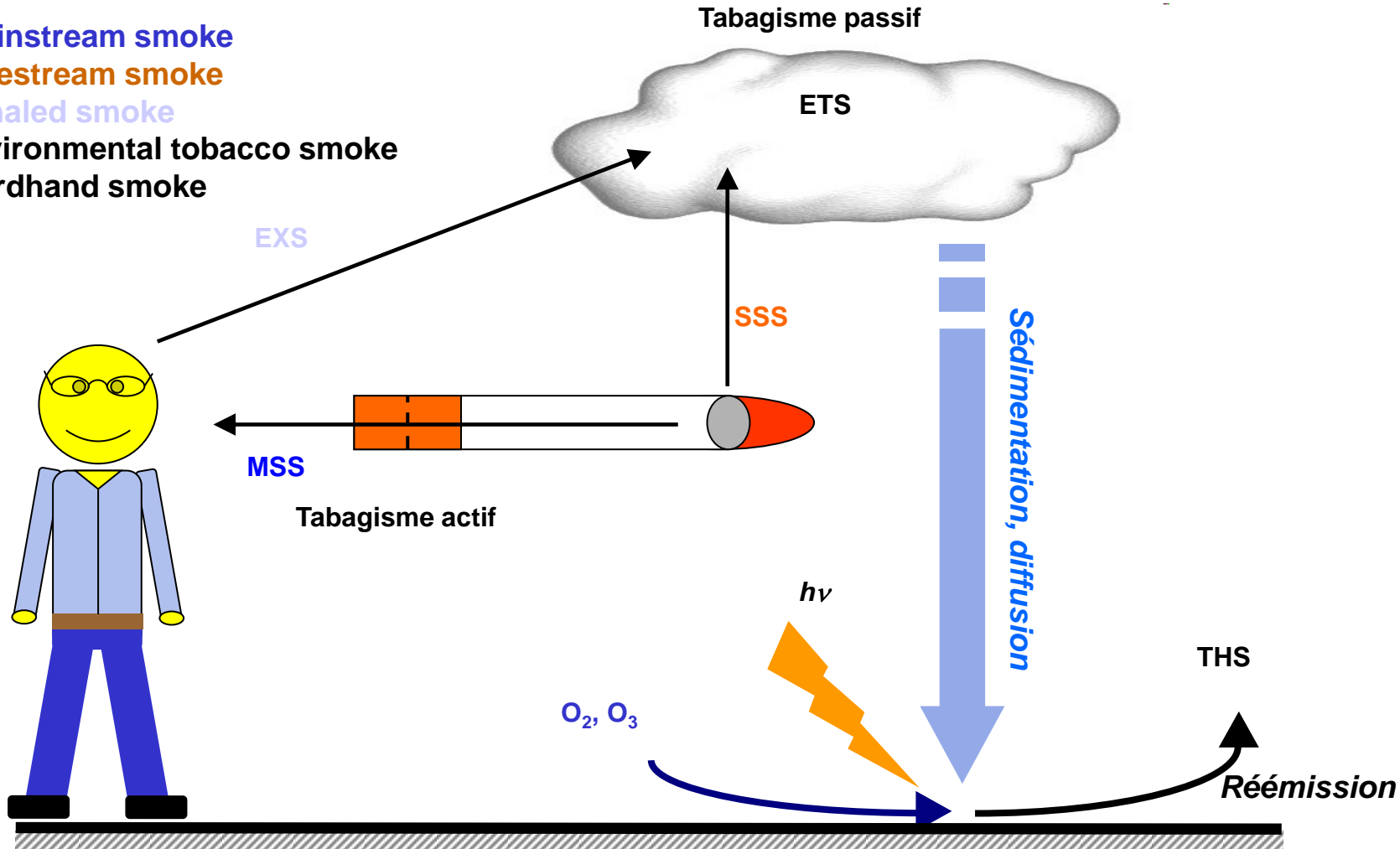
Etude de produits de combustion de substances naturelles

Pollution indoor

Les fumées de cigarette

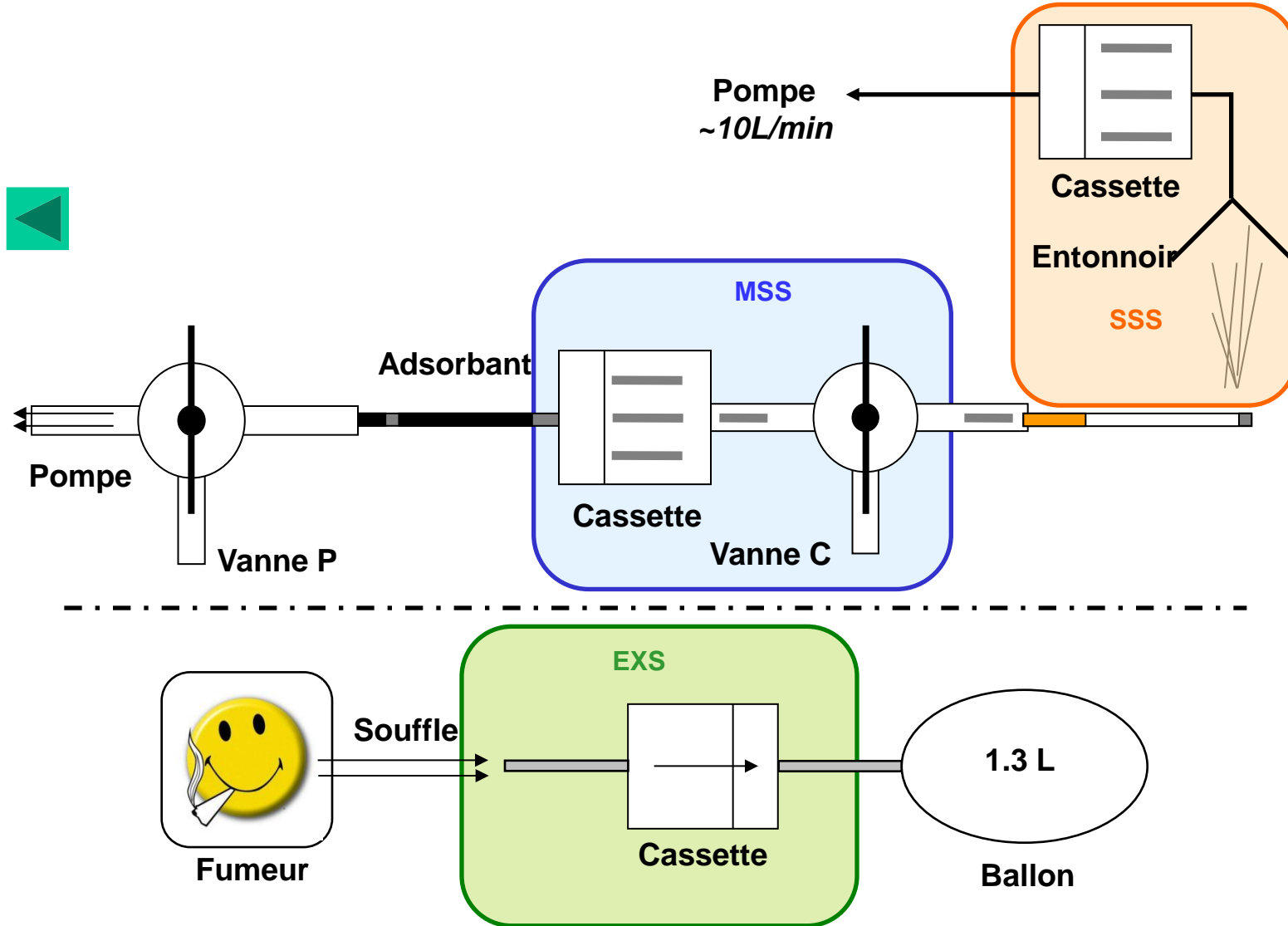
Les différents types de fumées

- MSS** : Mainstream smoke
- SSS** : Sidestream smoke
- EXS** : Exhaled smoke
- ETS** : Environmental tobacco smoke
- THS** : Thirdhand smoke



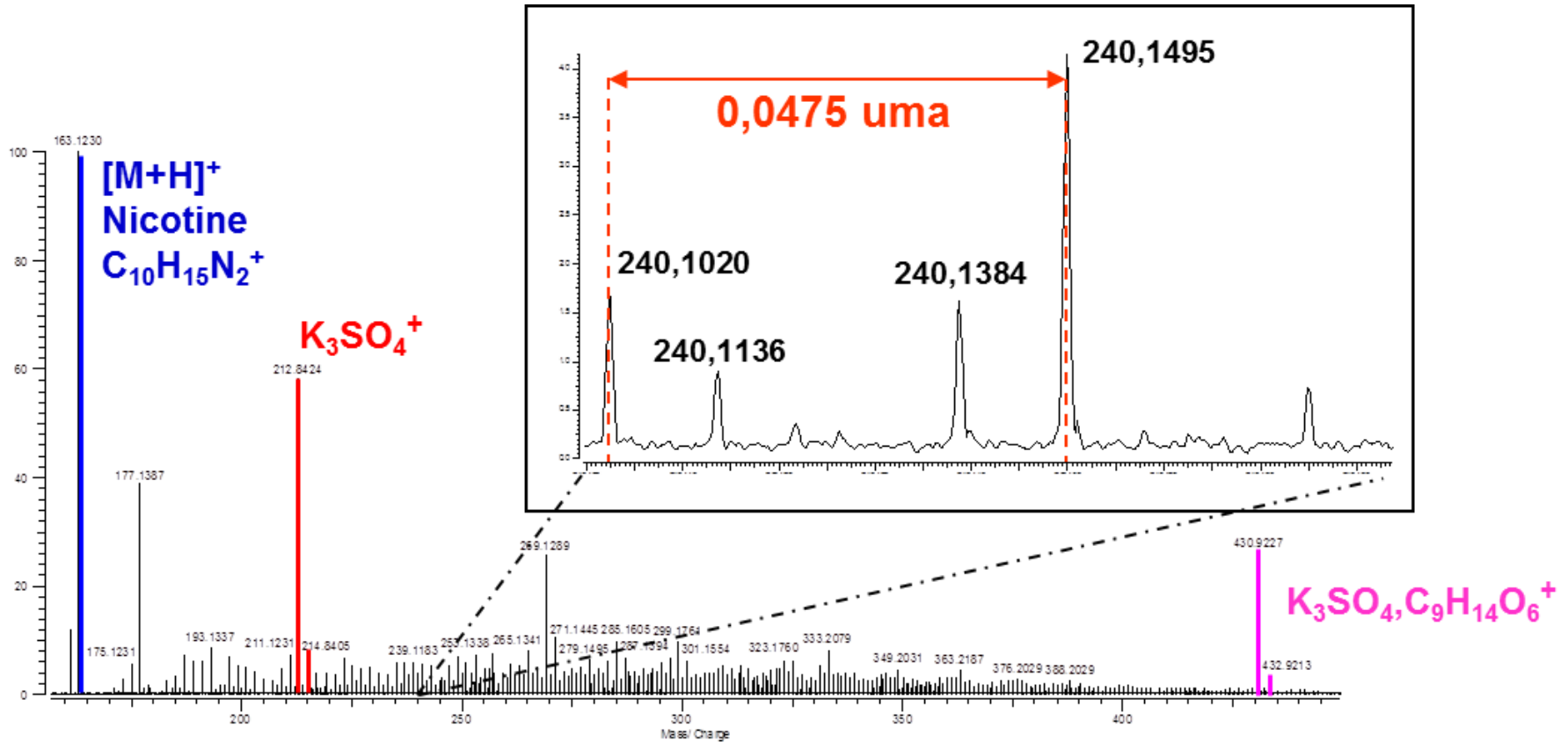
Prélèvements

Ecole Thématique Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier



Analyse LDI-FTICRMS

Ecole Thématique Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier



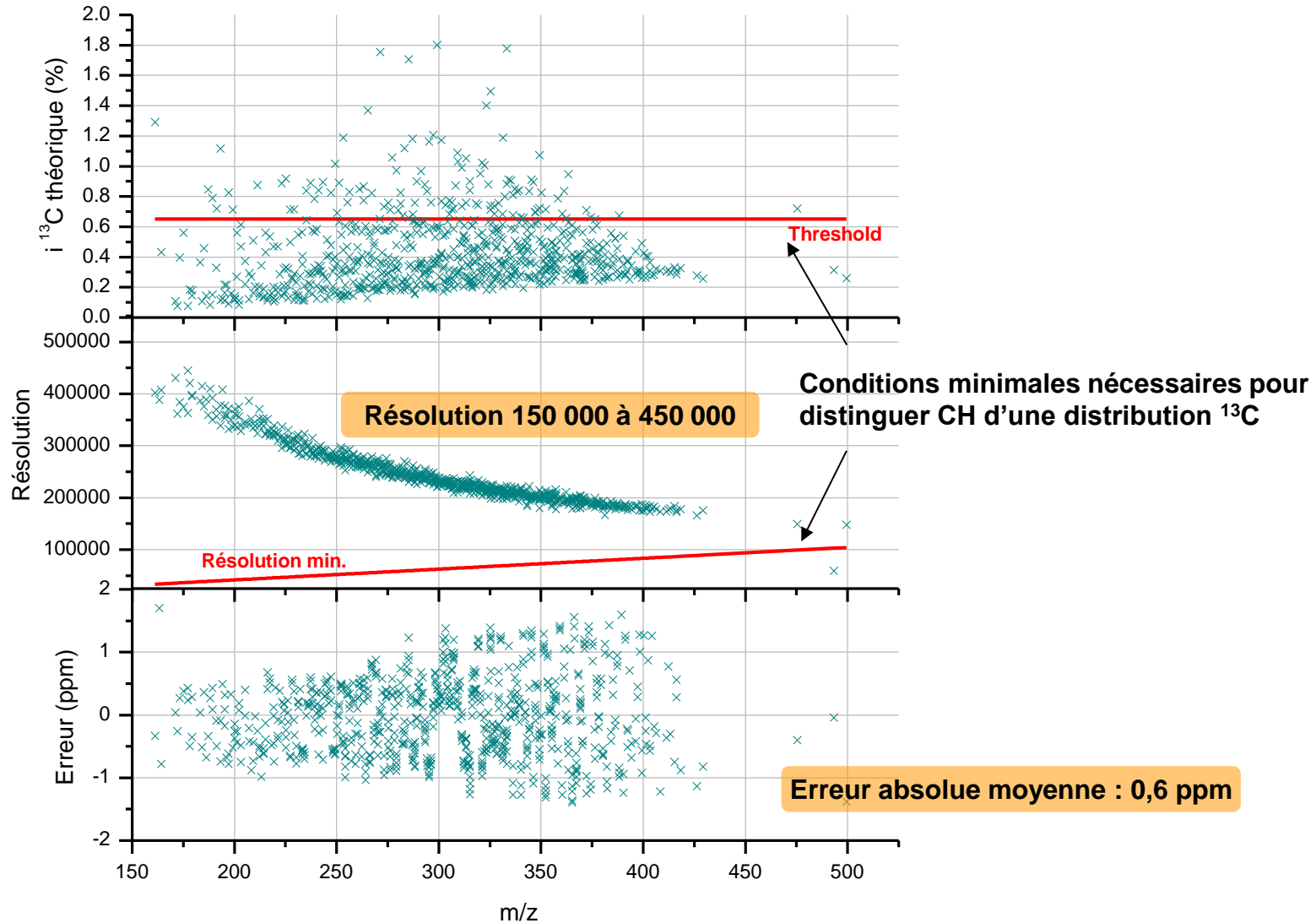
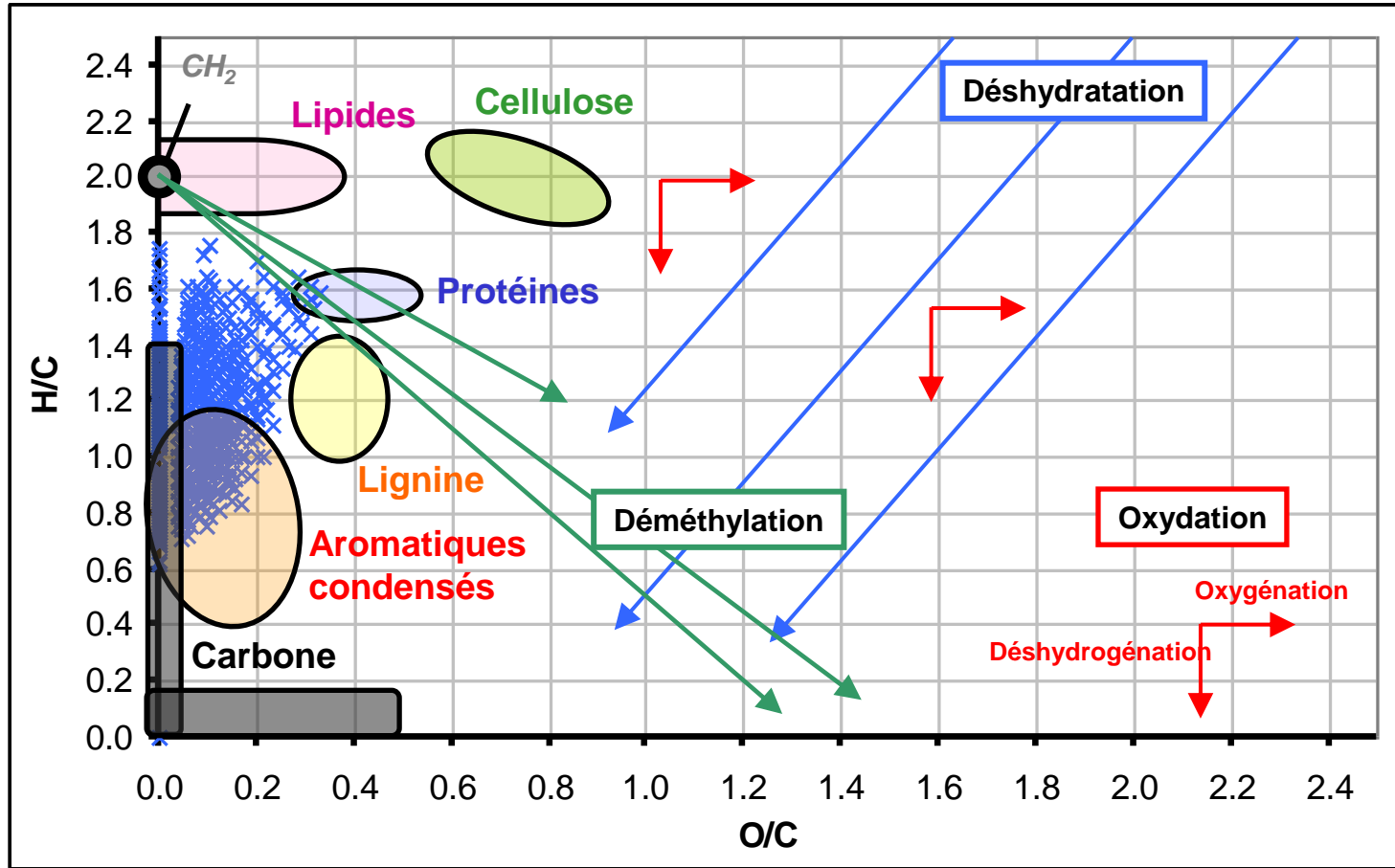


Diagramme de Van Krevelen

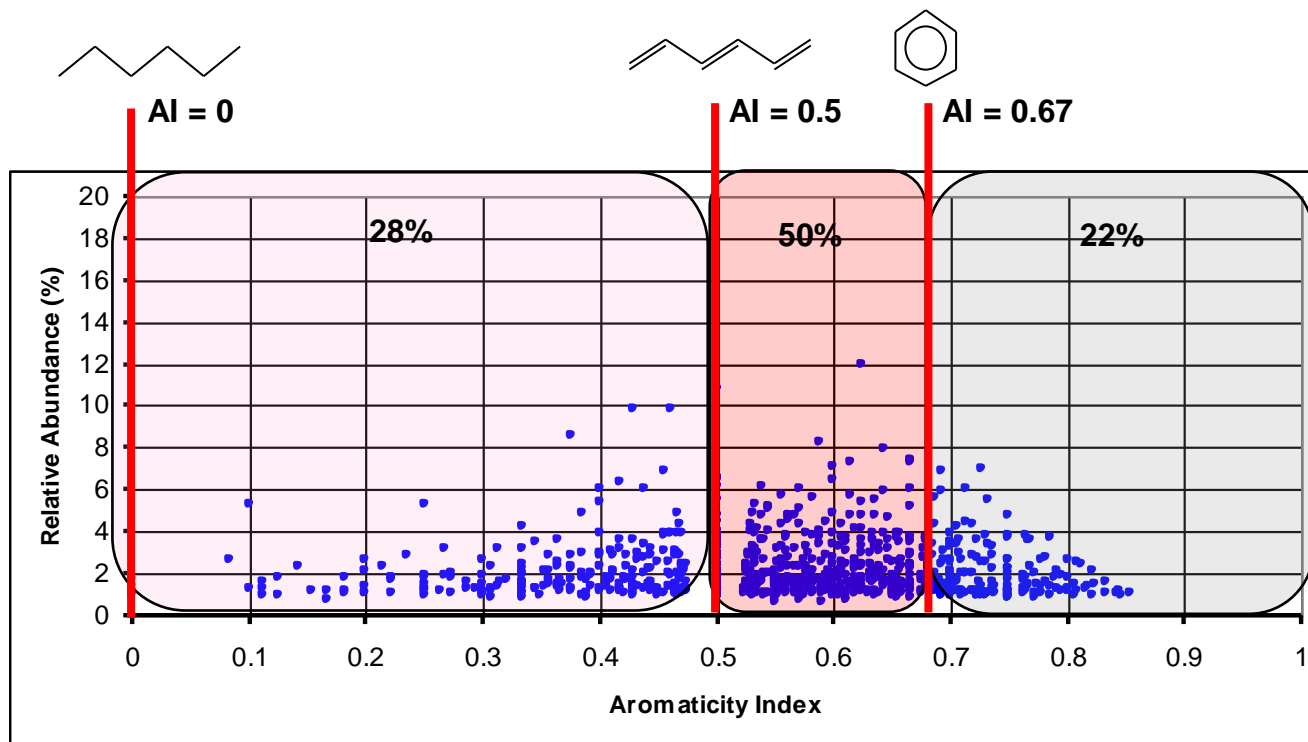


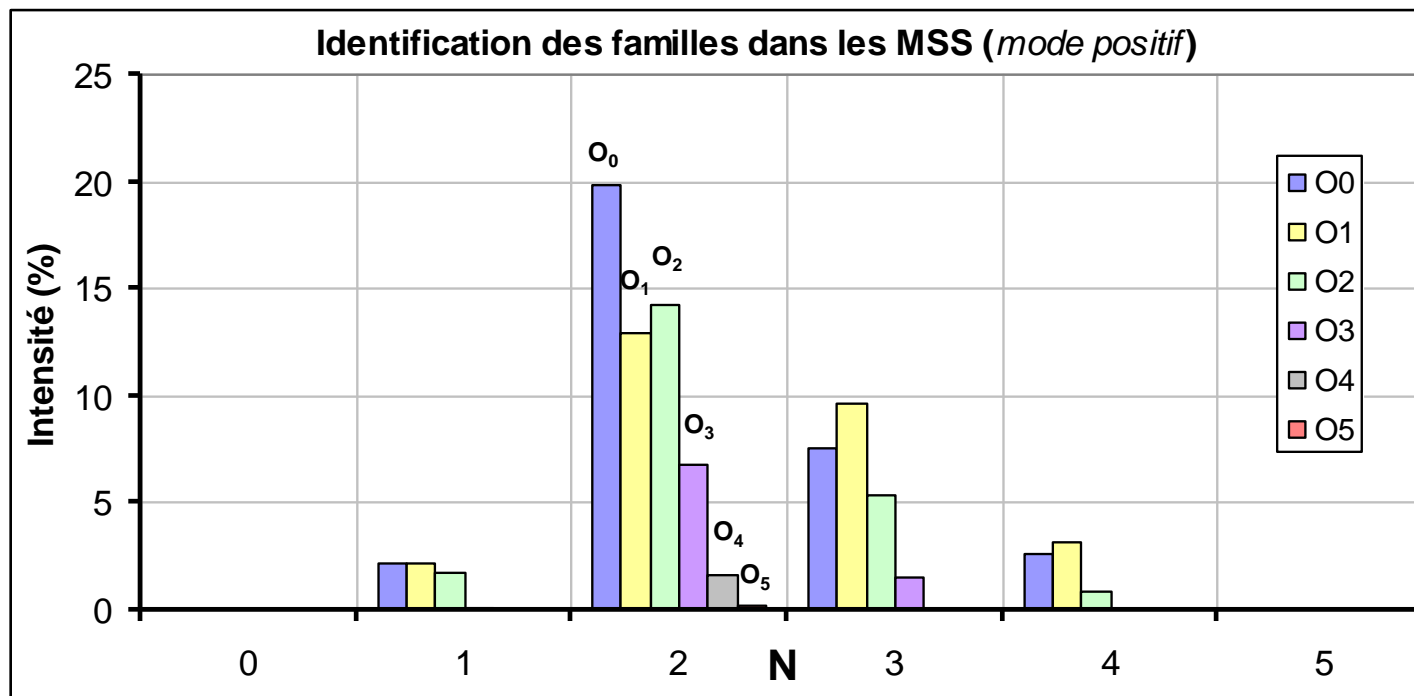
Molécules carbonées dans la zone des aromatiques condensés

