

DÉVELOPPEMENT DE MÉTHODES D'ANALYSE POUR LA DÉTERMINATION DE MOLÉCULES POLAIRES DANS DES MATRICES ATMOSPHÉRIQUES PAR GC-MS COUPLÉE À UNE ÉTAPE DE DÉRIVATISATION

Dany Kattan ^{1,2}, Maurice Millet ¹ et Ahmad ElMoll ²

¹Laboratoire des Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse, LMSPC, équipe Physico-chimie de l'atmosphère, UMR 7515, CNRS-Université de Strasbourg, France

²Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA), École doctorale des sciences et technologie, Beyrouth, Liban
aelmoll@ul.edu.lb

(Received 26 September 2011 - Accepted 6 February 2012)

RÉSUMÉ

Les composés polaires, principalement les acides carboxyliques peuvent être utilisés comme traceurs de source d'émissions et se retrouvent à des concentrations extrêmement faibles dans les matières organiques des particules atmosphériques, nécessitant le développement de techniques d'analyse particulièrement sensibles. Il s'agit d'élaborer de nouvelles méthodes d'analyse des composés polaires dans les particules atmosphériques en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, GC-MS, suivie d'une étape de dérivatisation. La connaissance de la matière organique particulaire apporte des informations essentielles pour définir l'impact potentiel de l'aérosol carboné sur le climat.

Ce travail s'articule autour de deux axes :

- (i) développement de méthodes d'analyse permettant la séparation et la quantification d'un mélange de deux familles d'acides carboxyliques qui entrent dans la composition de l'aérosol organique,*
- (ii) choisir le type de dérivatisation convenable pour l'analyse de ces deux familles d'acides et d'autre part déterminer les conditions chromatographiques optimales pour la séparation et la quantification de 30 acides carboxyliques.*

Le résultat de cette étude montre une bonne fiabilité pour chacune de deux catégories d'acides. Ce qui permet d'appliquer les méthodes développées sur des aérosols atmosphériques.

Mots-clés: aérosol atmosphérique, matière organique particulaire, acides carboxyliques, dérivatisation, GC-MS, MTBSTFA

ABSTRACT

Polar compounds, mainly carboxylic acids can be used as tracers of source emissions. They are found in extremely low concentrations in the organic matter of

atmospheric particles, thus requiring the development of particularly sensitive analysis techniques. It is developing new methods of analysis of polar compounds in atmospheric particles using gas chromatography mass spectrometry, GC-MS, coupled with a derivatization step. Knowledge of the particulate organic matter provides essential information to define the potential impact of carbonaceous aerosols on climate.

This work focuses on two areas:

- (i) development of analytical methods for the separation and quantification of a mixture of two families of carboxylic acids which are components of organic aerosol,*
- (ii) choose the type of derivatization suitable for the analysis of these two families of acids and also determine the optimum chromatographic conditions for separation and quantification of 30 carboxylic acids.*

The result of this study showed good reliability for each of two types of acids. This allows to apply the methods developed on atmospheric aerosols.

Keywords: atmospheric aerosol, organic particulate matter, carboxylic acids, derivatization, GC-MS, MTBSTFA

INTRODUCTION

L'aérosol atmosphérique est principalement constitué d'une fraction inorganique et d'une fraction organique. La fraction organique carbonée de l'aérosol atmosphérique est composée majoritairement de carbone élémentaire (EC), de carbone organique (OC) d'origine primaire et secondaire (secondary organic aerosols ou SOA), et de carbone organique semi volatil, (SVOC), regroupant plusieurs centaines de composés organiques de natures différentes. La caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques est nécessaire pour les études relatives au changement climatique et au suivi de la qualité de l'air (Lottman, 2006). La diversité des propriétés physiques et chimiques de ces aérosols rend son étude et son observation complexes. On peut s'en rendre compte en considérant sa granulométrie qui s'étend de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres, sa morphologie (forme sphérique mais aussi forme d'agrégation fractale), ou encore l'état thermodynamique qui est multiphasique.

Les aérosols organiques secondaires (AOS), c'est-à-dire les particules formées suite à des réactions chimiques de composés gazeux, font l'objet d'une recherche récente et très active. En effet, ils constituent une partie importante de la matière particulaire et jouent un rôle prépondérant dans les problématiques liées à la pollution de l'air, la santé mais aussi les changements climatiques (Rogge *et al.*, 1993d).

Dans ce travail, on s'intéresse à deux familles de composés organiques présents dans la matière organique particulaire: les acides mono- et di-carboxyliques, pour lesquels des procédures analytiques ont été développées afin de les quantifier dans les particules de l'atmosphère.

Les acides mono- et di-carboxyliques représentent un groupe important de composés organiques identifiés dans la matière organique particulaire présente dans l'atmosphère (Rogge *et al.*, 1993e; Jacobson *et al.*, 2000; Limbeck *et al.*, 2001). Ils ont, de plus, acquis beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leur rôle potentiel dans le changement climatique. (Pól *et al.*, 2006).

Dans la littérature, il existe assez peu d'études sur l'analyse des acides carboxyliques par GC-MS en passant par une étape de dérivation. En effet, plusieurs méthodes d'analyse permettent de séparer et doser ces espèces dans des