Indice d'aromaticité

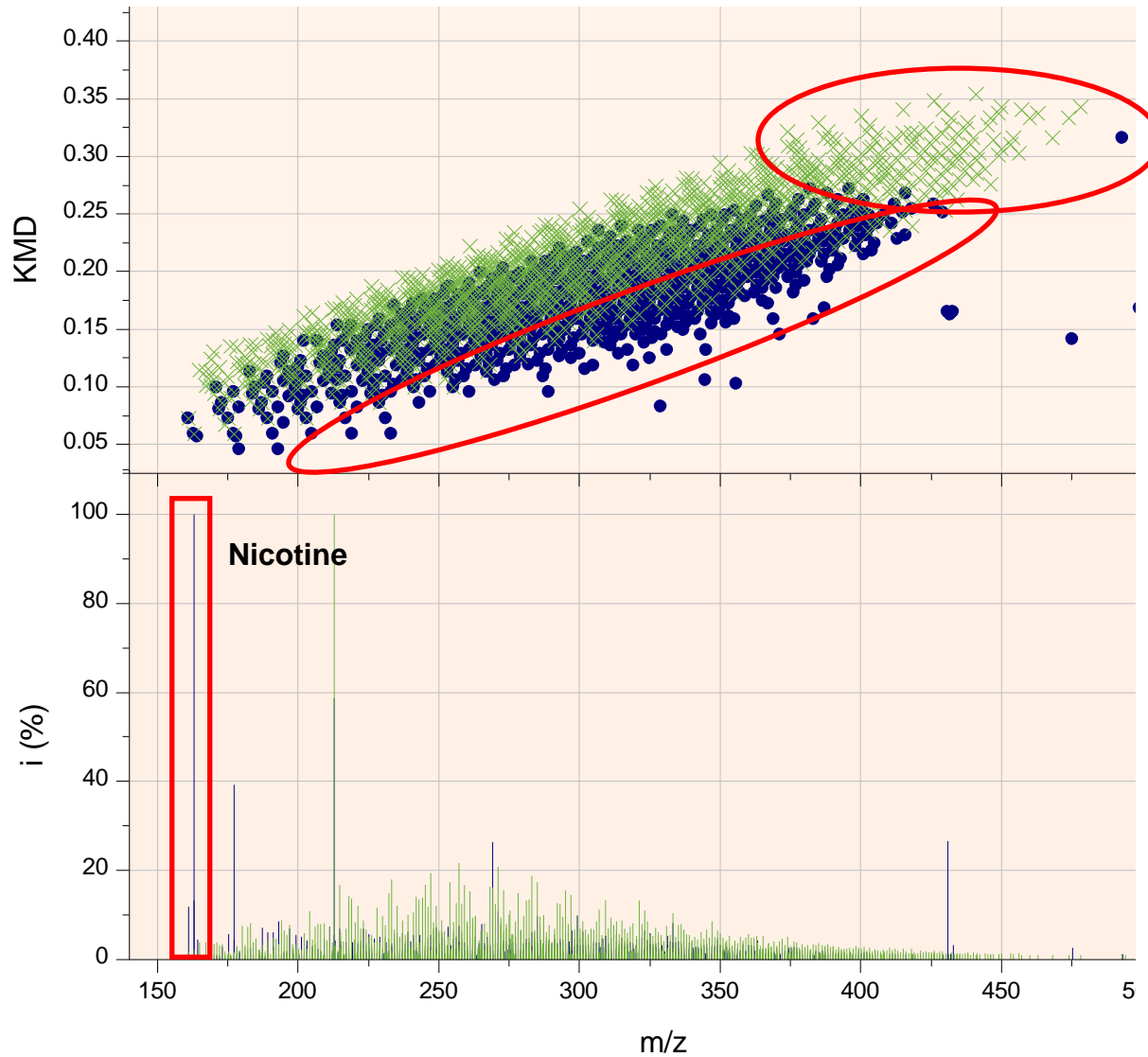
$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1$$

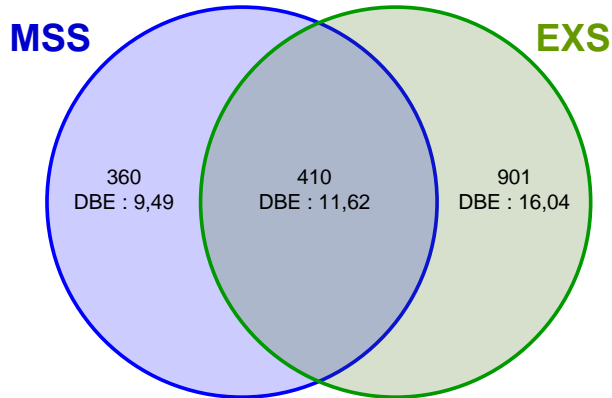
$$AI = \frac{1 + C - O - S - 0.5H}{C - O - S - N - P}$$



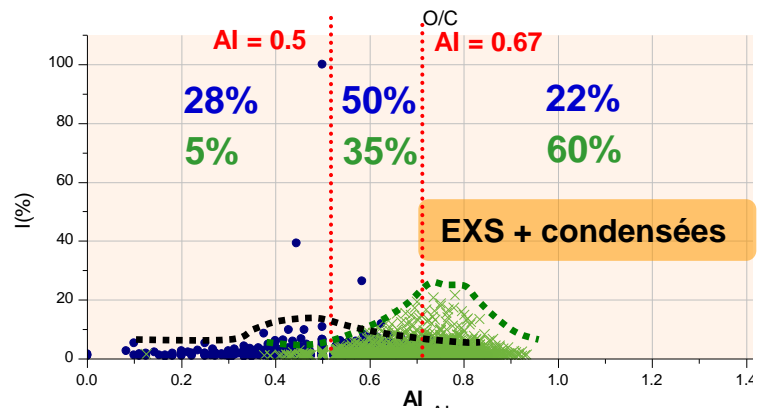
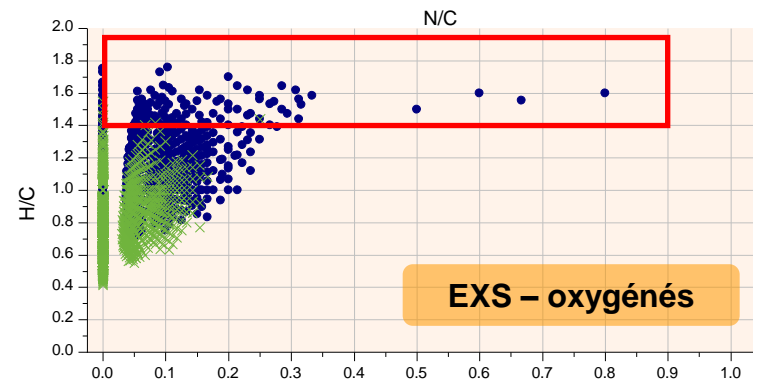
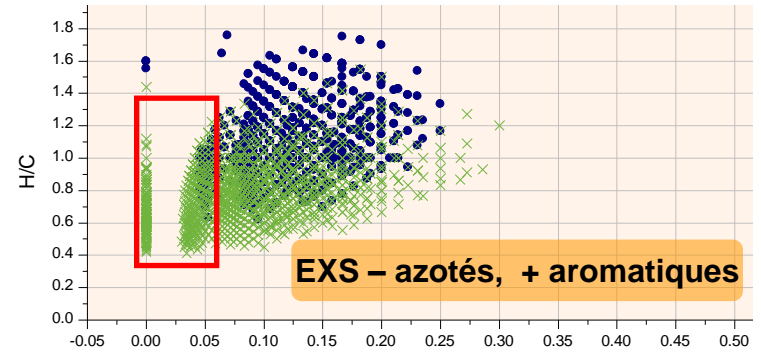


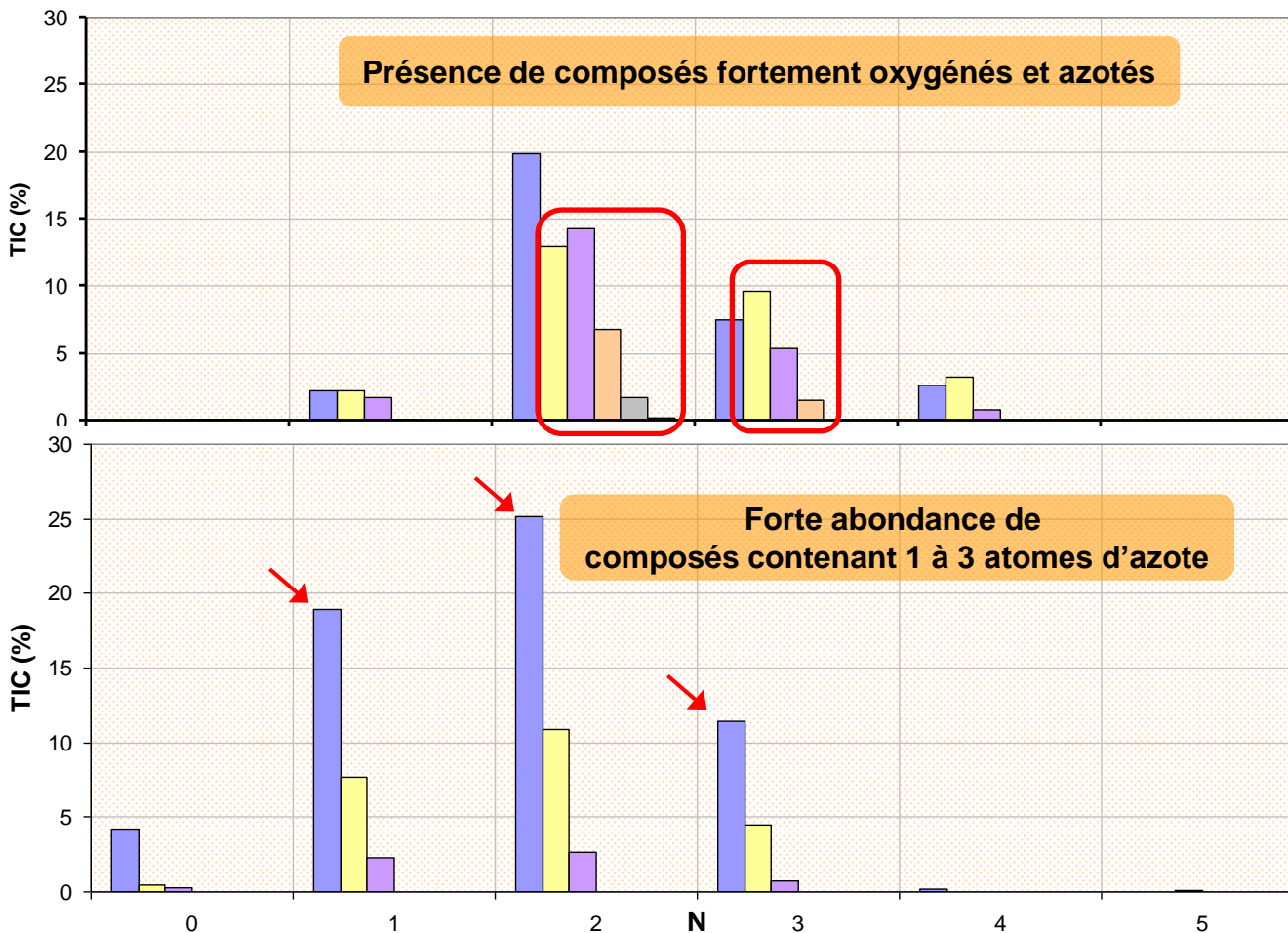
Molécules organiques essentiellement azotées avec ou sans atomes d'oxygène





- **Rapports H/C fortement différents**
- **Taux d'oxygène fortement différent**
- **Aromatiques condensés très présents dans les EXS**
- **901 composés spécifiques aux EXS**





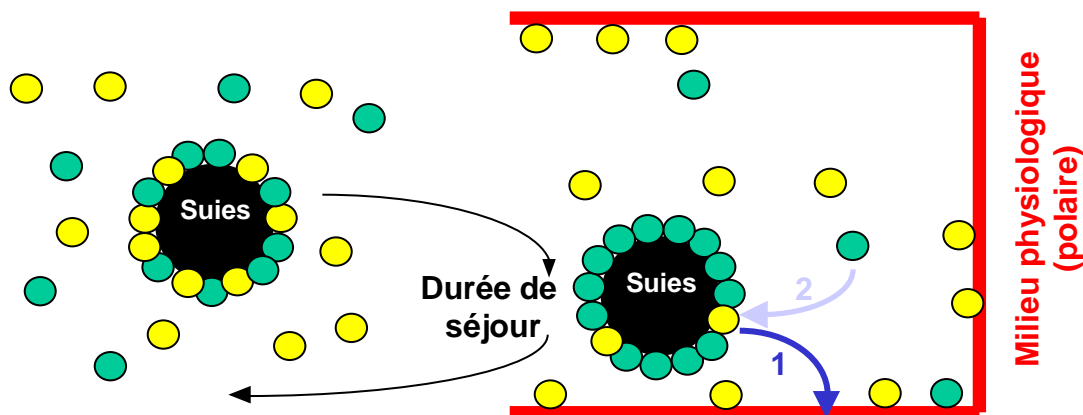
➤ Forte abondance des composés oxygénés et azotés dans les MSS

➤ Forte abondance de composés hétérocycliques aromatiques condensés dans les EXS

	Aromaticité	Taux d'azote	Taux d'oxygène
MSS	-	+	+
EXS	+	-	-

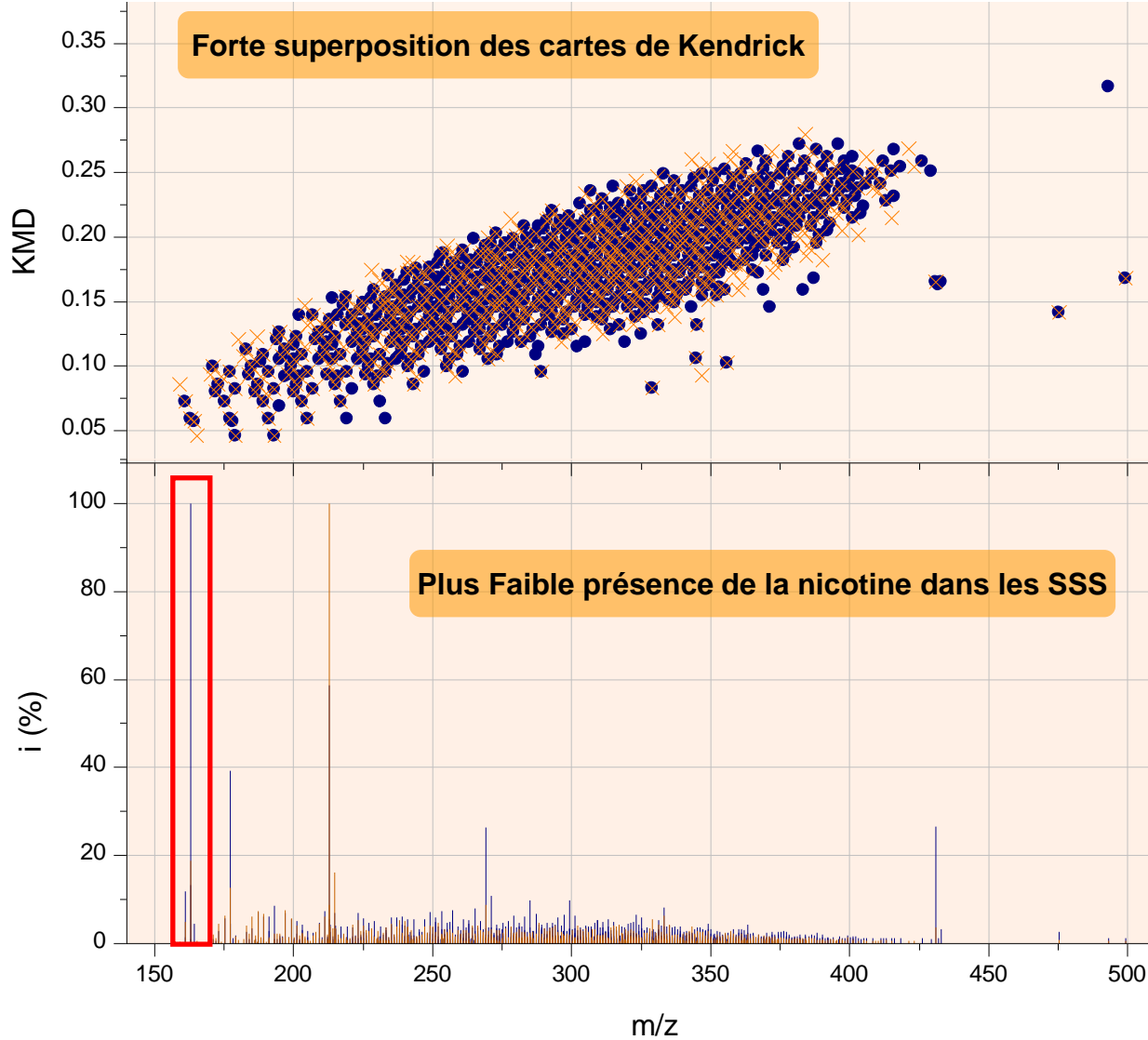
Plus faible polarité des composés présents dans les EXS

- Molécule polaire
- Molécule apolaire

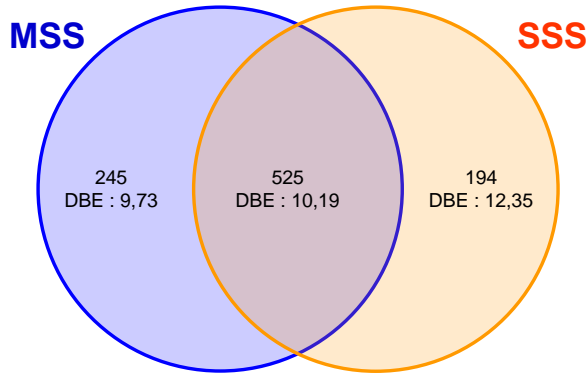


Rétention préférentielle des molécules polaires dans l'organisme
Enrichissement en molécules moins polaires

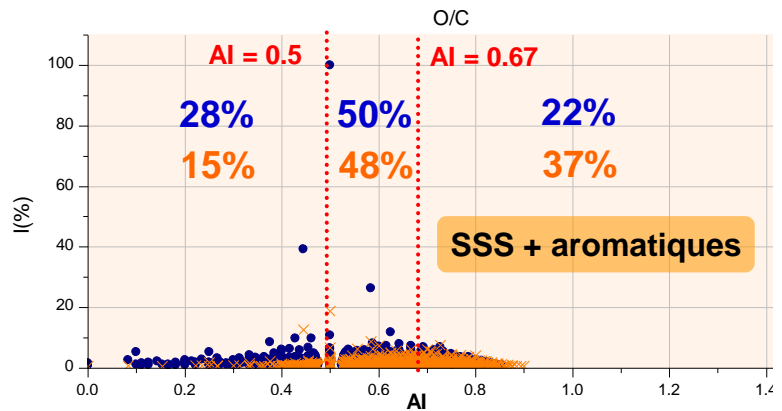
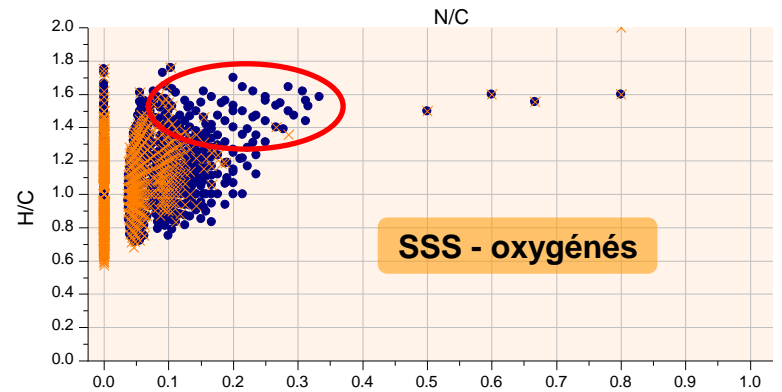
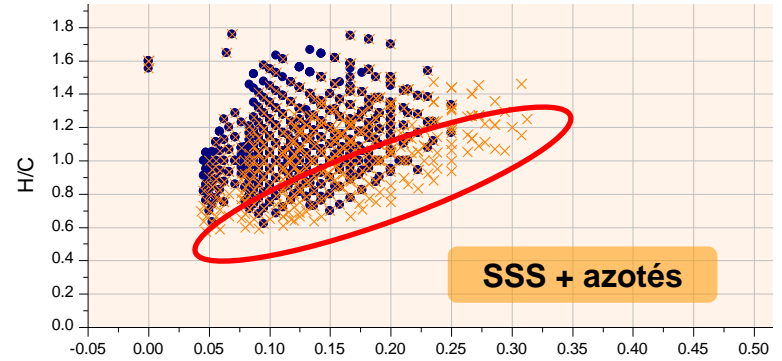
MSS/SSS (1)



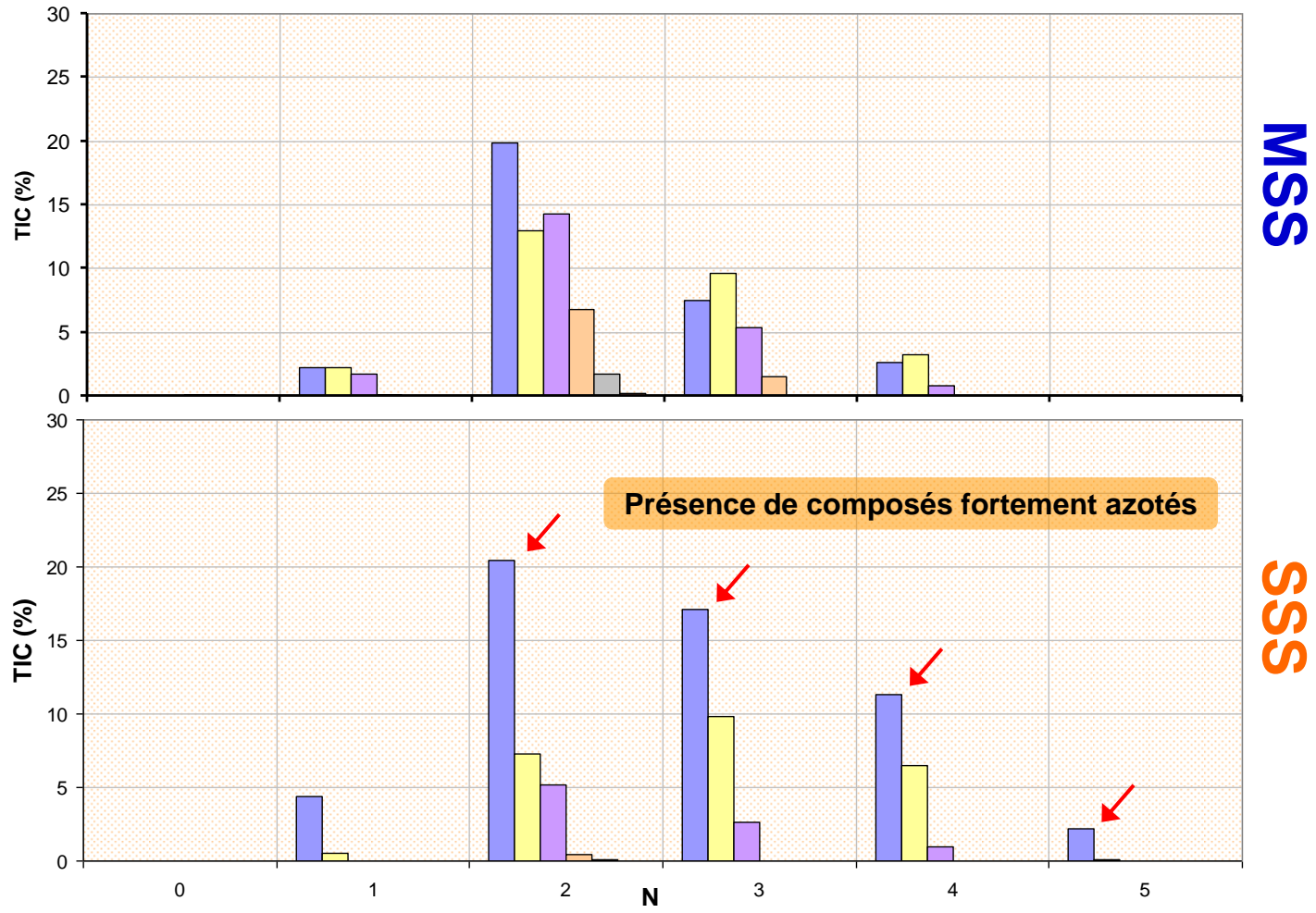
MSS/SSS (2)



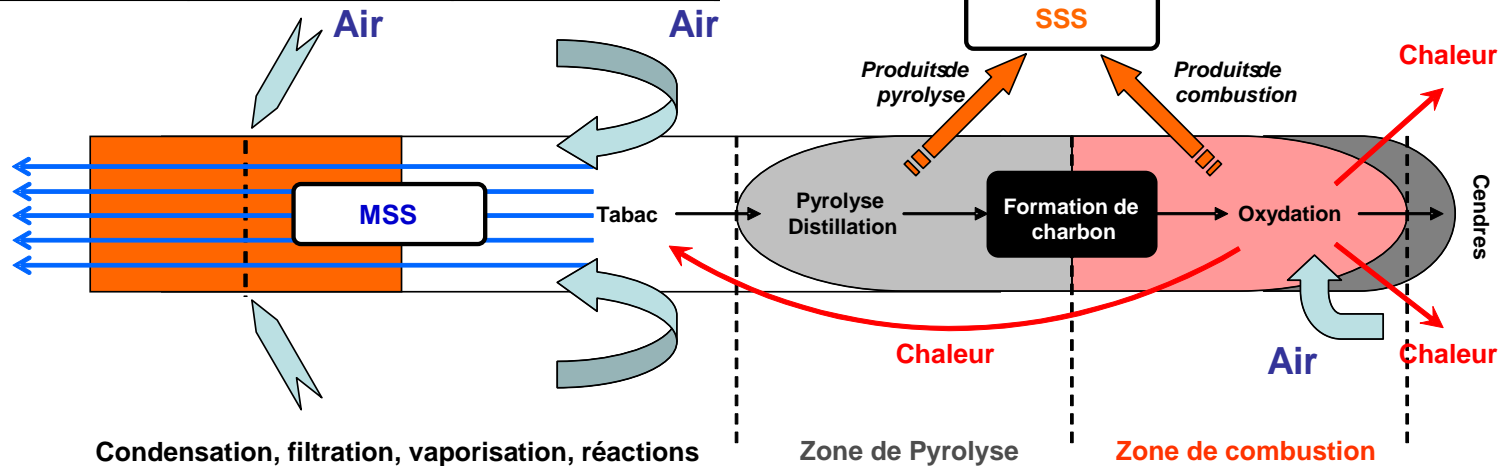
- **Compositions chimiques des fumées relativement différentes**
- **Grand nombre de molécules aromatiques**



MSS/SSS (3)



	Aromaticité	Taux d'azote	Taux d'oxygène
MSS	-	-	+
SSS	+	+	-



Entre deux bouffées :

Apport en oxygène faible

- Prépondérance des produits de pyrolyse
Augmentation de l'aromaticité (déshydrogénation...)
Diminution du taux d'oxygène/molécule (déshydratation...)
Azotes piégés dans des systèmes aromatiques

Zone de distillation limitée

- Peu de transfert tabac-fumée

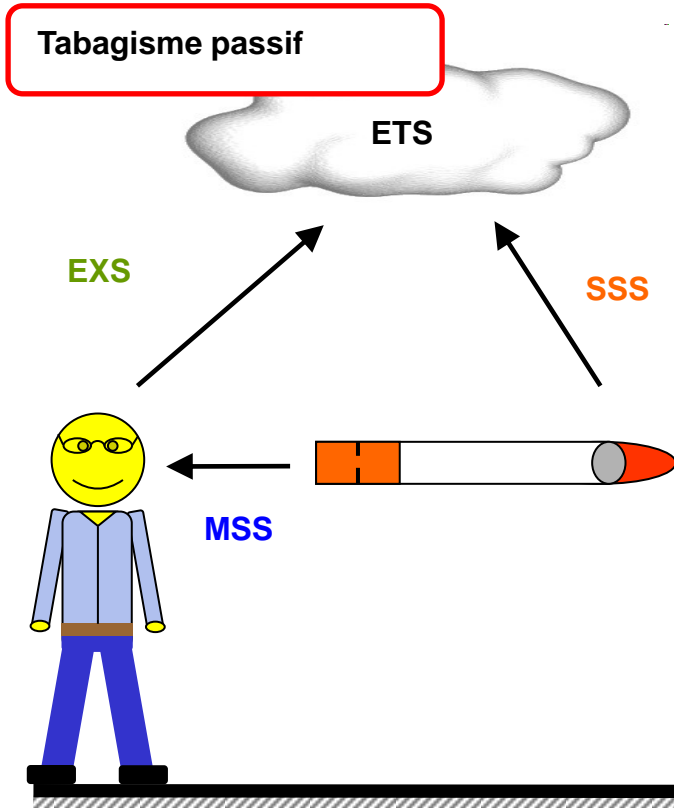
Au cours d'une bouffée :

Apport en oxygène

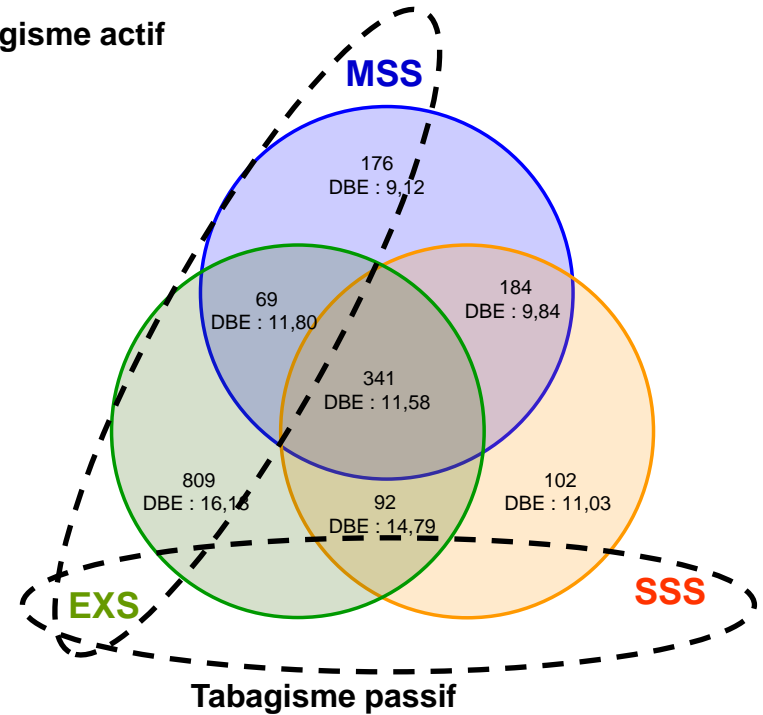
- Produits de pyrolyse + combustion
Production importante de NOx

Passage des fumées au travers du tabac

- Phénomènes d'échanges tabac-fumée
composés plus aliphatiques
- Incorporation d'air dans les fumées
Réactions d'oxydations avec les espèces réactives de la fumée



Tabagisme actif



➤ **Tabagisme passif**
Exposition à des molécules fortement aromatiques, faiblement oxygénées

➤ **Tabagisme actif**
Exposition à des molécules aromatiques et oxygénées, exposition aux molécules polaires.

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

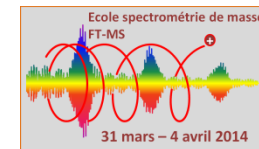
Dépôt de TCNQ
Solution saturée dans MeOH
193 nm Irradiance $\sim 5 \times 10^6$ W/cm²

Adaptation de la méthodologie décrite dans

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

Différenciation Cr(III)/Cr(VI)

Analyse semi-quantitative

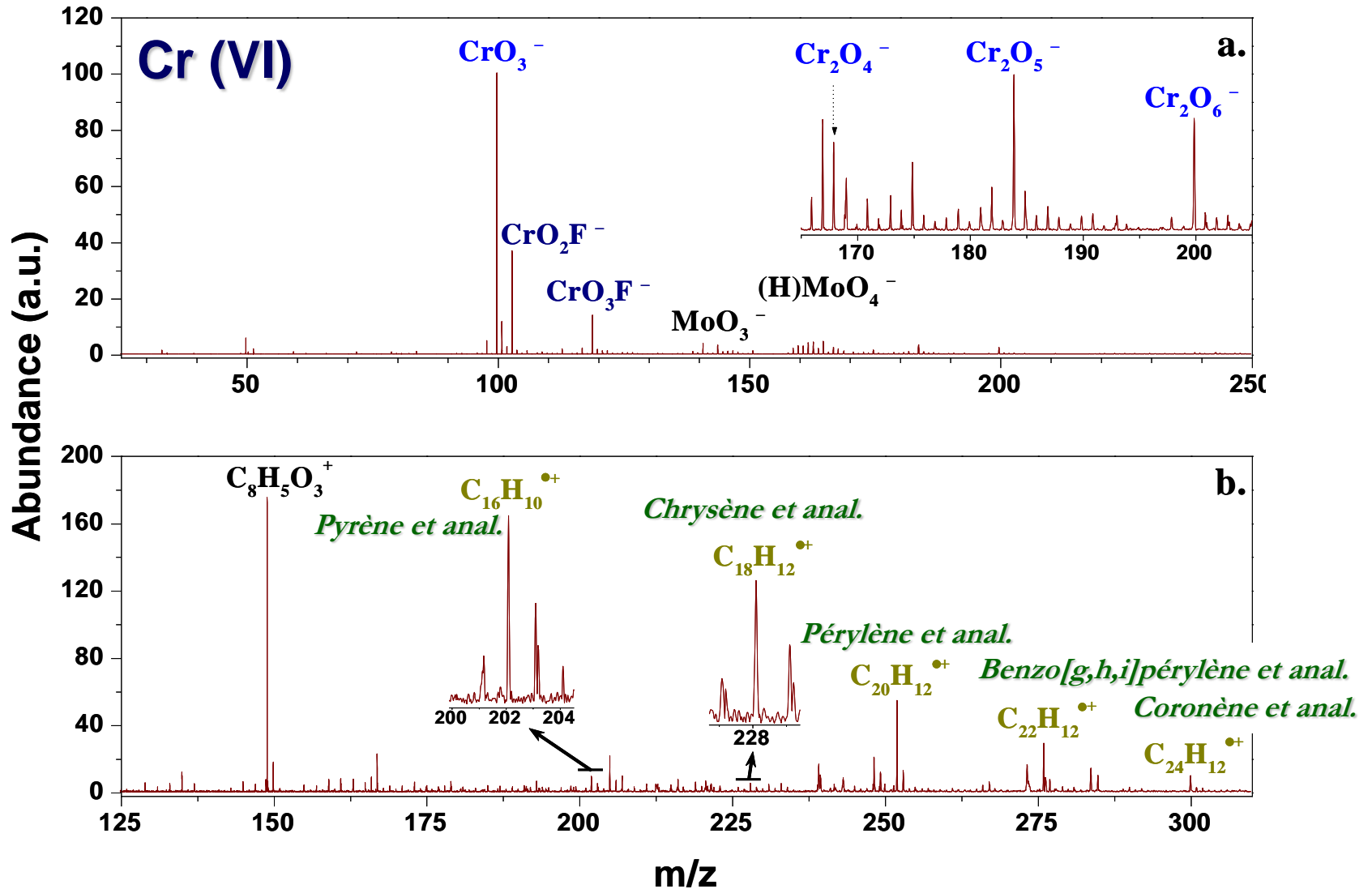


Analyse:

1. Acquisition de 15 spectres moyennés sur 100 tirs laser
2. Détermination du caractère dominant (+III) ou (+VI) des empreintes obtenus
3. Compilation des résultats

Sample	Dominant nature of dust	Mass spectra indicating			Distribution of chromium		
		Cr(III)	Hydrated Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Hydrated Cr(III)	Cr(VI)
S-23	Saline/oxide	8	—	7	53%	—	47%
S-123	Saline/oxide	14	1	—	93%	7%	—
S-503	Saline/oxide	6	—	9	40%	—	60%
S-523	Saline	15	—	—	100%	—	—
S-623	Oxide	15	—	—	100%	—	—
S-663	Saline/oxide	15	—	—	100%	—	—

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



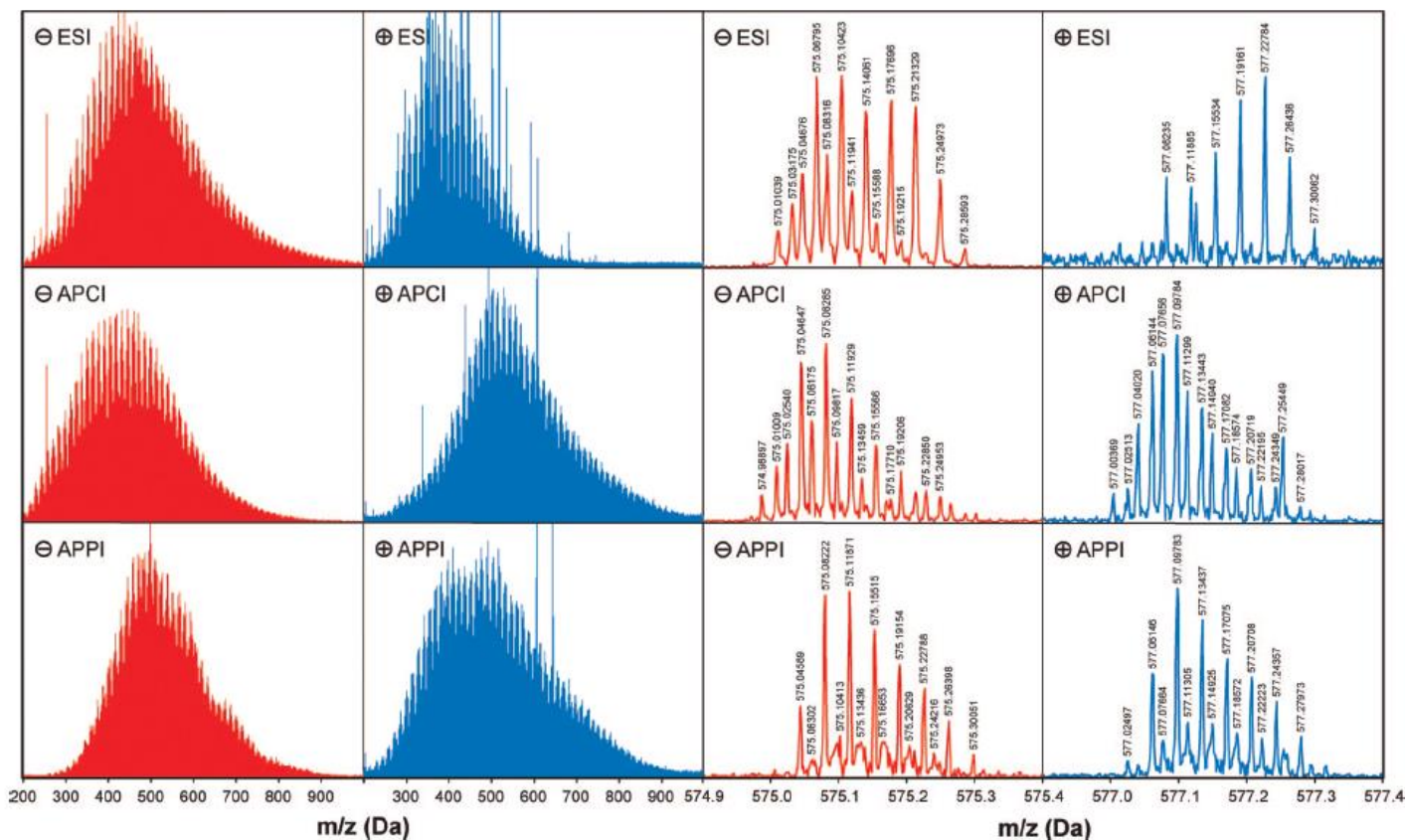
Etude des NOM

Matières organiques naturelles

Associée à la dégradation de la matière organique (lignite par exemple) associe des composés aromatiques, insaturés, oxygéné, soufré, phosphoré et azotés comme par exemple les HAP, les acides humiques et fulviques,...

NOM associés aux acides fulviques de la rivière Sunwanee

Nécessité d'avoir recours à différentes sources d'ionisation (ESI, APCI et APPI)

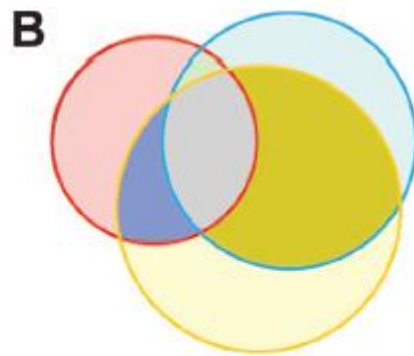
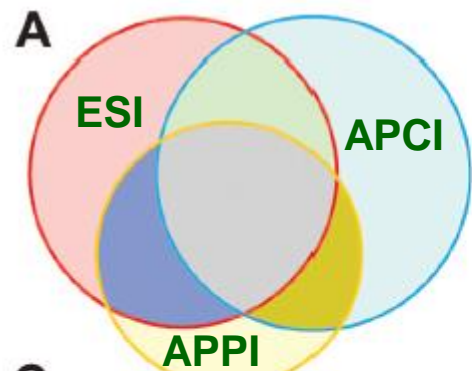


N. Hertkorn, M. Frommberger, M. Witt, B.P. Koch, P. Schmitt-Kopplin, E.M. Perdue *Anal. Chem.* (2008) 80: 8909-8919

Le bois du Lys, Dammarie lès Lys – 31 Mars – 4 Avril 2014

NOM associés aux acides fulviques de la rivière Sunwanee

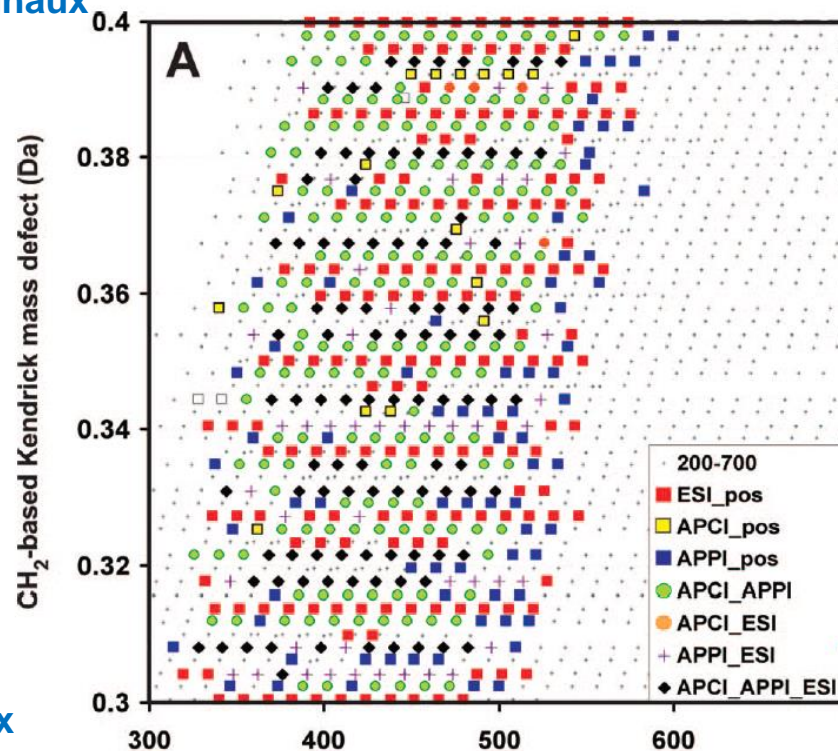
Ions négatifs ~ 16 000 signaux Ions positifs ~ 12 000 signaux



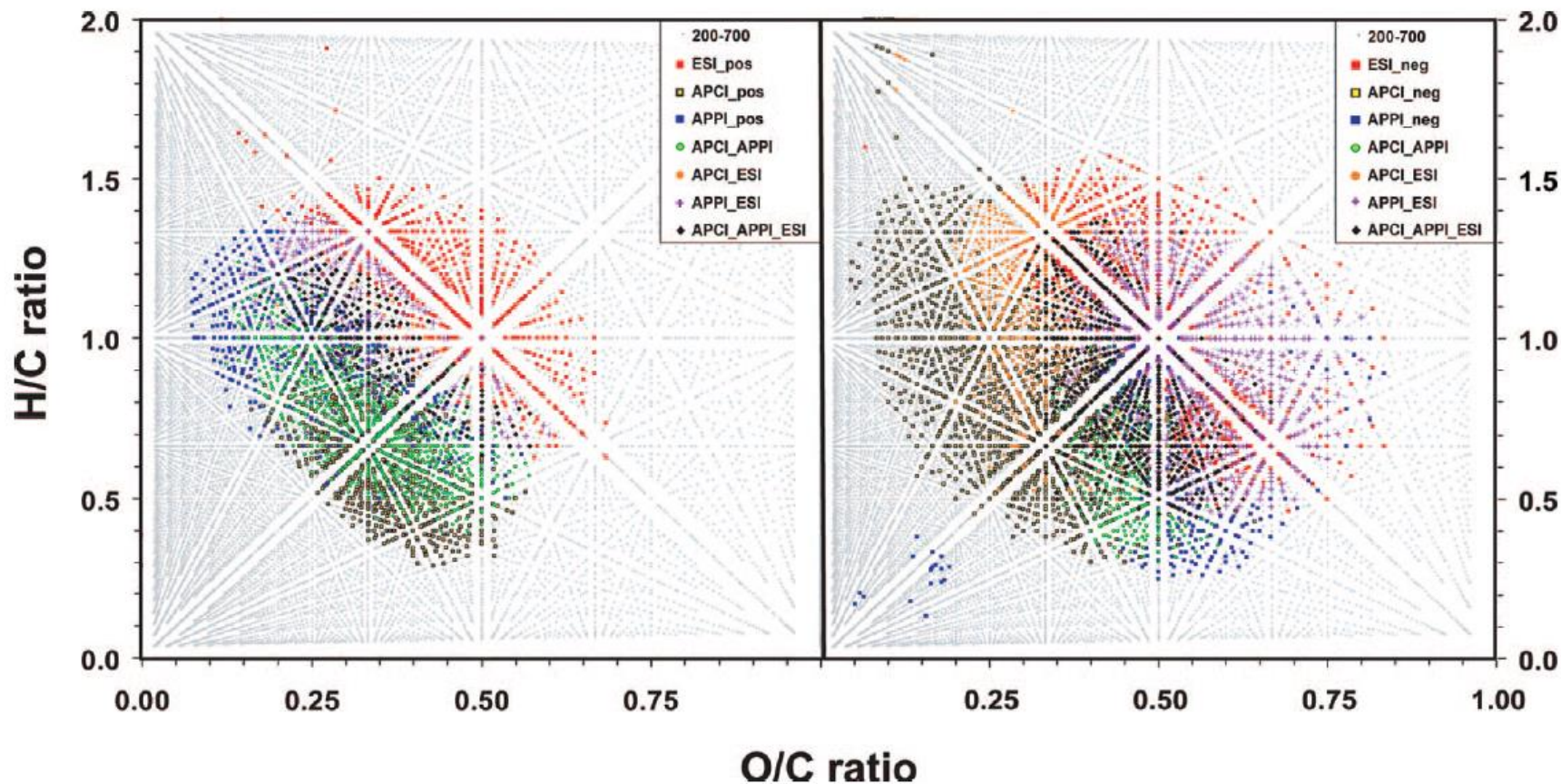
$C_xH_yO_z$ ~ 3 700 signaux



$C_xH_yO_z$ ~ 2 500 signaux

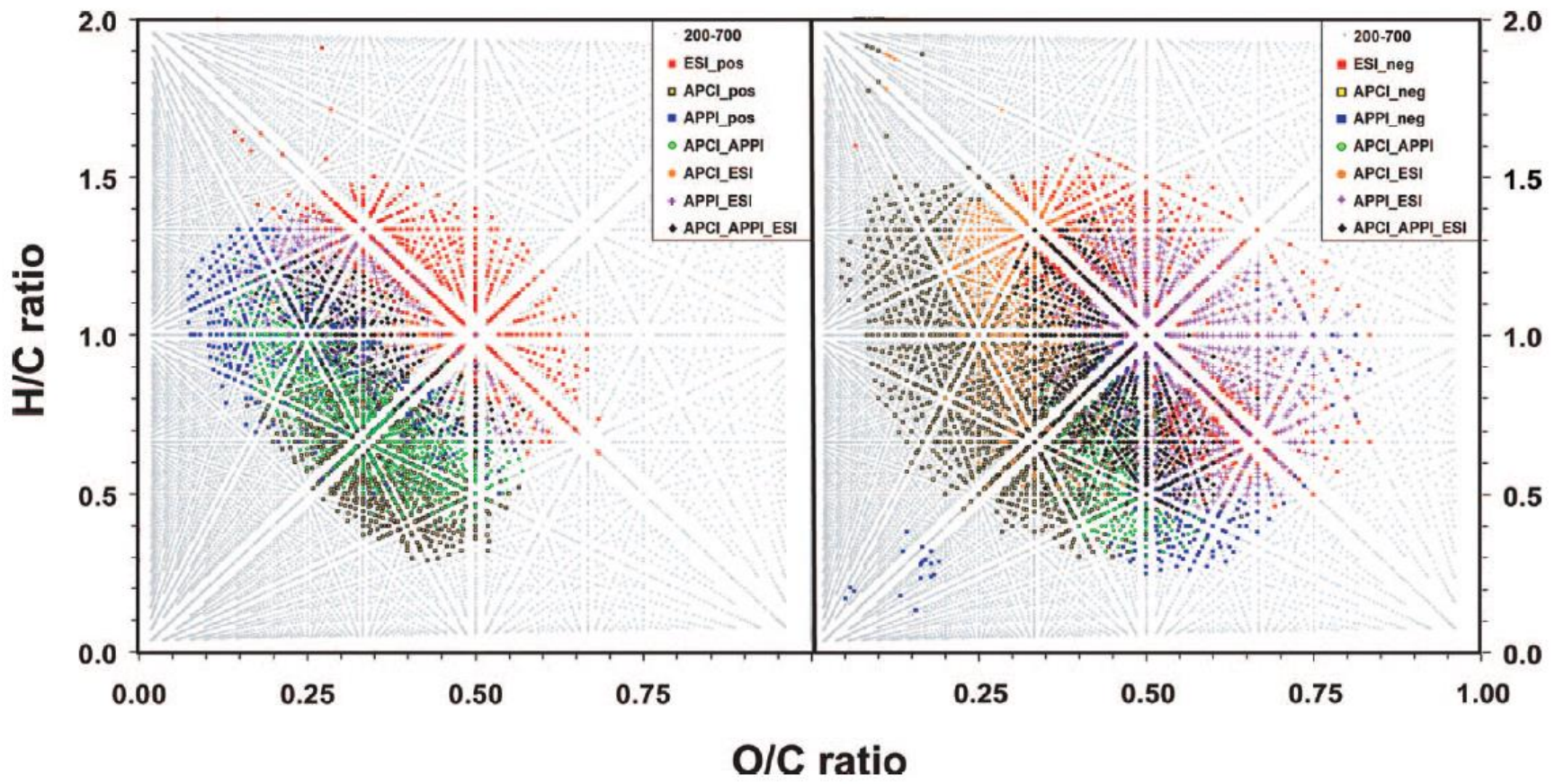


Sélectivité du mode d'ionisation



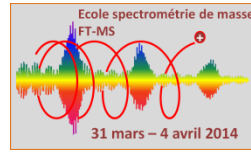
Sélectivité du mode d'ionisation

Ecole Thématique Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier



Comparaison de DOM extrait de bioréacteurs

Etude de biodégradation

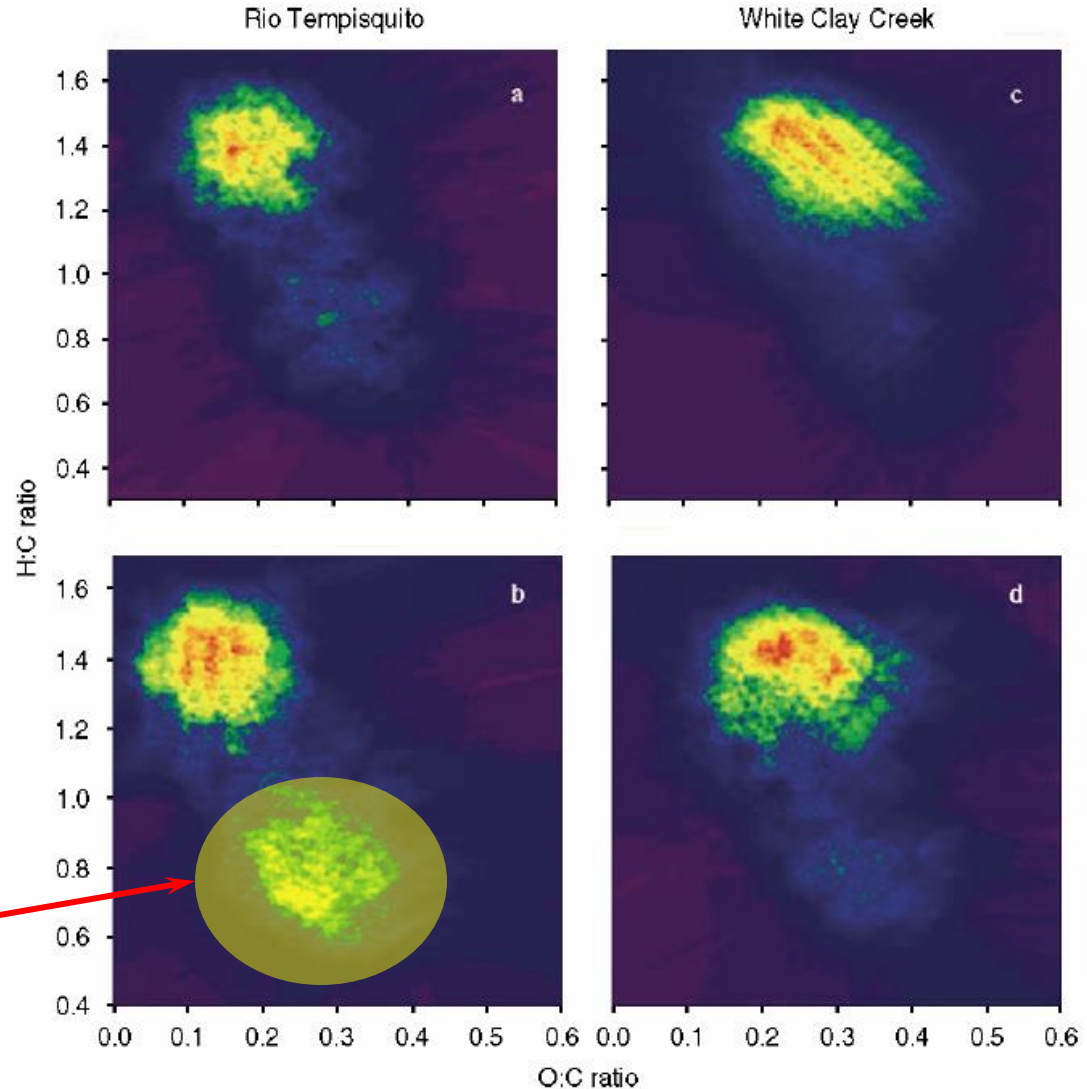


Ecole Thématique Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier

Entrée

Sortie

Espèces réfractaire à la biodégradation
Associées à des HAP et à des dérivés de HAP



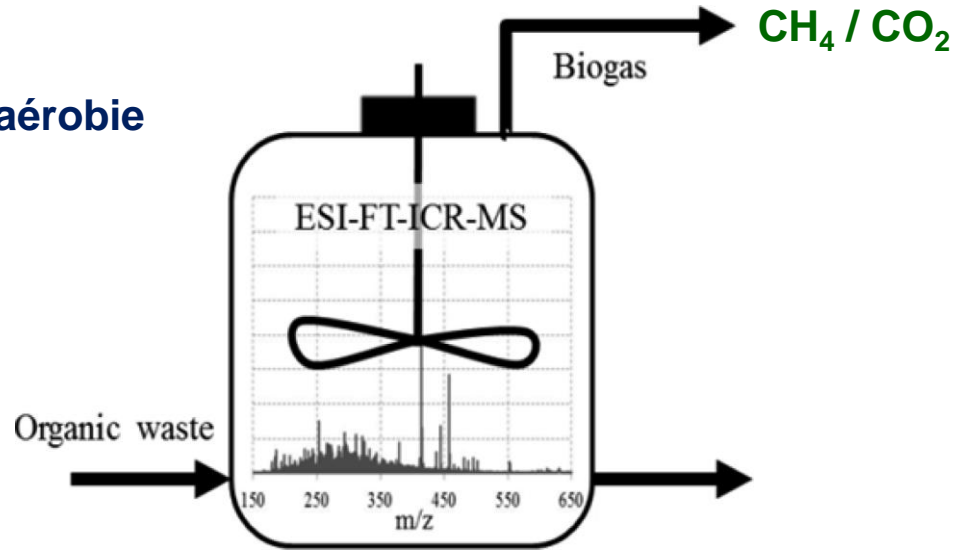
Kim S, Kaplan LA, Hatcher PG, *Limnology and Oceanography*. 2006; 51(2): 1054–1063.

Le bois du Lys, Dammarie lès Lys – 31 Mars – 4 Avril 2014

DOM présent dans des bioréacteurs pour le production de syngaz

Digestion anaérobie

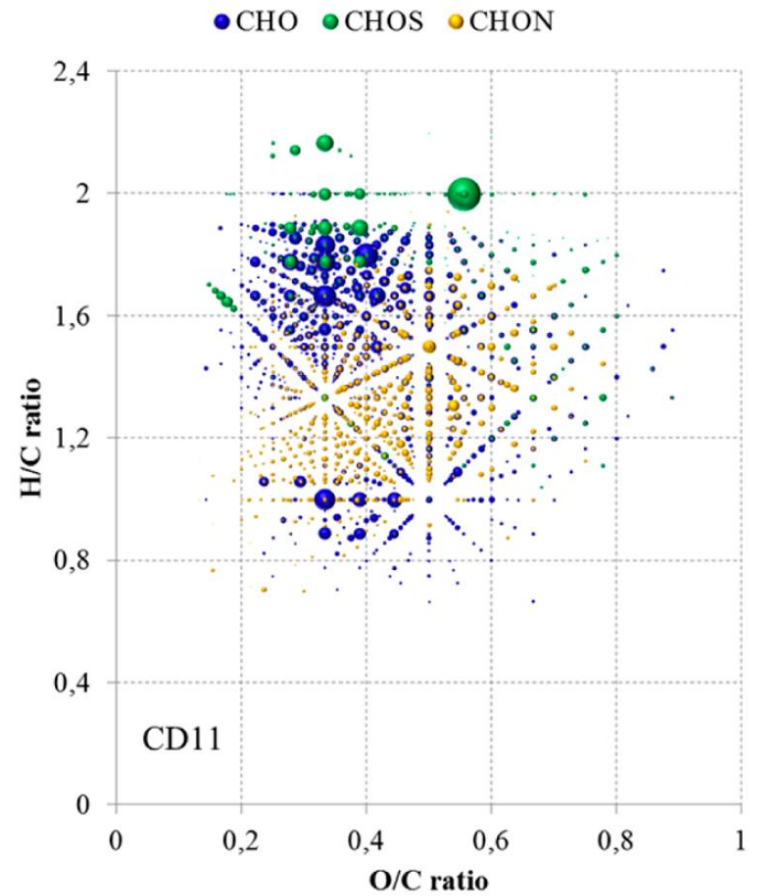
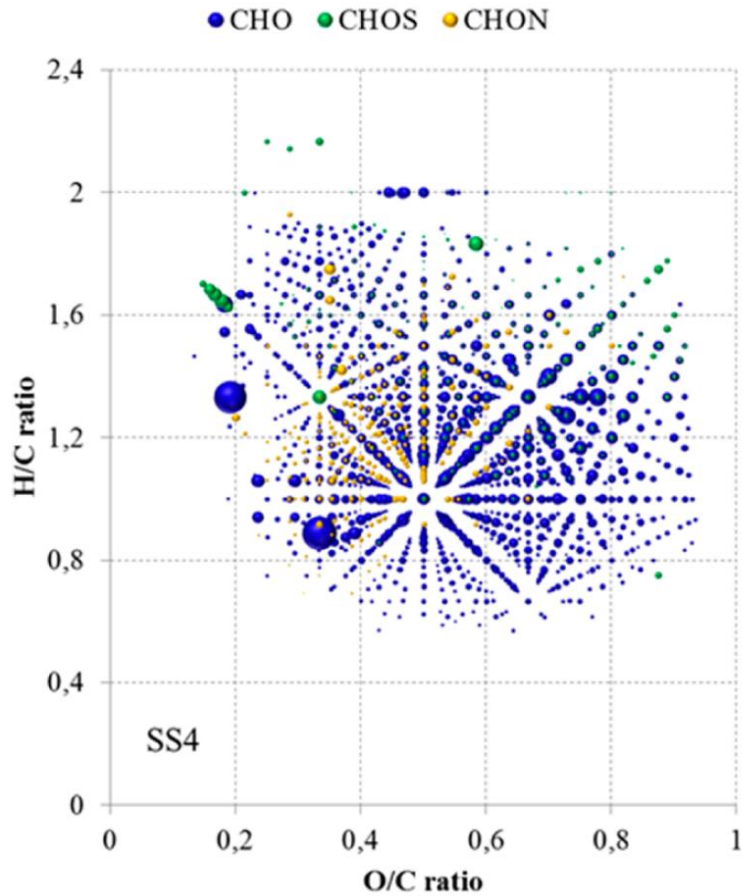
Déchets contenant des
sucres, des lipides et des
amino-acides (protéines)



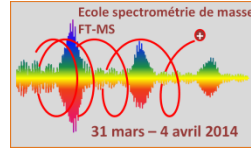
**Connaissance de la nature des DOM est importante pour l'optimisation
de la production de biogaz**

- Deux types de réacteurs (cogénérateur CD) et un digesteur d'eaux usées (SS)
- Deux types de déchets
 - pour CD déchets d'abattoir
 - pour SS boues de décantation primaire de station d'épuration

DOM présent dans les de bioréacteurs pour le développement de syngaz



Analyse associant un fractionnement préalable



La complexité des échantillons associés à l'analyse de la matière organique dissoute et les propriétés physico-chimiques très différentes des composés présents peut apparaître comme un caractère limitant à l'analyse directe.

En effet, on peut avoir:

- des phénomènes de suppression de signaux (rendement d'ionisation différents en fonction des propriétés physico-chimiques des composés présents)
- résolution en masse insuffisante pour séparer l'ensemble des contributions même avec des appareils à champs très élevés.

Solution : réaliser un fractionnement préalable

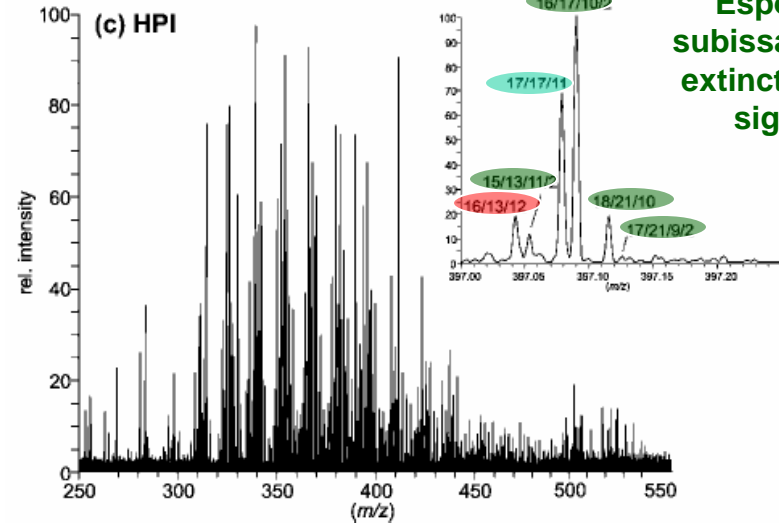
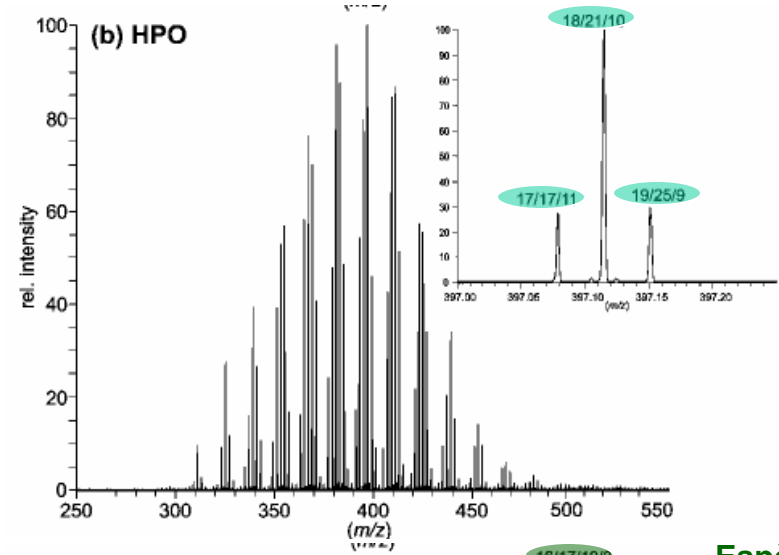
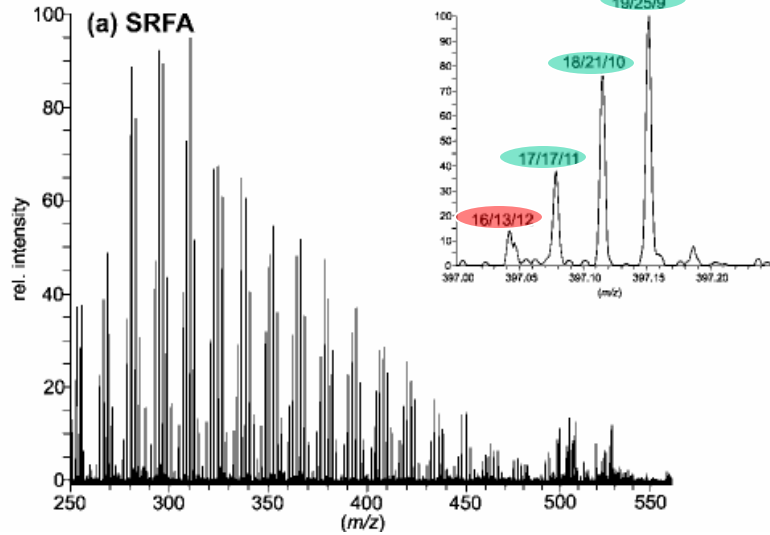
Séparation: fraction hydrophile et fraction hydrophobe

Après élimination de la matière colloïdale

- Utilisation d'une résine XAD-8
- Elution par mélange $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ (75/25) → fraction hydrophobe HPO
- Procédure multi-étapes associant l'utilisation d'acide acétique → fraction hydrophile HPI.
- Analyse FTICRMS ionisation électrospray en mode d'ionisation négatif

Application à l'étude des acides humiques et fulviques.

Analyse après fractionnement préalable



Espèces subissant une extinction de signal

T. Reemtsma, A. These, M. Linscheid, J. Leenheer, A. Spitz *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42: 1430-1437.

Le bois du Lys, Dammarie lès Lys - 31 Mars - 4 Avril 2014

Ecole Thématique Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier

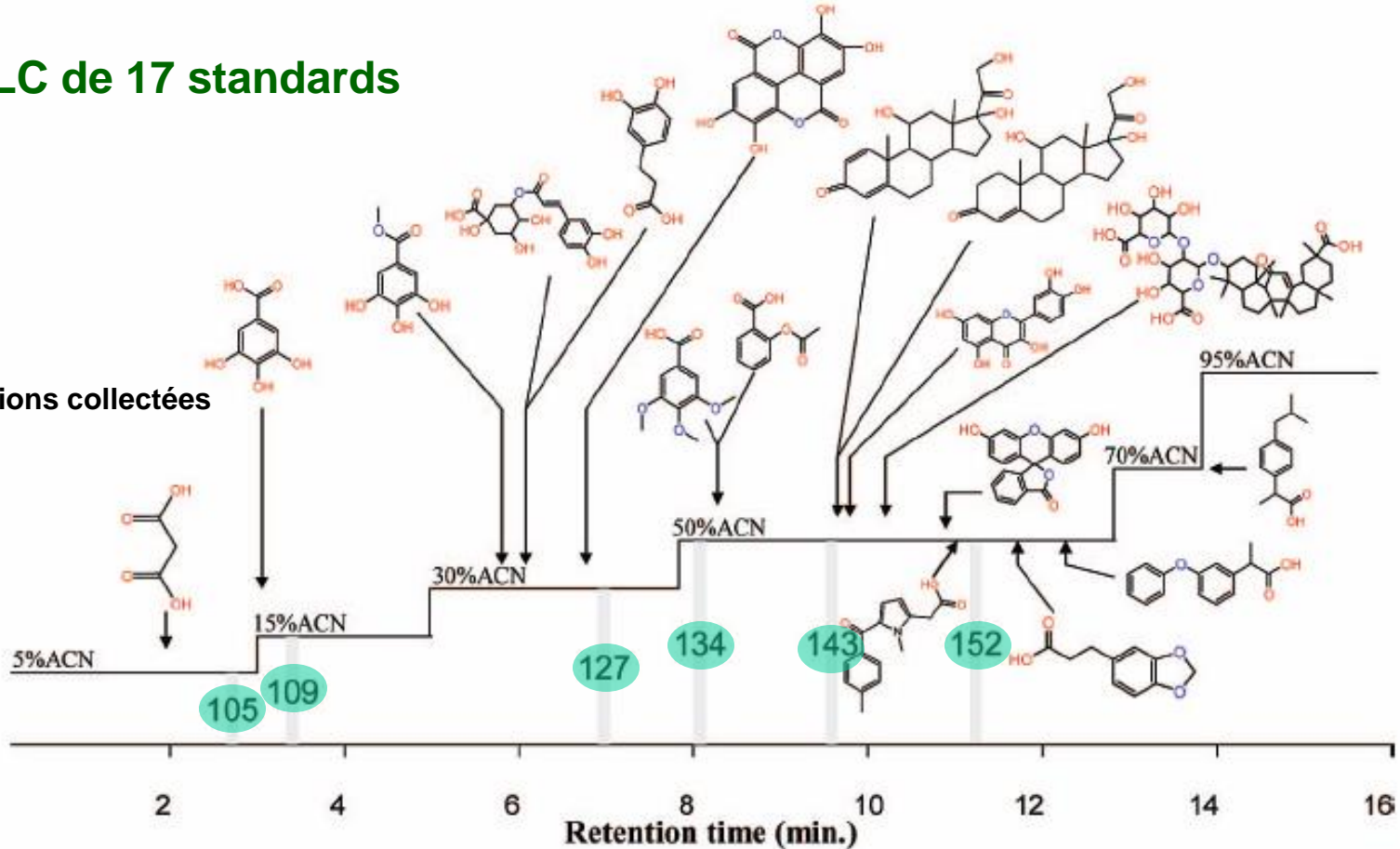
Fractionnement par chromatographie en phase inverse

Colonne chromatographique greffée phényl gradient AcCN

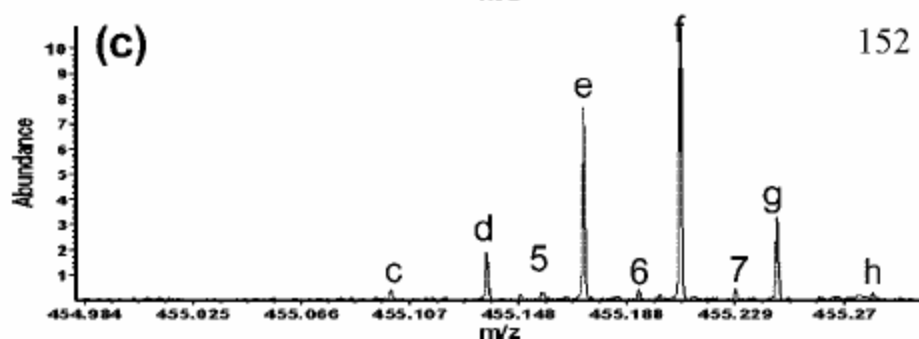
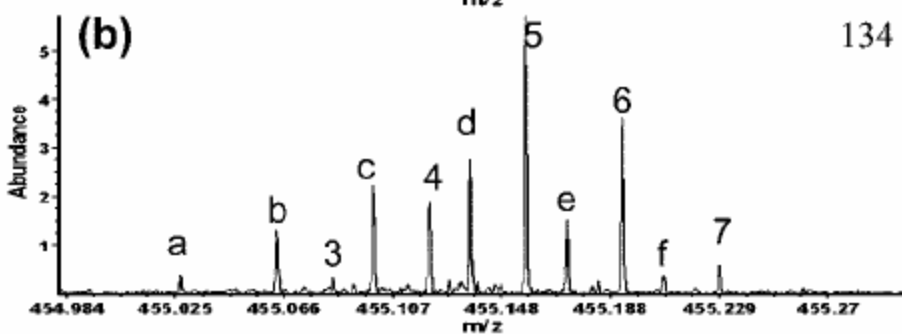
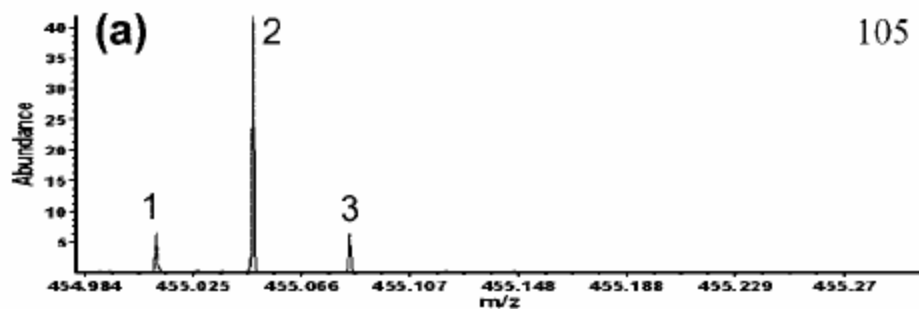
RPHPLC de 17 standards



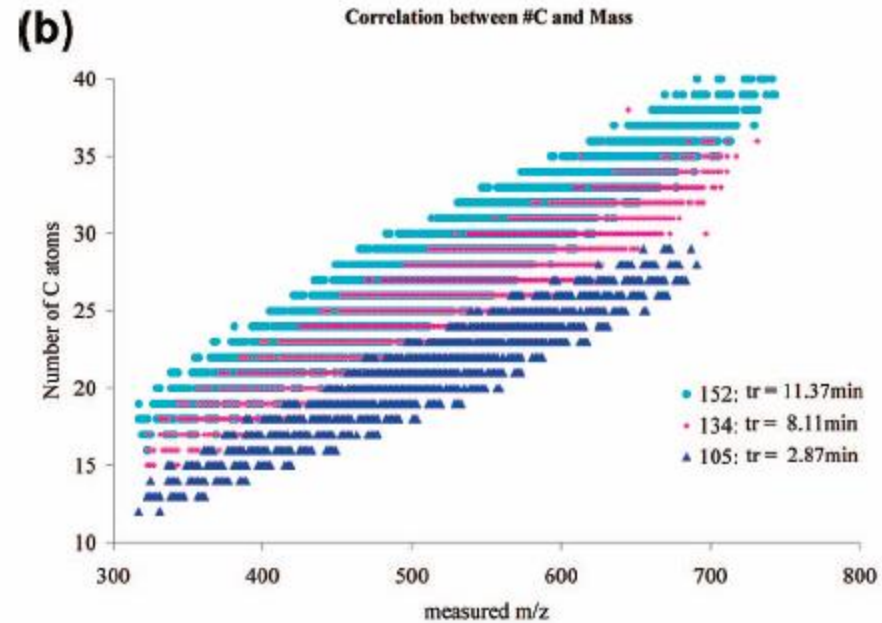
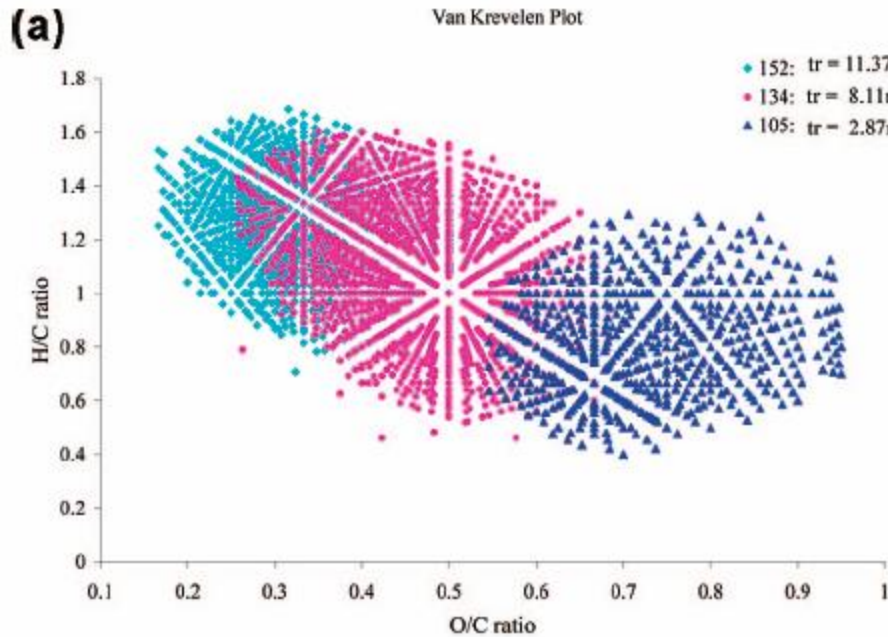
Fractions collectées



Analyse ESI-FTICRMS en mode négatif



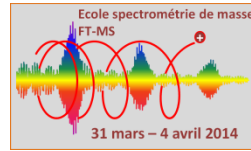
peak label	frc 105	frc 134	frc 152	DBE ^d	C	H	O
1	455.0107			12	17	12	15
a		455.0257		16	21	12	12
2	455.0471			11	18	16	14
b		455.0619		15	22	16	11
3	455.0835	455.0817		10	19	20	13
c		455.0982	455.0982	14	23	20	10
4		455.1194		9	20	24	12
d		455.1346	455.1347	13	24	24	9
5		455.1558	455.1557	8	21	28	11
e		455.1711	455.1711	12	25	28	8
6		455.1922	455.1923	7	22	32	10
f		455.2075	455.2075	11	26	32	7
7		455.2286	455.2286	6	23	36	9
g			455.2439	10	27	36	6
h			455.2805	9	28	40	5



Les substances renouvelables

Les biofuels

What is a biofuel?



A biofuel is a fuel associated to recent carbon fixation.

- Produced from the biomass i.e. living organisms: plants or plant-derived materials;
- Has to be distinguished to fossil fuel (petroleum, coal,...);
- It is the result of thermal, chemical or biochemical conversion of the biomass and leads to solid, liquid or gas;

Two kinds of biofuels have to be considered:

- First-generation biofuel
- Second-generation biofuel

Bioethanol



Wheat



Corn



Sugar beet



Sugar cane

Fermentation



Ethanol

Biodiesel



Rapeseed



Sunflower



Oil palms



Oil

Trans esterification

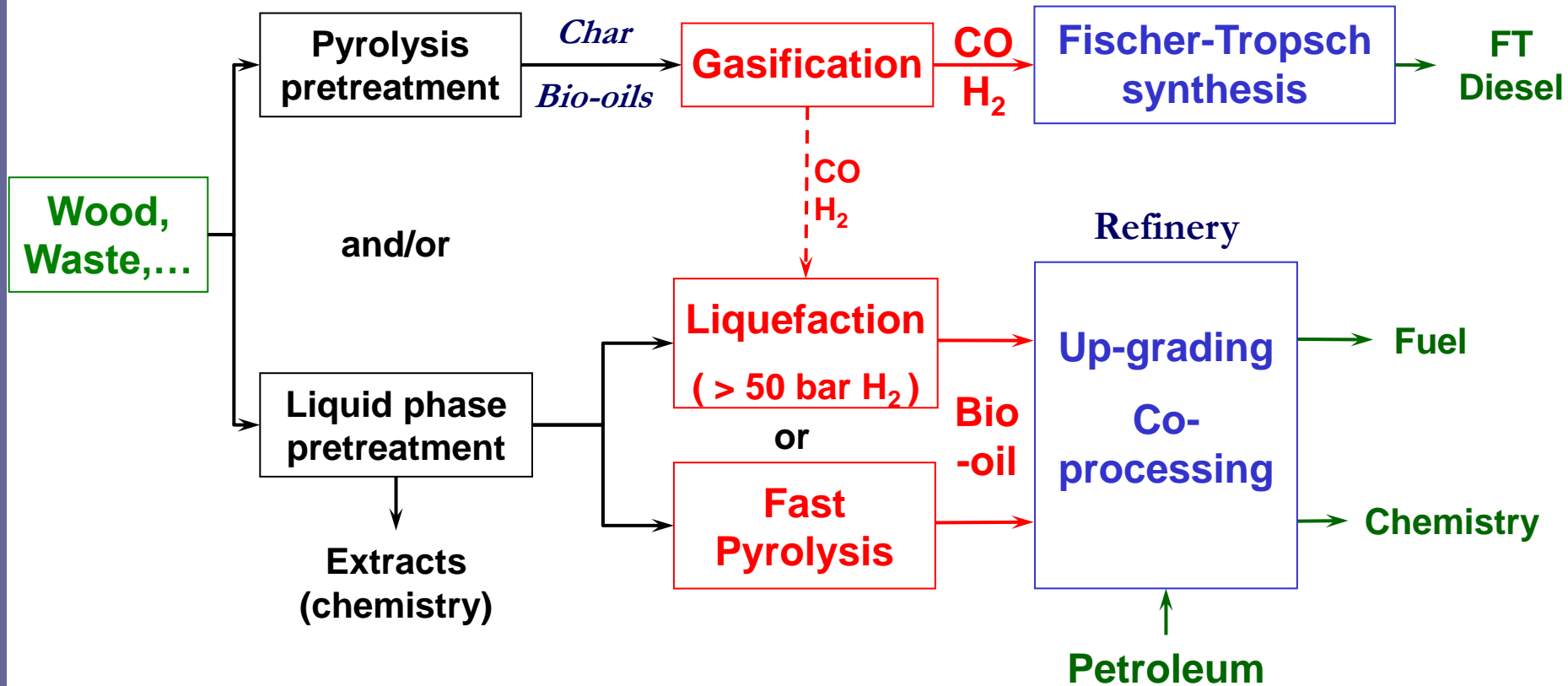


Alkyl ester

Drawback: Use of 'food' crops, competition with animal and human alimentation chains

Second-generation or advanced biofuels

Use of the non-food part of crops, non-food crops (grass, miscanthus giganteus), wood or industry waste (woodchips, skins from fruit,...)



Properties of wood pyrolysis bio-oils and of Heavy Fuel Oil

	Bio-oil	Heavy fuel oil	Comments
Moisture content (wt %)	15-30	0.1	
pH	2.5		Acid bio-oils
Specific gravity	1.2	0.94	
Elemental composition (wt %)			
C	54-58	85	
H	5.5-7.0	11	
O	35-40	1.0	Low solubility in HC
N	0-0.2	0.3	
S	<0.05	2.5	
Ash	0-0.2	0.03	Problems with catalyst
Caloric value (MJ/kg)	16-19	40	
Solides (wt %)	0.2-1.0	1	
Distillation residue (wt %)	Up to 50	1	Thermal instability

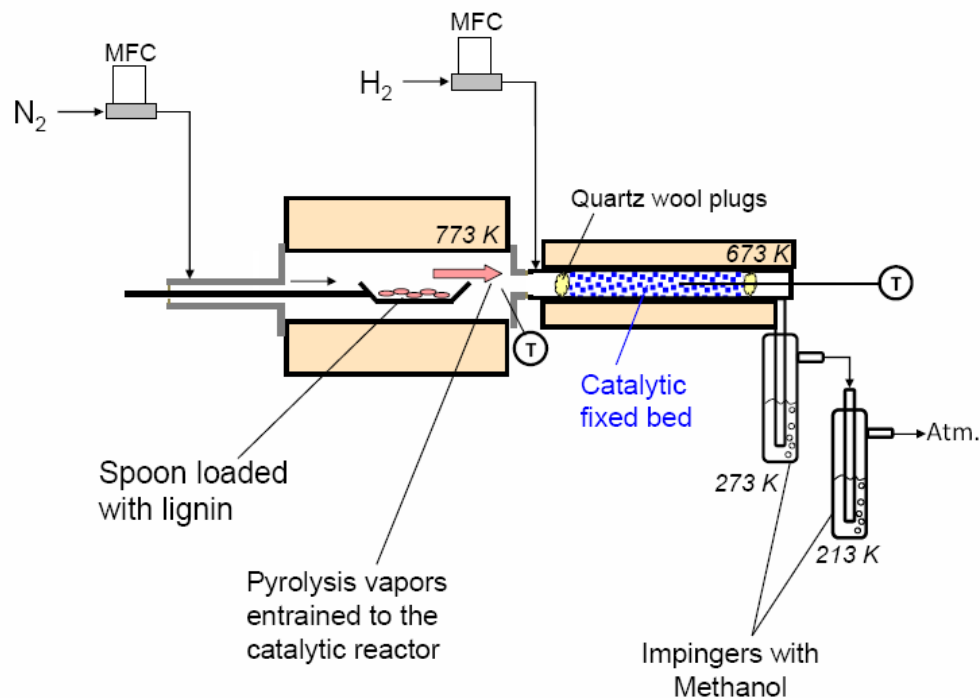
To reduce the amount of oxygen in the bio-oil:

- Submit the obtained bio-oils to a catalytic hydro-treatment on a catalytic fixed bed:

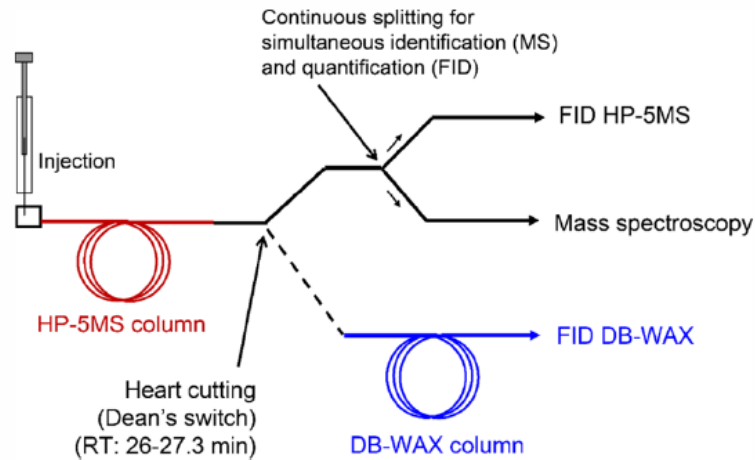
Table 1. Main Characteristics of the Catalysts⁴³

sample name	support	iron load (wt %) ^a	iron crystallite size (nm) ^b	BET surface area (m ² /g) ^c
Fe/SiO ₂	silica (Aerolyst 3039, Degussa)	14.7	17	130
Fe/AC	activated carbon (Norit RX-3)	11.1	20	1200

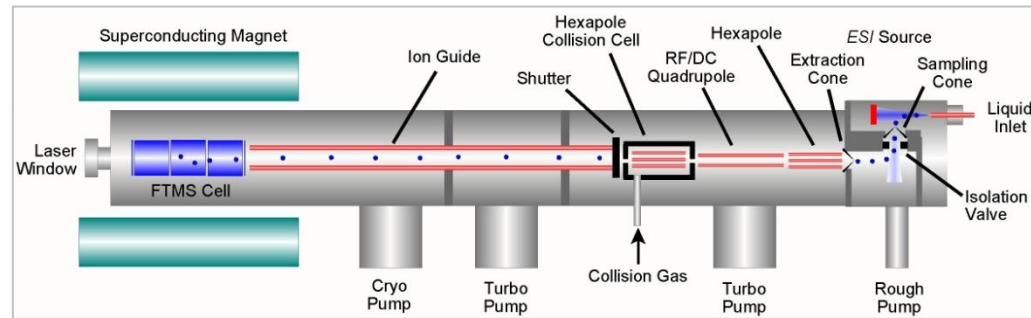
^aAnalyzed by ICP/MS, calculated for reduced iron. ^bBy XRD analysis based on Scherrer's equation at $2\theta = 44.6^\circ$ ($K = 0.9$). ^cAnalyzed by N₂ sorption after iron impregnation and calcination under argon.



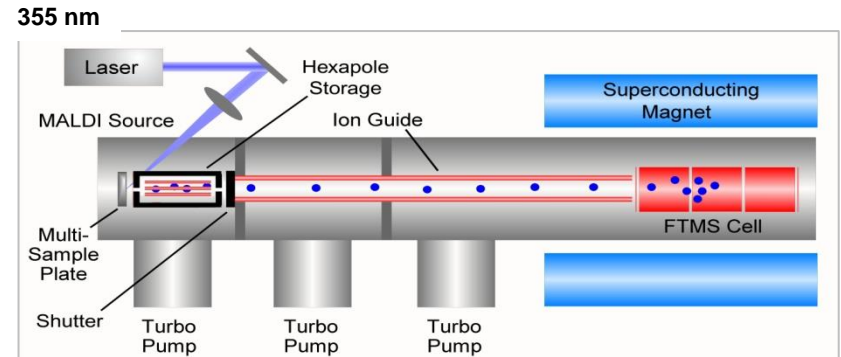
GC*GC device



FTICRMS – ESI-FTICRMS



– LDI-FTICRMS



Magnet 9.4 T

Negative ions

100
[M - H]⁻

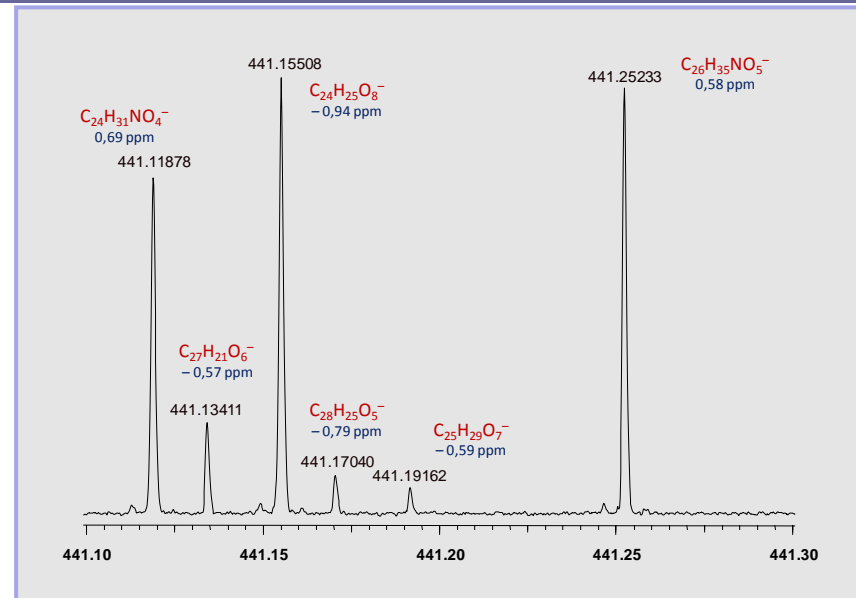
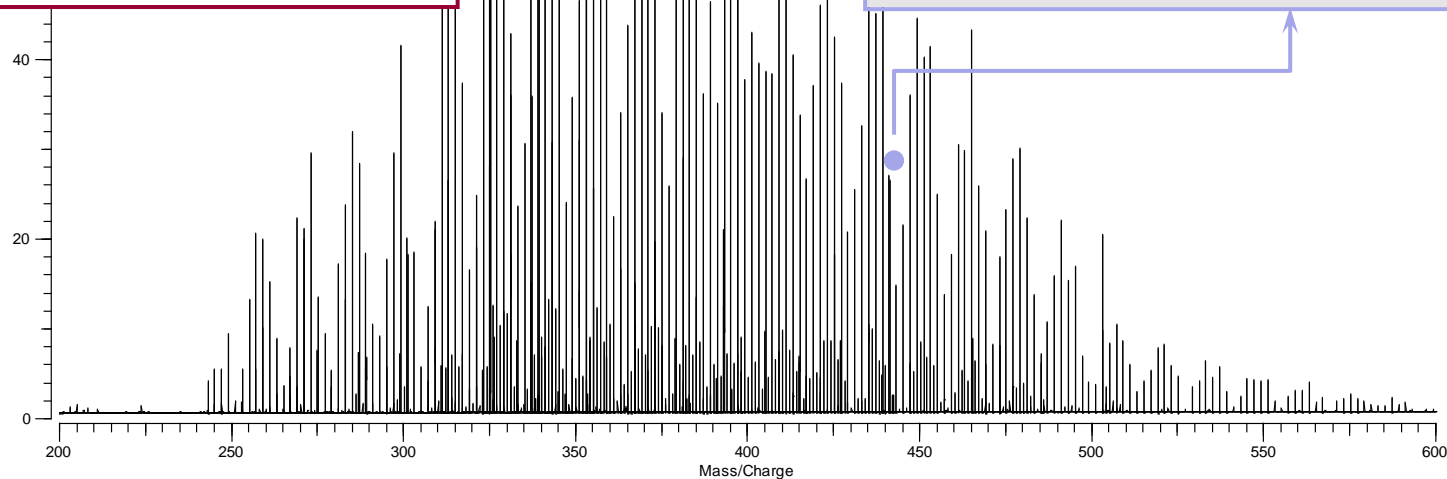
827 detected signals

816 assigned signals

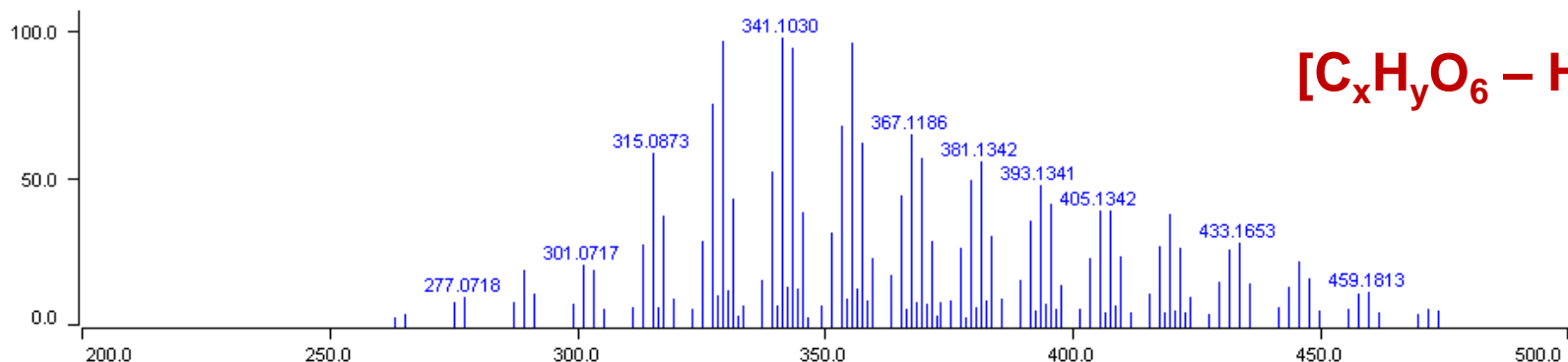
$C_{0-50}H_{0-50}O_{0-14}S_{0-1}N_{0-1}^-$

Average error on the mass

accuracy measurement 0.35 ppm



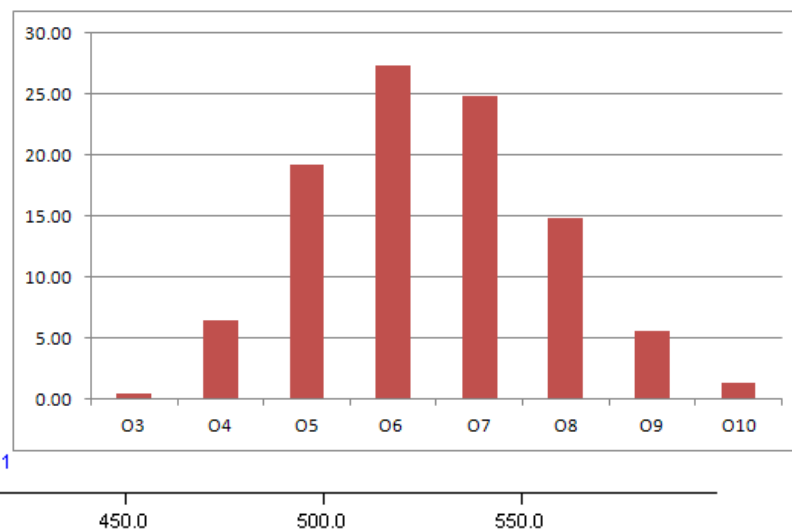
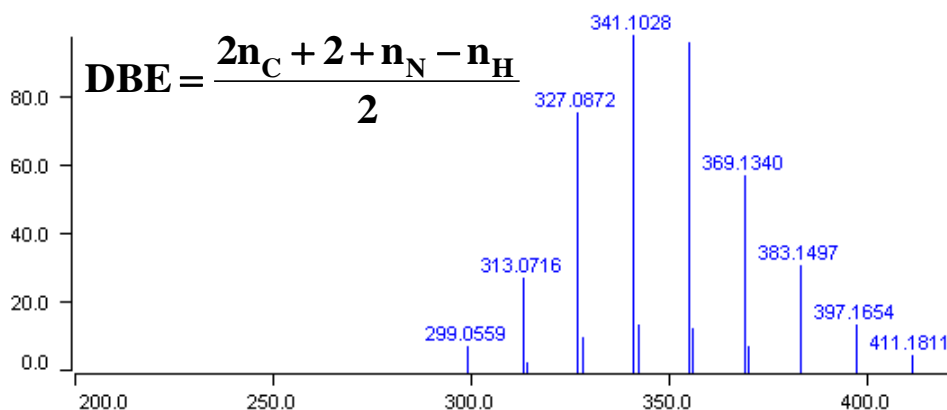
Analysis of a bio-oil by ESI-FTICRMS



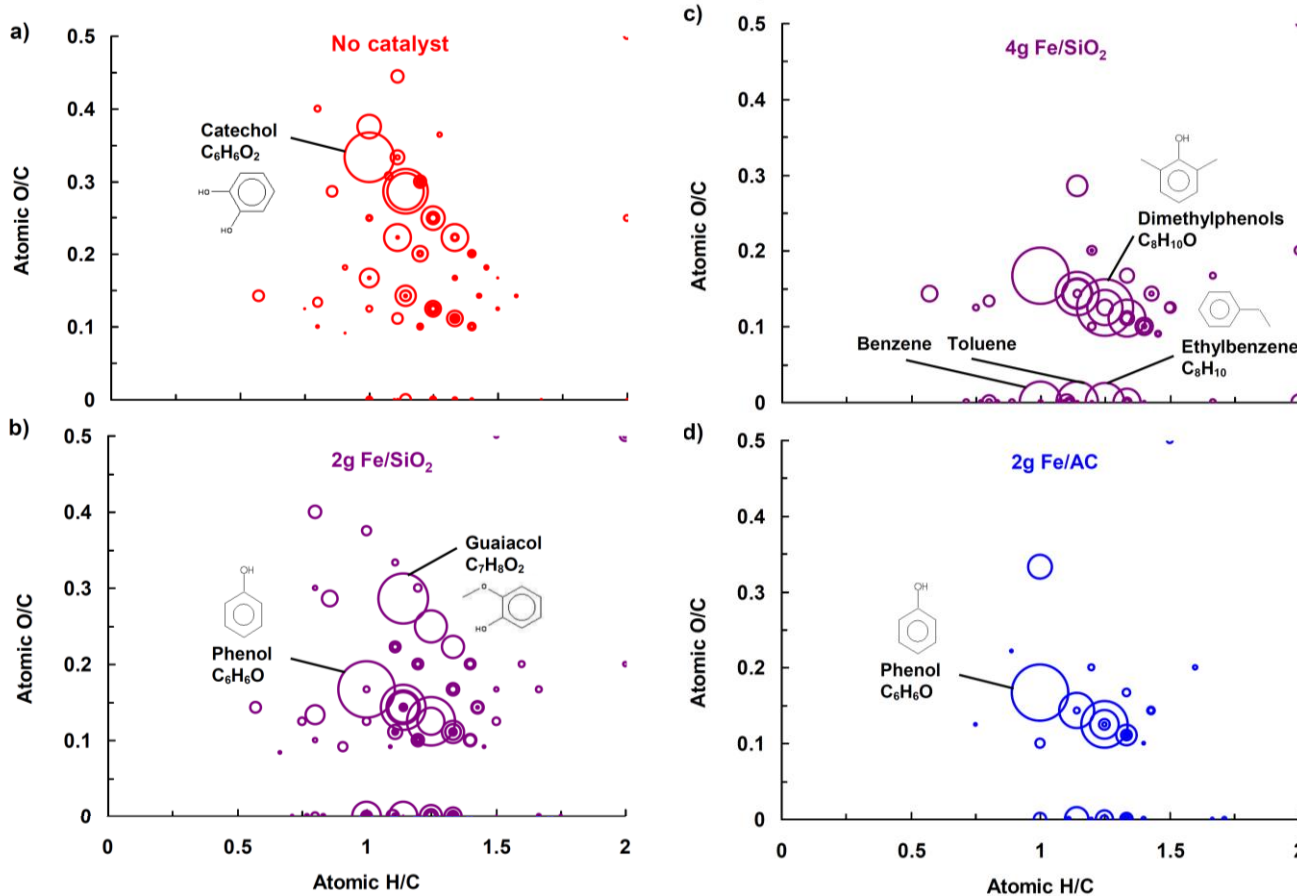
For a DBE of 11



$$DBE = \frac{2n_C + 2 + n_N - n_H}{2}$$



Investigation of hydro-treated bio-oils by GC*GC



- One circle depicts one molecular compound.
- The area of each circle is a function of the weight yield of each molecule.

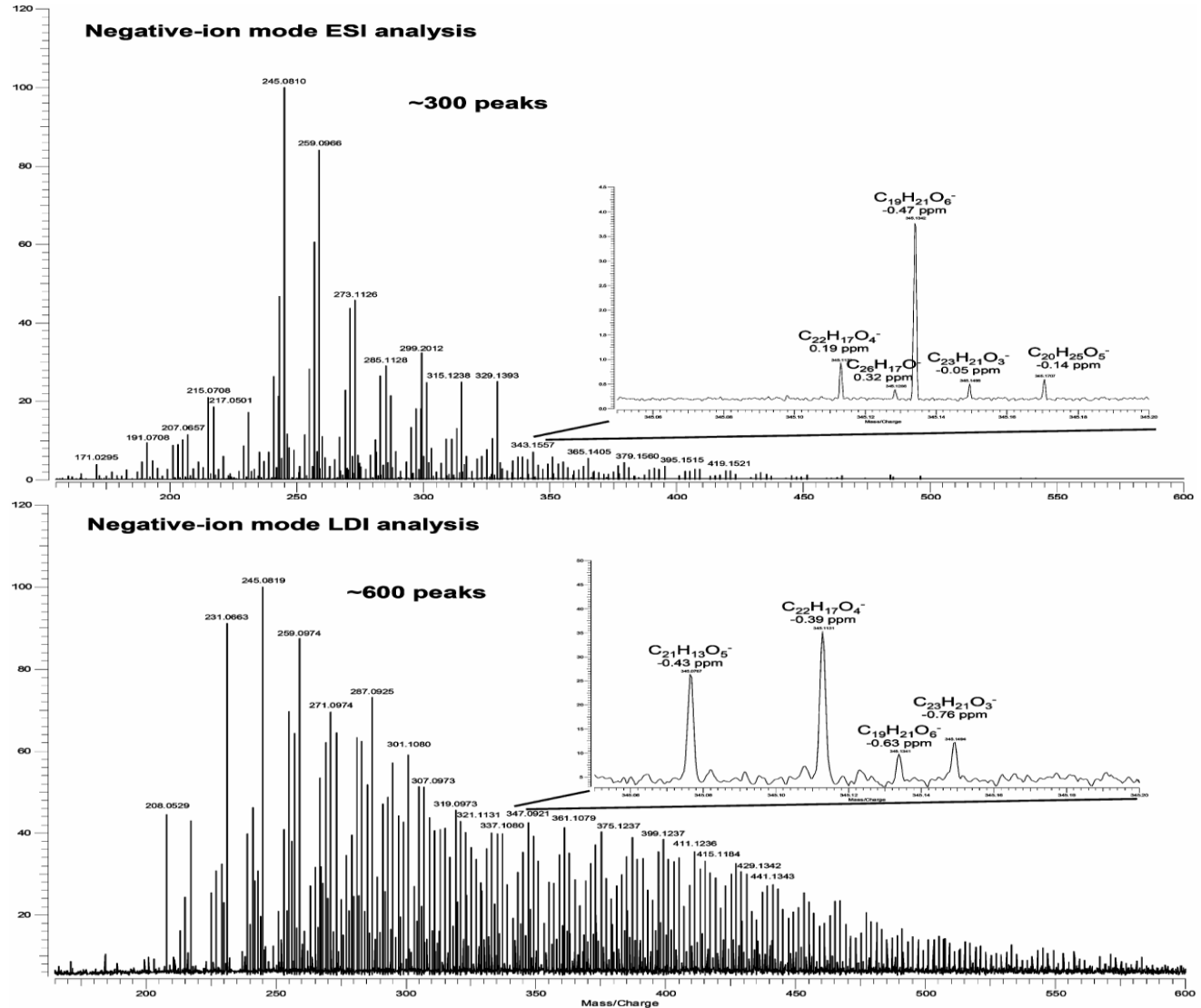
- Significant decrease of the amount of oxygen: efficient HDO
- Formation of non-polar and low polar compounds:

➤ poorly ionized by ESI

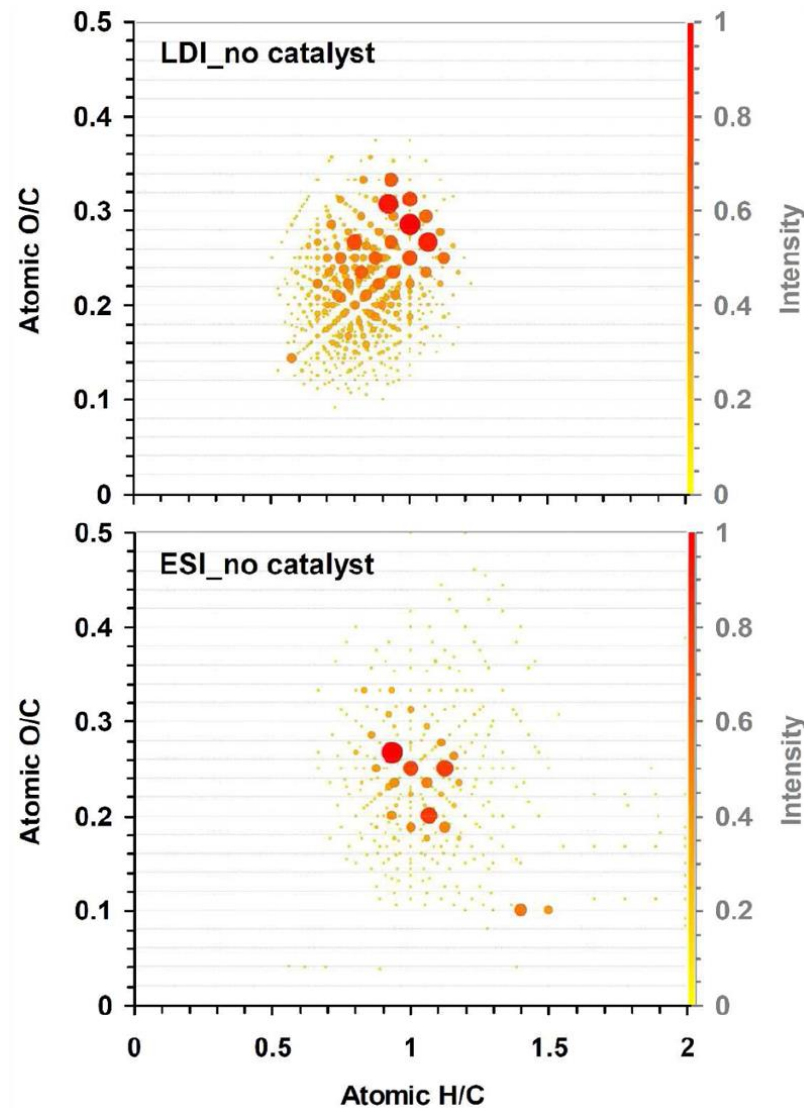
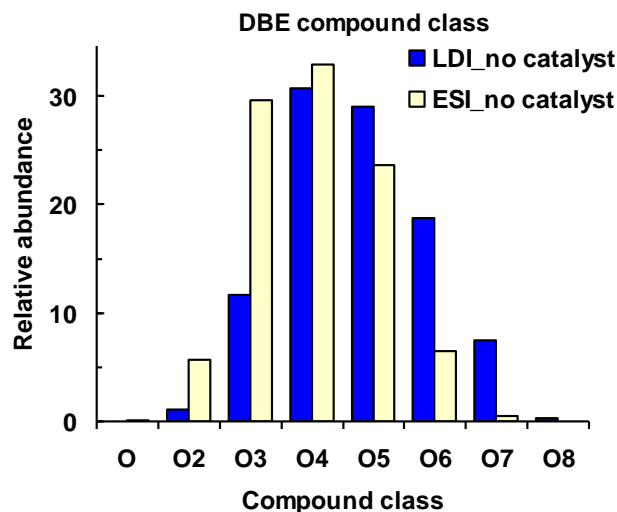
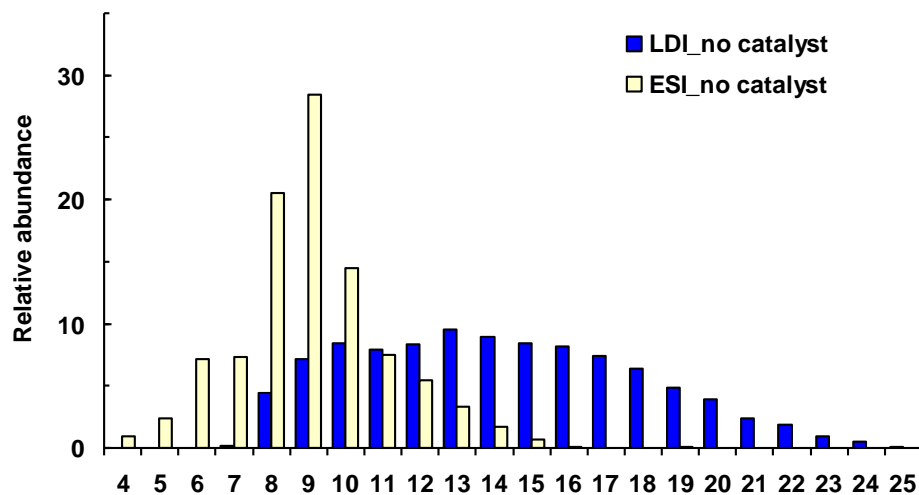
Investigation of bio-oils by ESI and LDI-FTICRMS

– **ESI** : ionization competition in respect with the polarity of the compound.

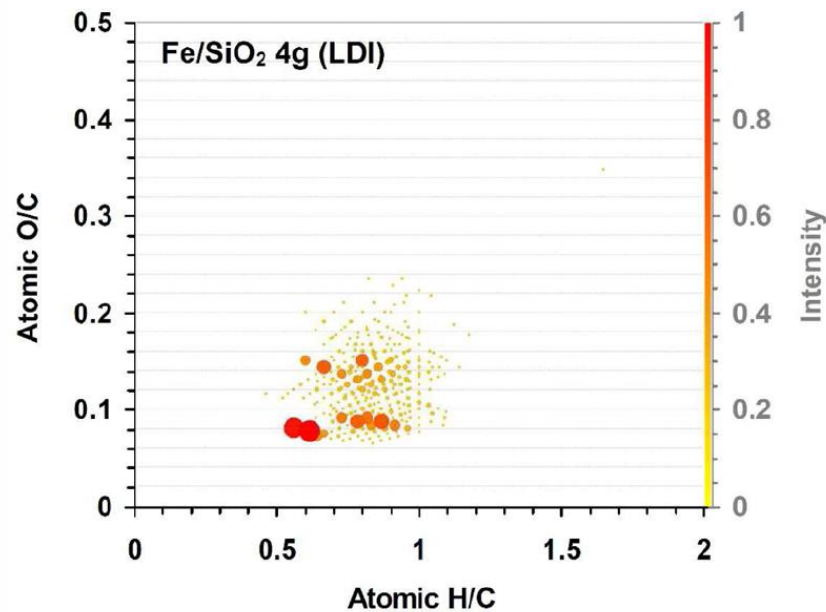
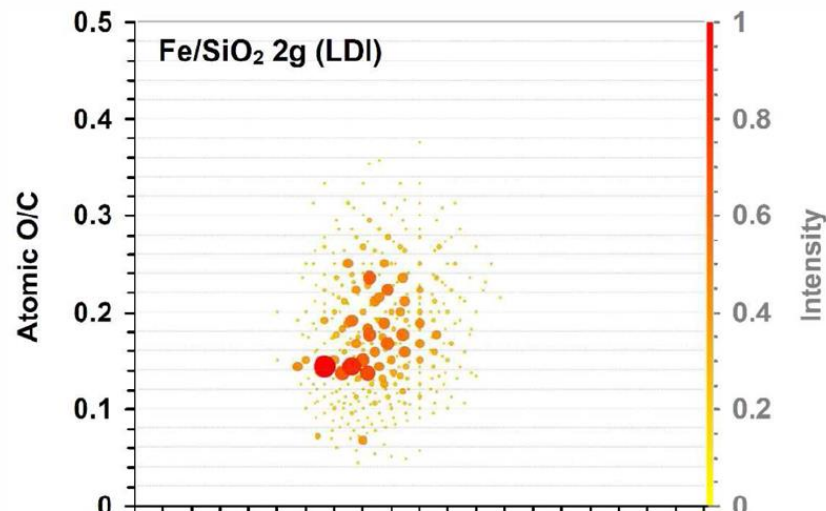
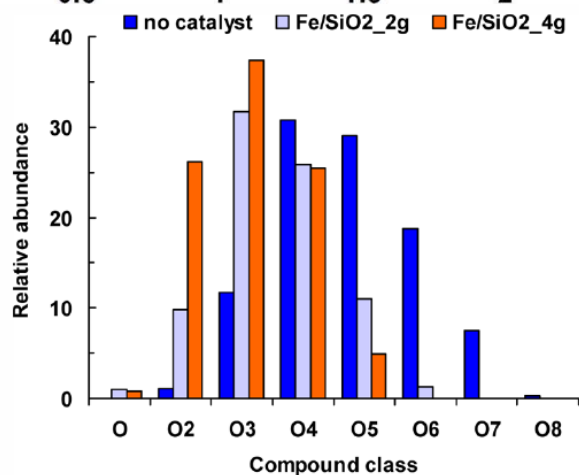
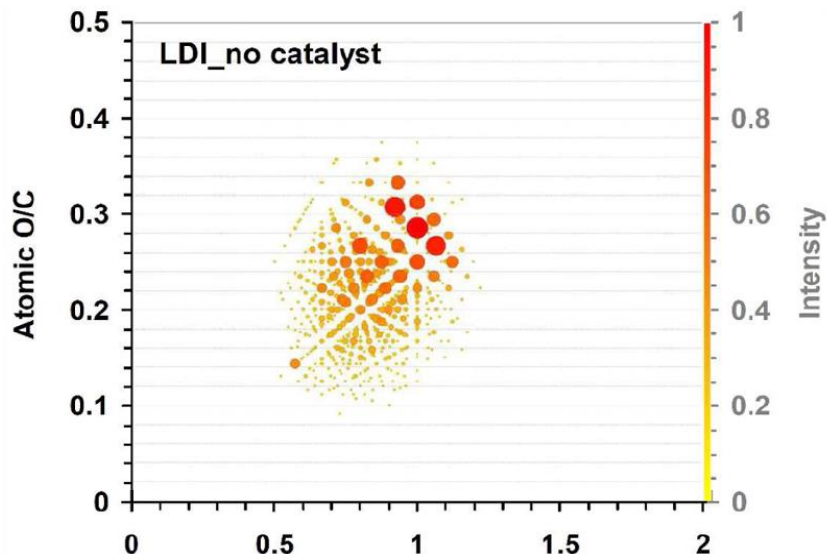
– **LDI** : efficient ionization of the large range of compounds whatever their polarity, without fragmentation.



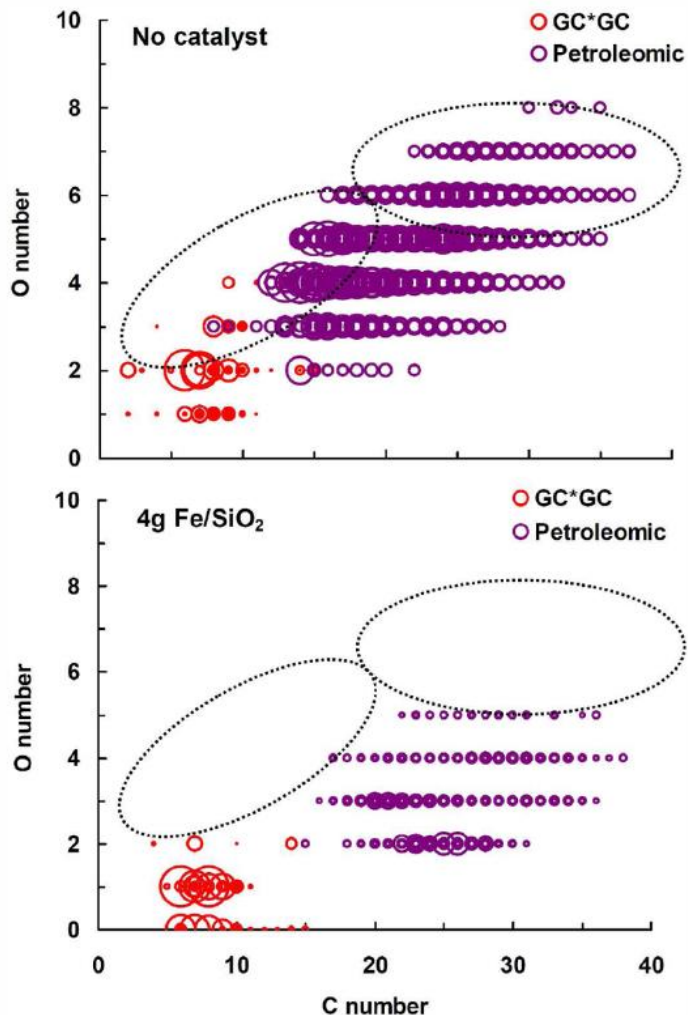
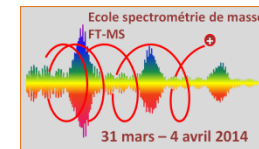
Investigation of bio-oils by ESI and LDI-FTICRMS



Comparison of bio-oils and HDO-treated bio-oils by LDI-FTICRMS



Complementarity of GC*GC and FTICRMS “petroloemic” analyses



The area of each circle is a function of the *weight yield for GC*GC* and of *relative abundance for LDI-FTICRMS*

– GC*GC

- Quantitative information;
- Information on isomer compounds;
- Low mass species (volatiles).

– LDI – FTICRMS

- Detection of high mass species;
- Information on highly oxygenated compounds.

– Follow-up of HDO treatment

- For each class of bio-oil components (volatiles and non volatiles), the efficient elimination of oxygen is evidenced.

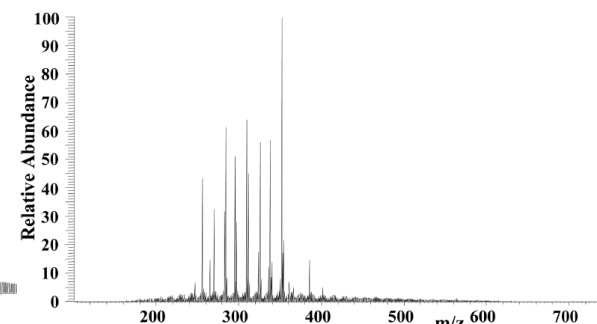
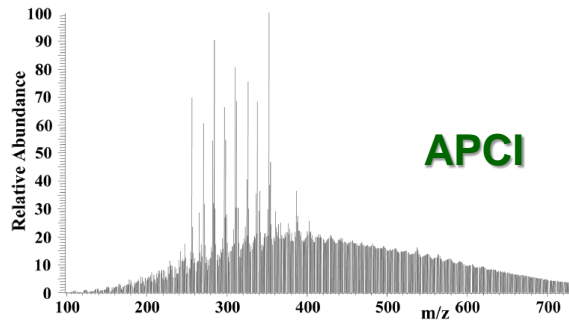
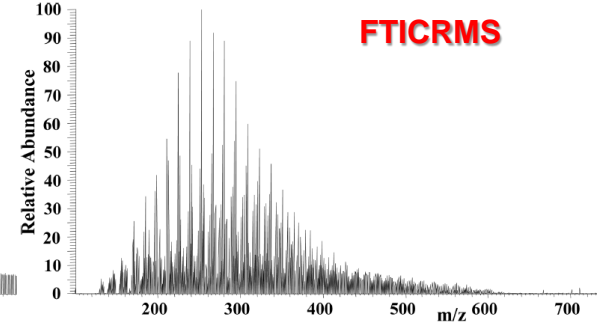
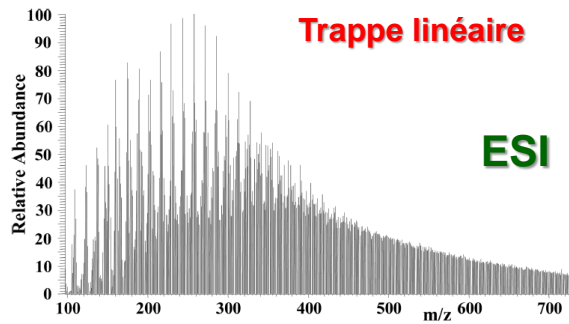
Biohuiles issues de la liquéfaction de déchets organiques

Production de bio-huile

Liquéfaction hydrothermale de la fraction organique de déchets solides (ordures ménagères) à 310°C pendant une heure.

Analyse

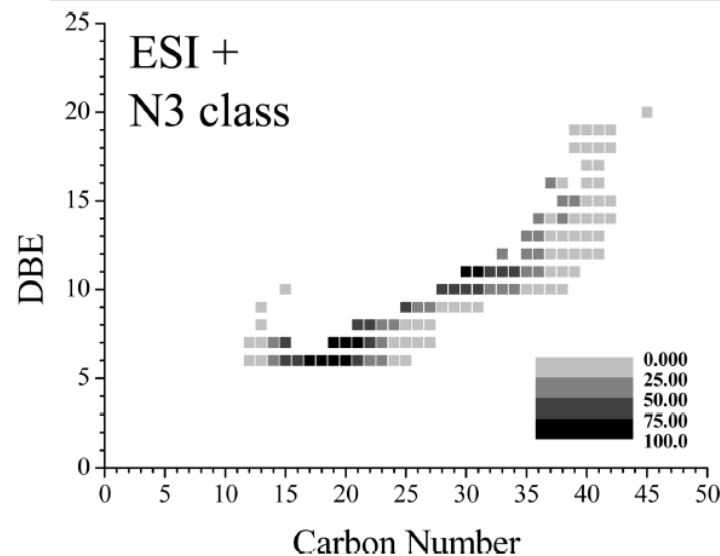
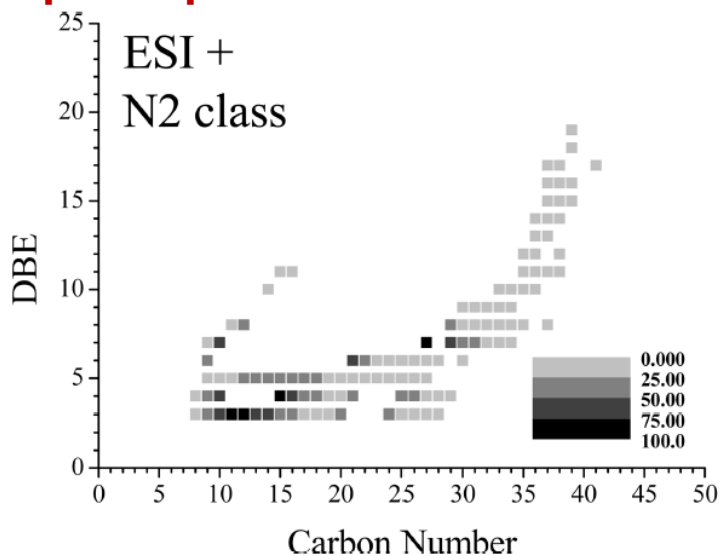
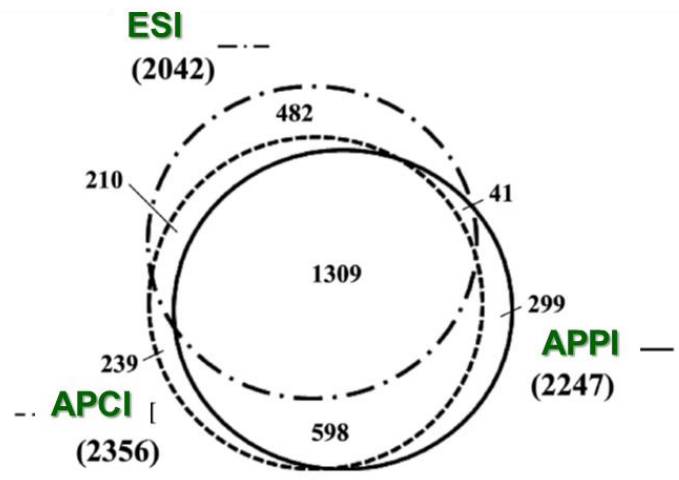
FTICRMS couplé à l'ESI, l'APCI et l'APPI après dissolution dans le dichlorométhane puis pour l'analyse ESI et APCI dans le méthanol. Pour les analyses APPI ajout de toluène



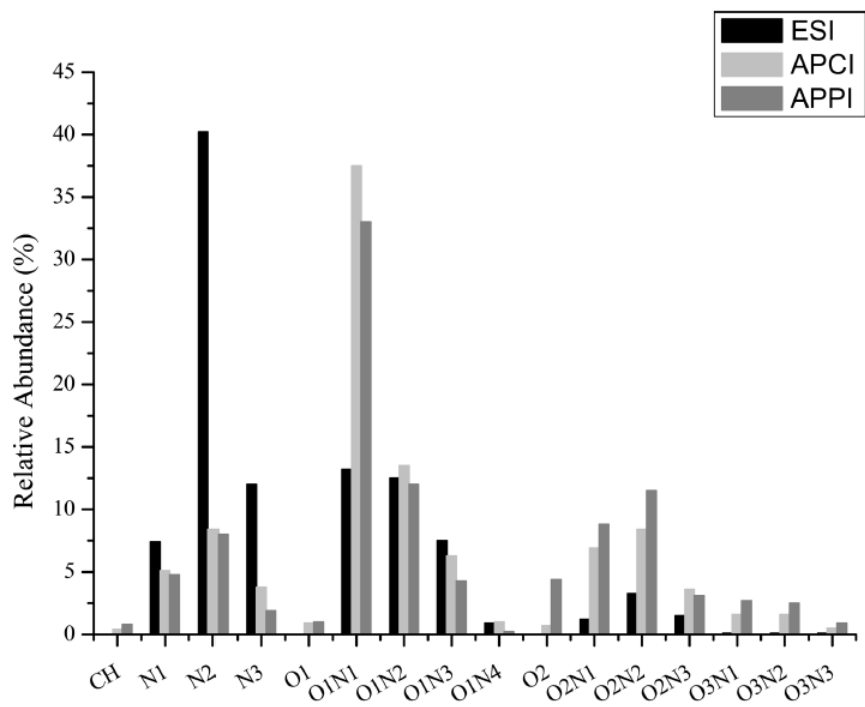
Distribution des espèces en fonction de la source d'ionisation

Composés moins aromatiques et
plus polaires en ESI

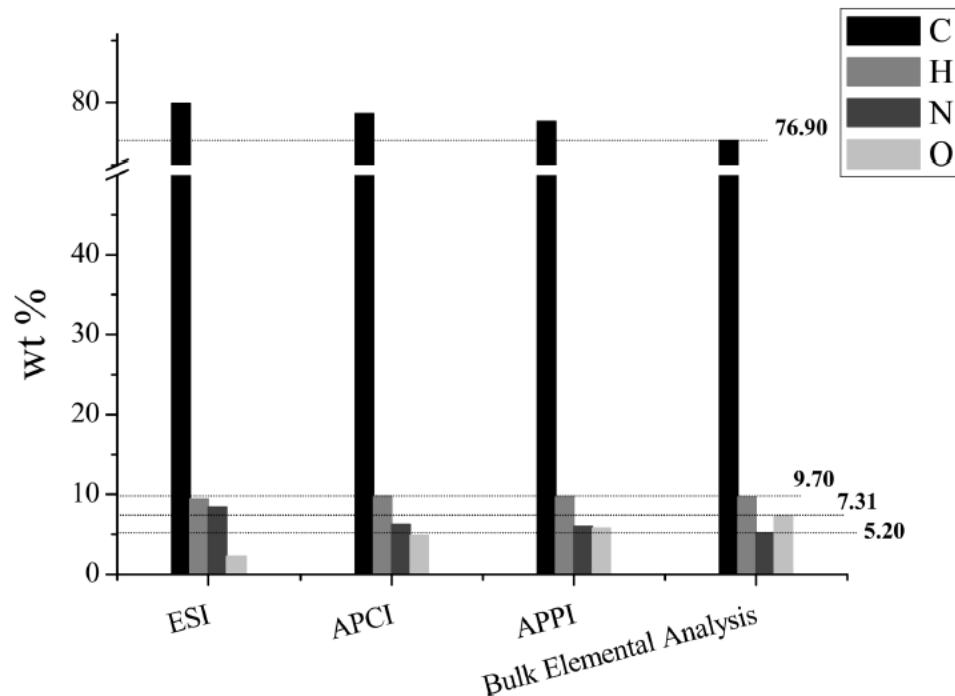
Ions spécifiques à l'ESI



Distribution des espèces par classe de composés

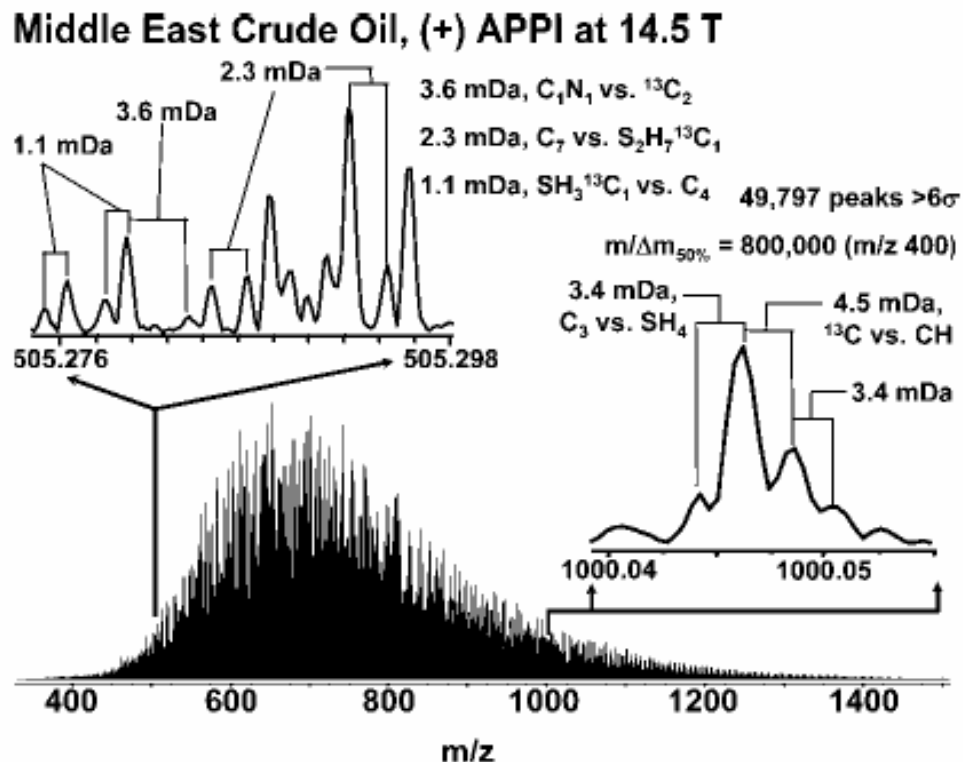


Information élémentaire vs Information obtenue par spectrométrie de masse



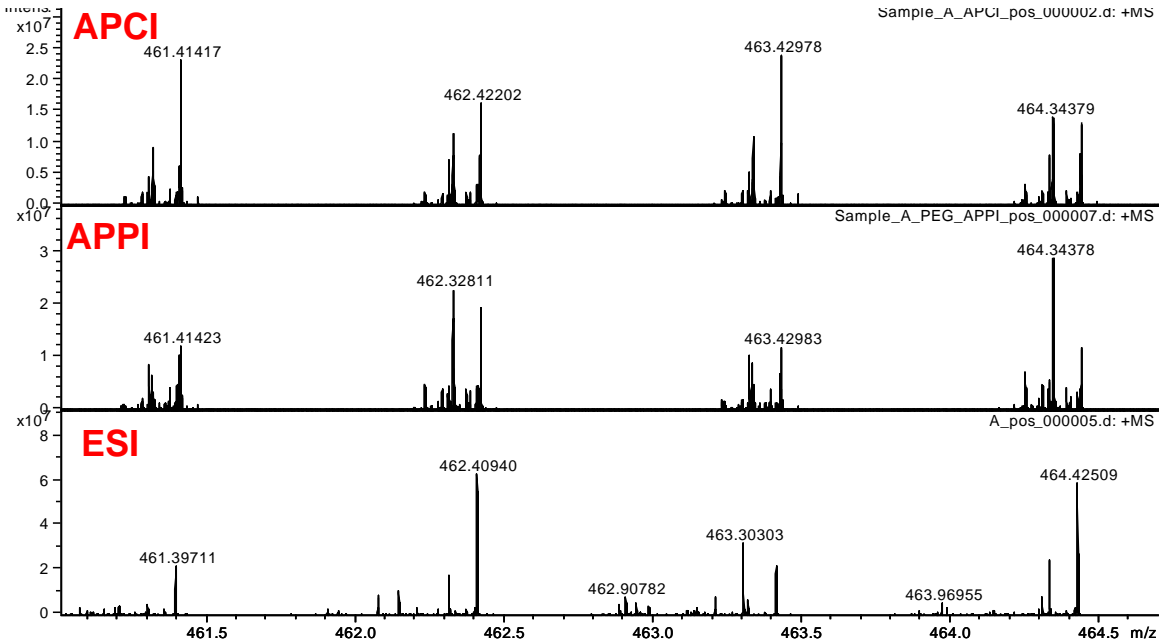
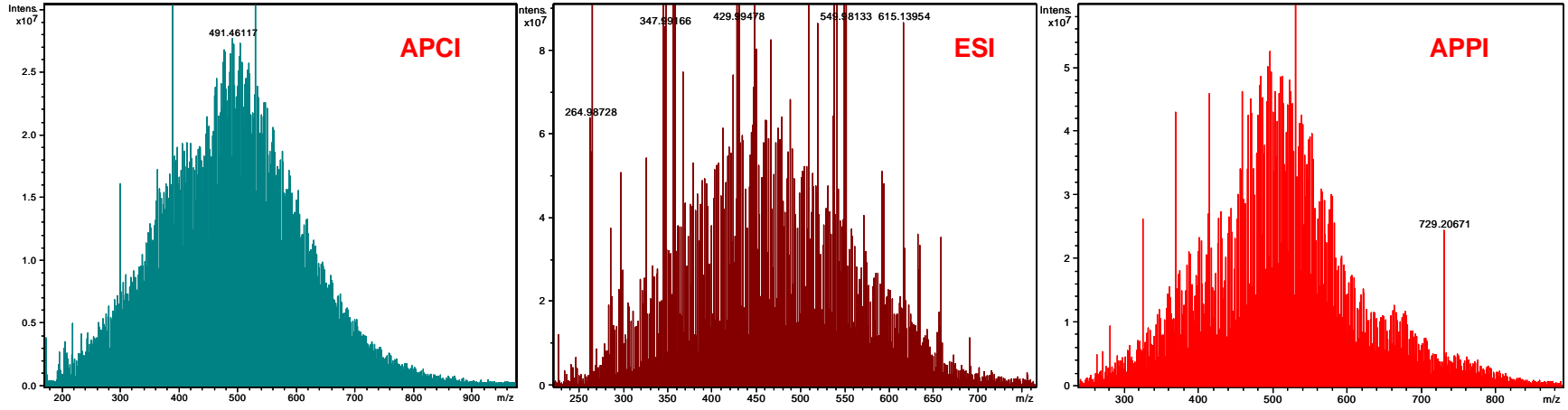
La pétroléomique

La FTICRMS un outil indispensable à la pétrologie

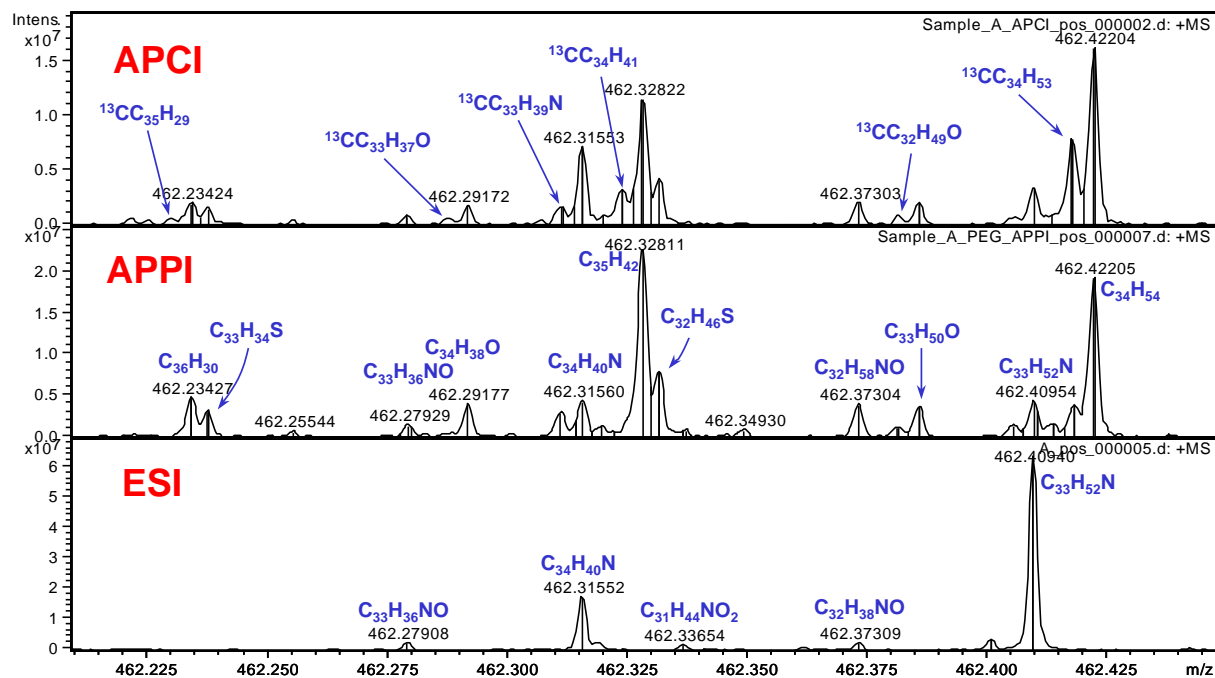
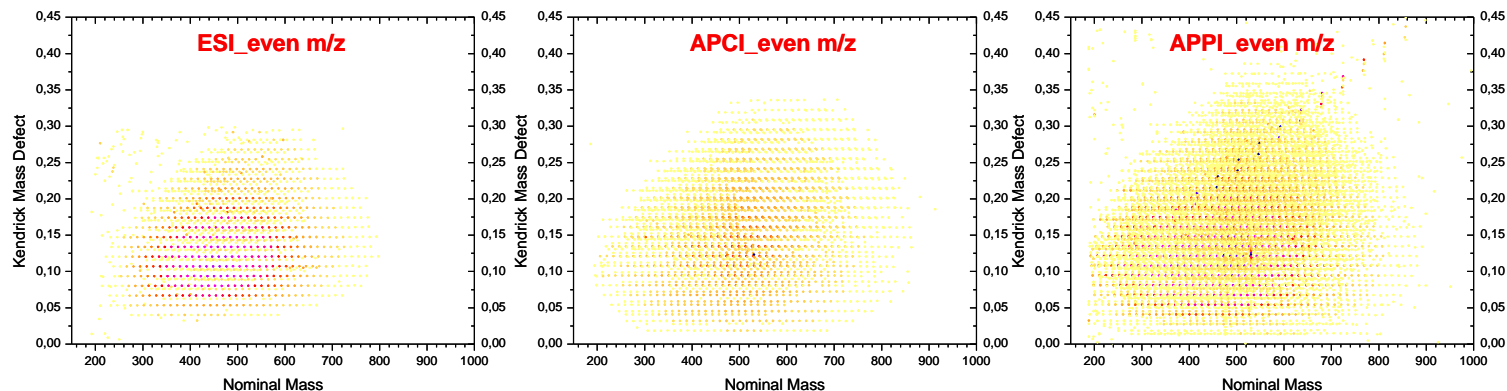


TM Schaub, CL Hendrickson, S Horing, JP Quinn, MW Senko, AG Marshall *Anal. Chem.* (2008) 80: 3985-3990.

Analyse d'un brut par différentes sources d'ionisation

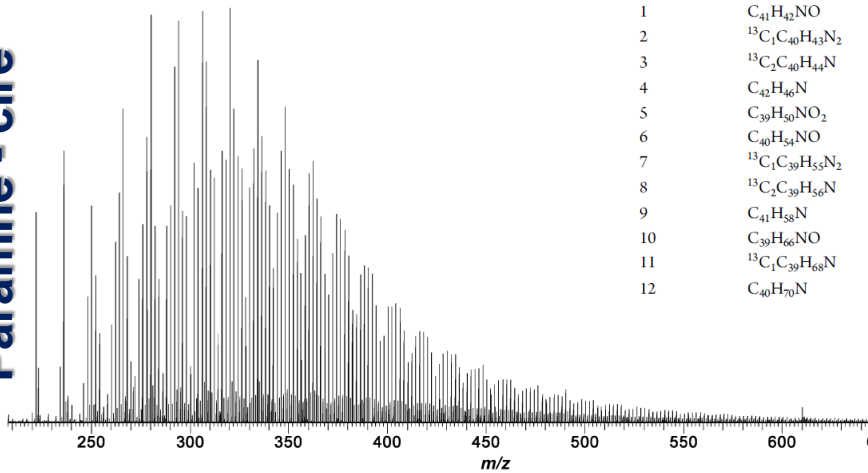


Analyse d'un brut par différentes sources d'ionisation

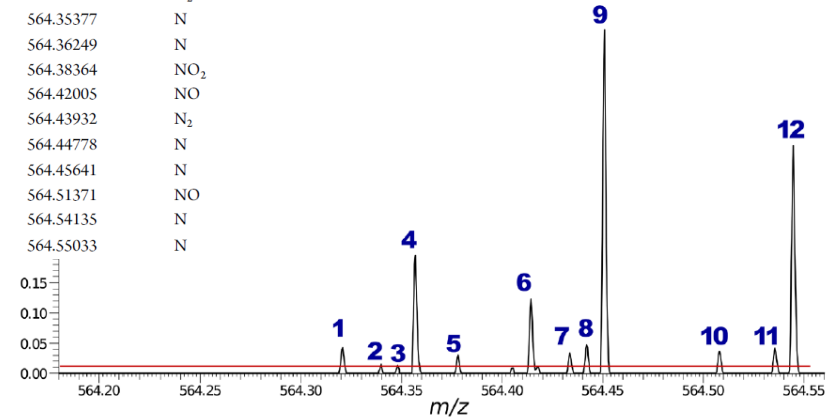


Analyse en ESI de deux fractions d'un pétrole brut

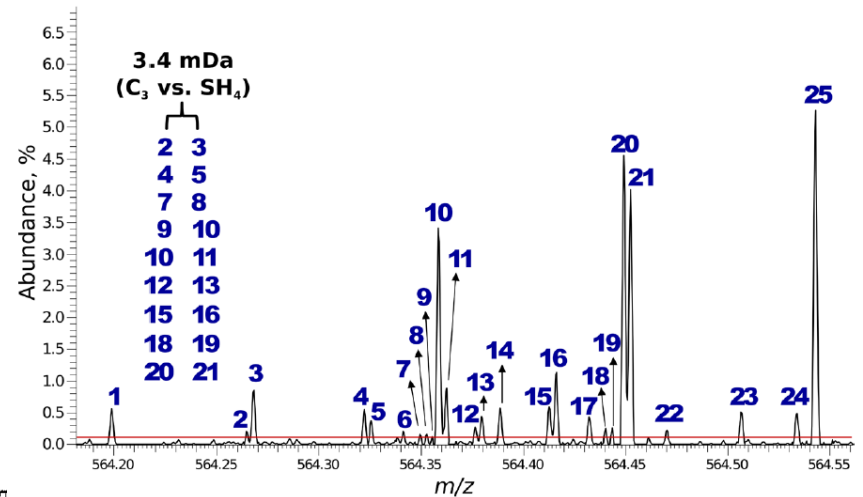
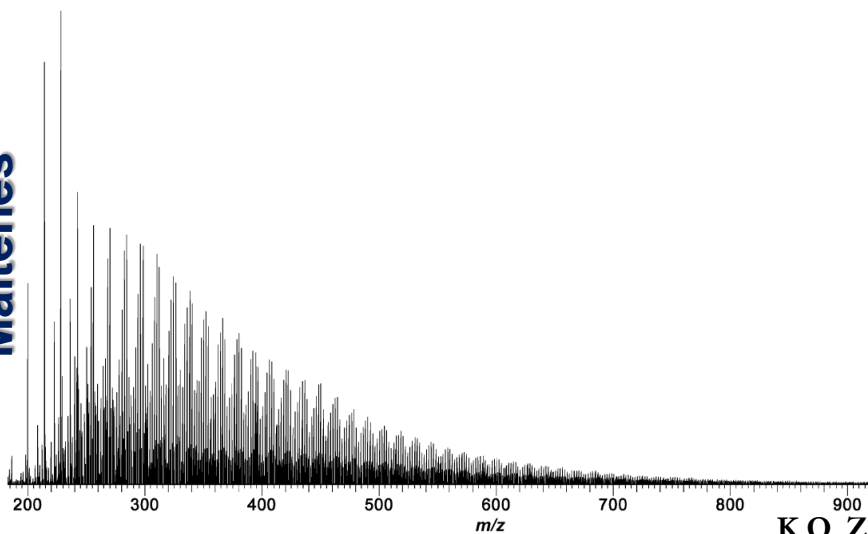
Paraffine - cire

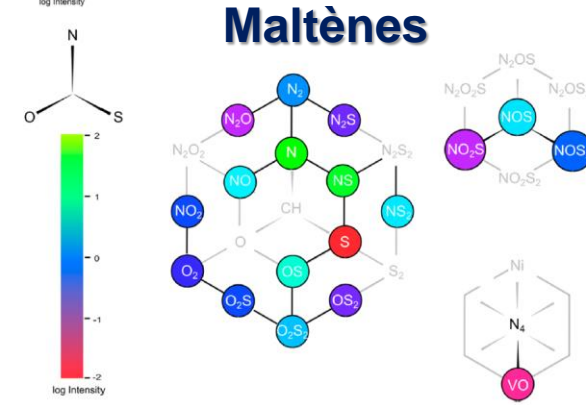
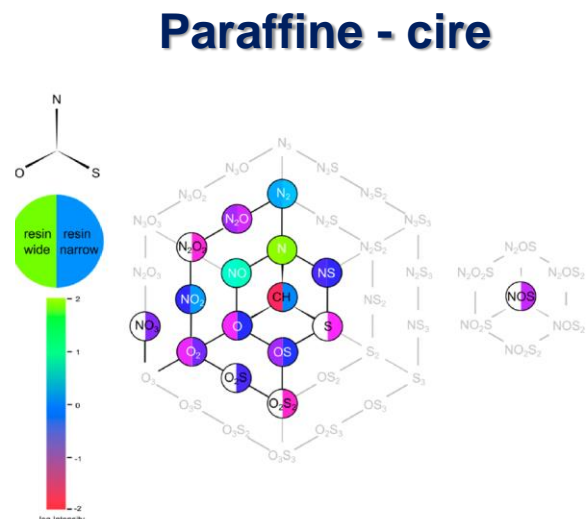
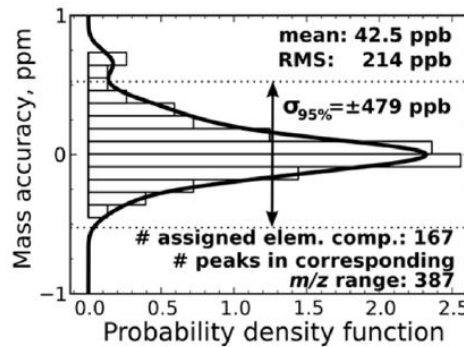
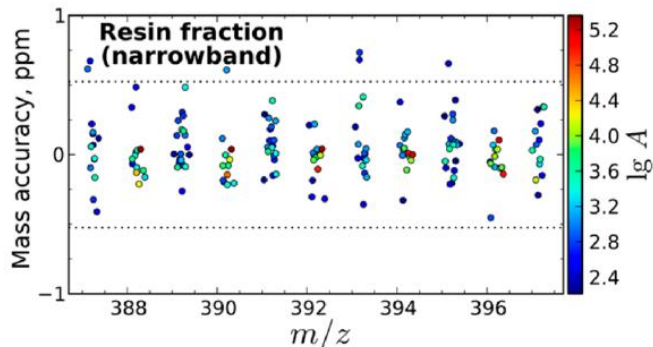
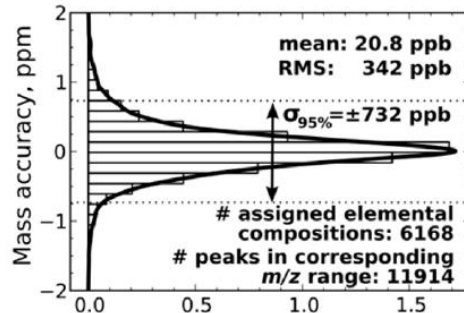
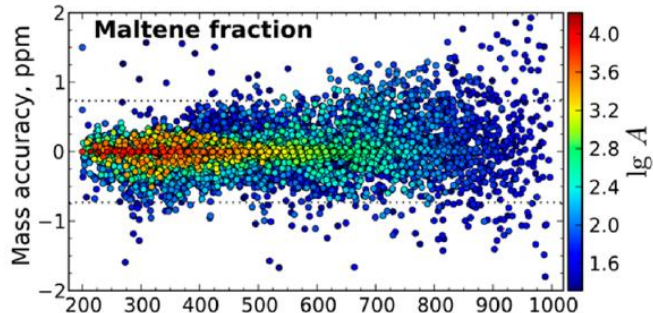
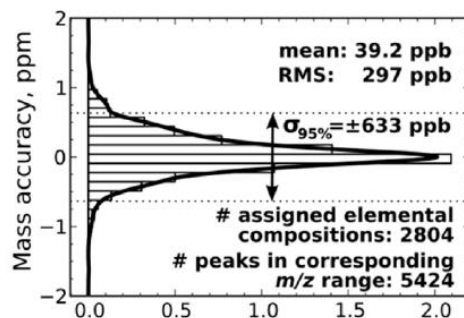
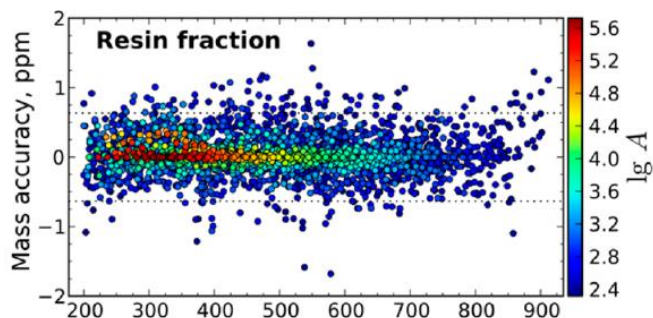


1	$C_{41}H_{82}NO$	564.32634	NO
2	$^{13}C_1C_{40}H_{81}N_2$	564.34547	N_2
3	$^{13}C_2C_{40}H_{81}N$	564.35377	N
4	$C_{42}H_{86}N$	564.36249	N
5	$C_{39}H_{80}NO_2$	564.38364	NO_2
6	$C_{40}H_{84}NO$	564.42005	NO
7	$^{13}C_1C_{39}H_{83}N_2$	564.43932	N_2
8	$^{13}C_2C_{39}H_{83}N$	564.44778	N
9	$C_{41}H_{88}N$	564.45641	N
10	$C_{39}H_{86}NO$	564.51371	NO
11	$^{13}C_1C_{39}H_{86}N$	564.54135	N
12	$C_{40}H_{90}N$	564.55033	N



Maltènes



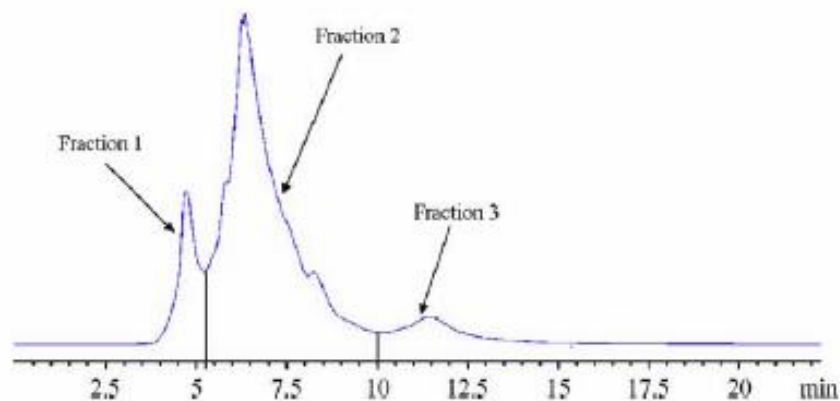
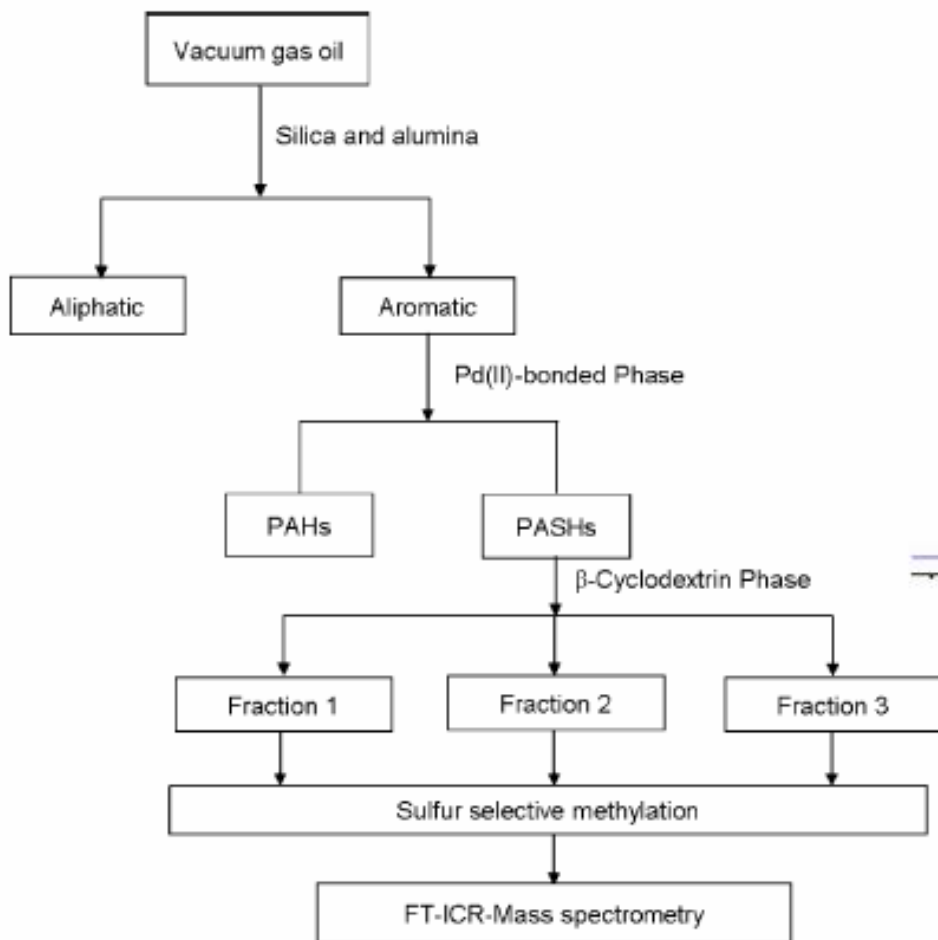


K.O. Zhuro, A.N. Kozhinov, Y.O. Tsybin *Anal. Chem.* (2013) 85: 5311-5315.
K.O. Zhuro, A.N. Kozhinov, Y.O. Tsybin *Energy Fuels* (2013) 27: 2974-2983.

Application de la méthode de fractionnement à la pétrologie

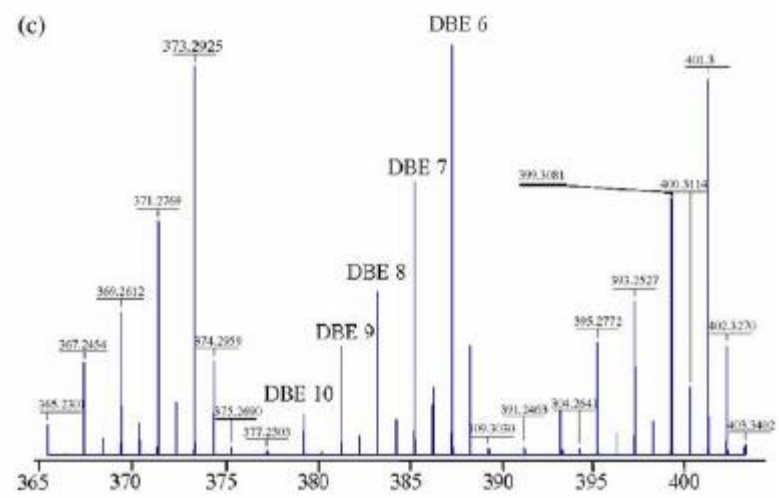
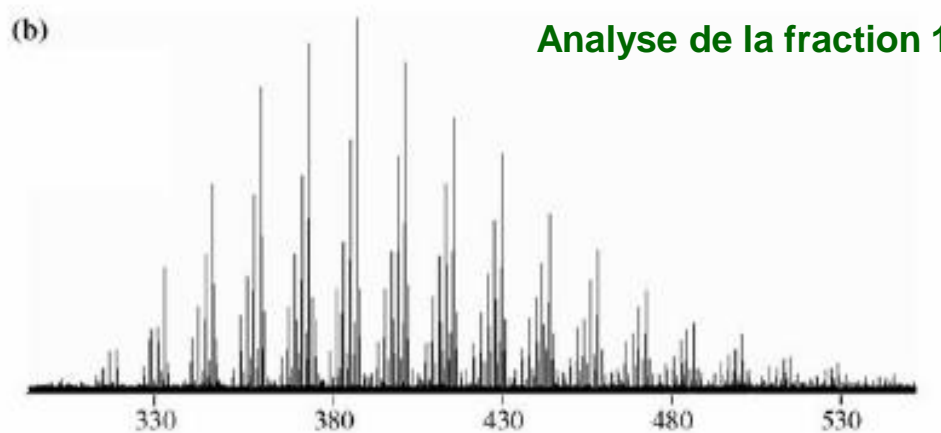
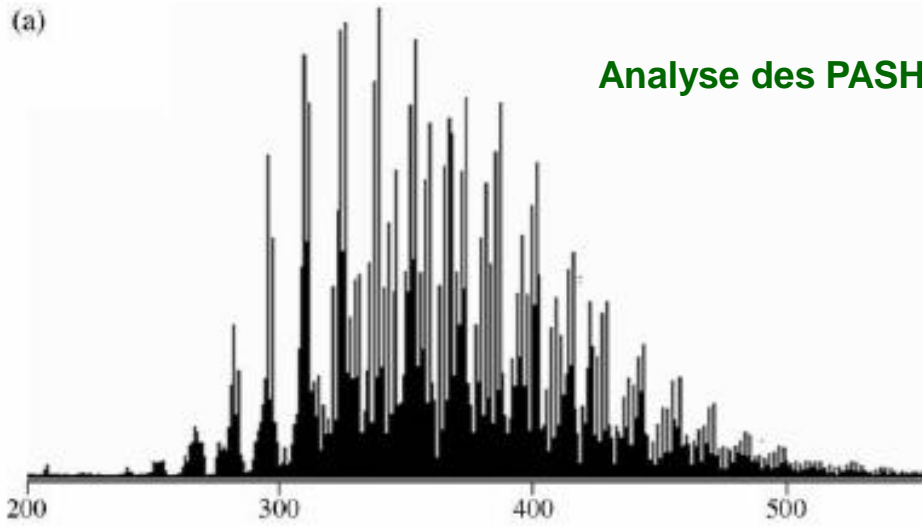
Analyse des composés aromatiques hétéroaromatiques soufrés les PASHs

Emploi de différentes méthodes de fractionnement

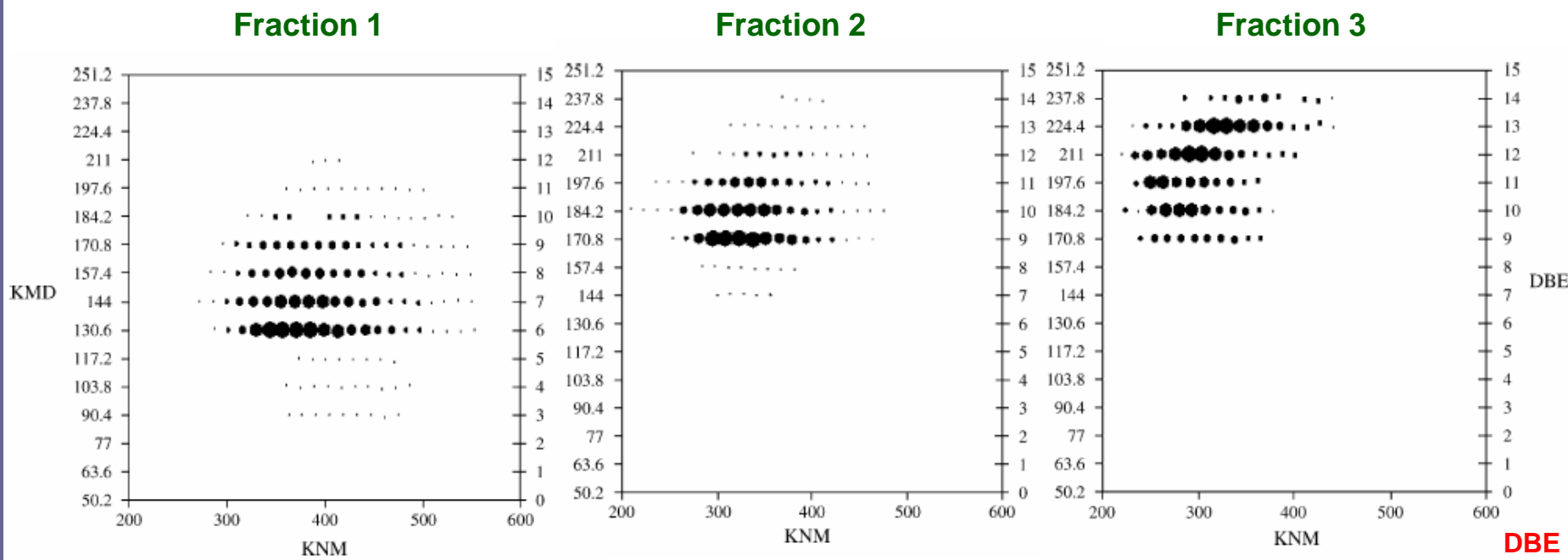


Saroj K. Panda, Wolfgang Schrader and Jan T. Andersson, *J. Chromat. A*, 1122 (1-2), 88-96 (2006).

Analyse ESI-FTICRMS



Saroj K. Panda, Wolfgang Schrader and Jan T. Andersson, *J. Chromat. A*, 1122 (1-2), 88-96 (2006).



Alkylthiophènes
Naphtenothiophènes
Indenothiophènes
Indanylthiophènes

Dibenzothiophènes
Ph – Dibenzothiophènes
Acénaphtenothiophènes

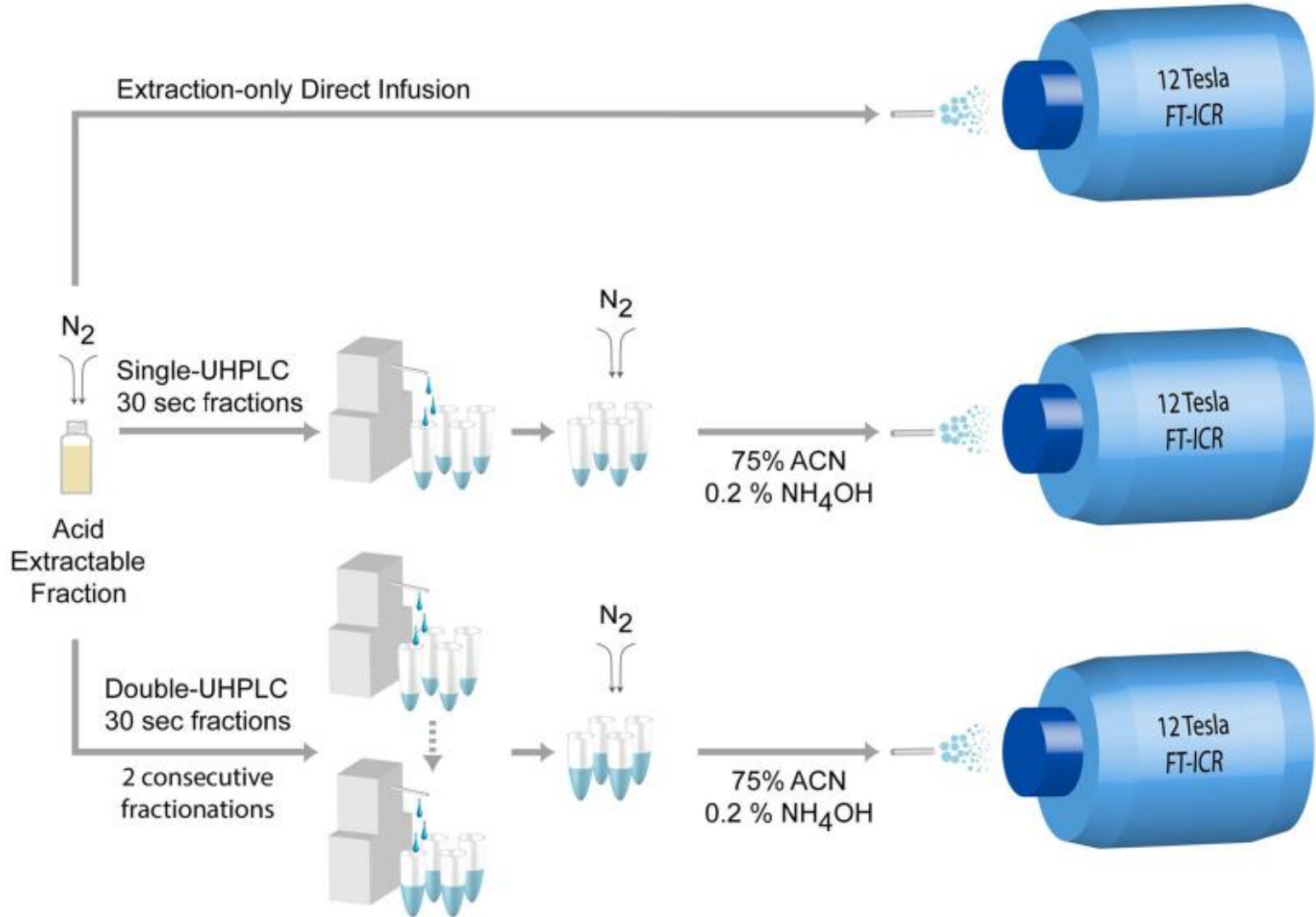
Benzonaphtothiophènes

DBE

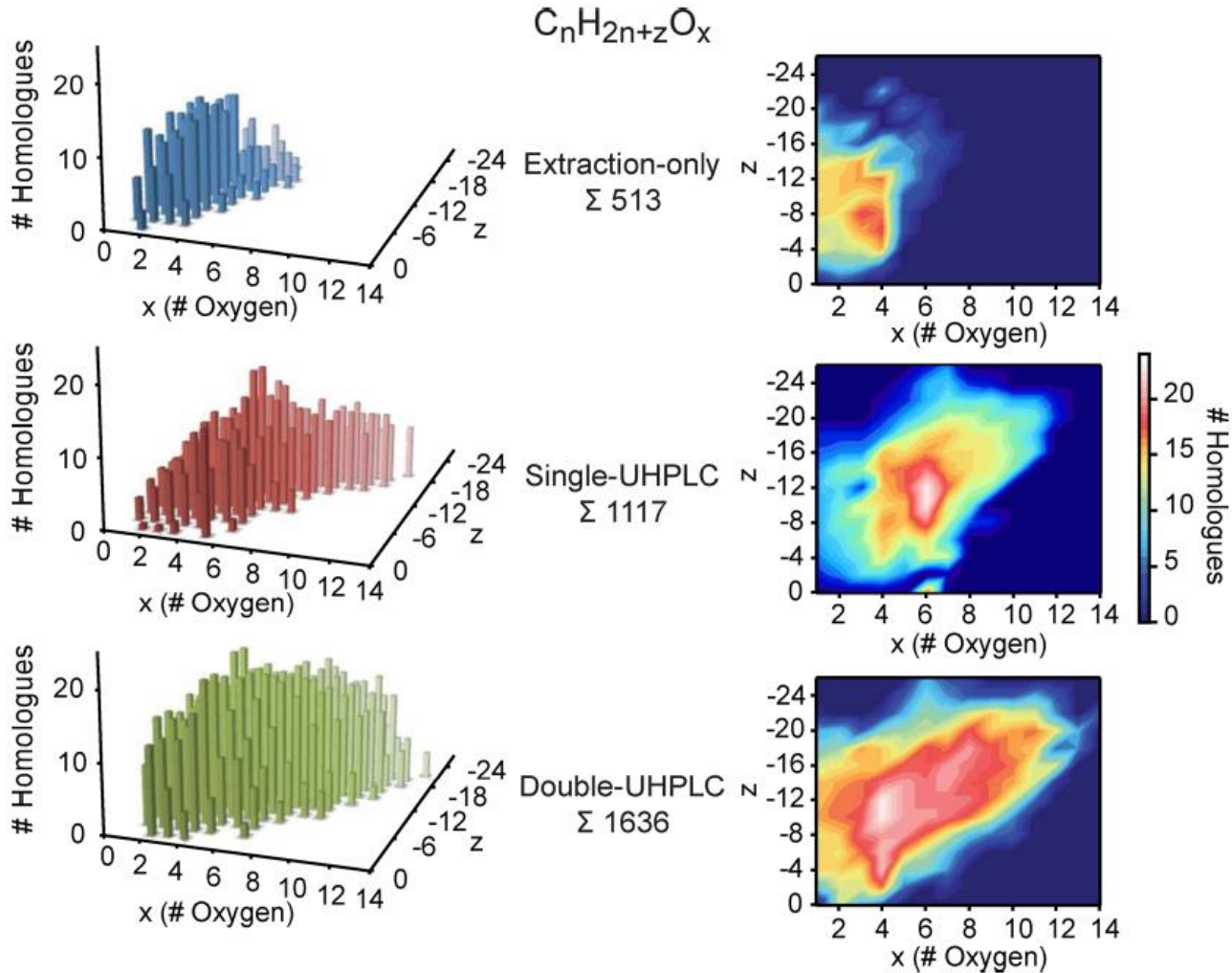
Saroj K. Panda, Wolfgang Schrader and Jan T. Andersson, *J. Chromat. A*, 1122 (1-2), 88-96 (2006).

Le bois du Lys, Dammarie lès Lys – 31 Mars – 4 Avril 2014

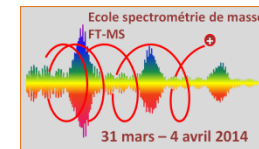
Analyse des eaux issues du traitement des sables bitumineux



Analyse des eaux issues du traitement des sables bitumineux



Analyse des eaux issues du traitements des sables bitumineux



Extraction-Only

Detected peaks: 973

Assigned Compounds: 856

Single-UHPLC

Detected peaks: 2231

Assigned Compounds: 1730

Double-UHPLC

Detected peaks: 2852

Assigned Compounds: 2508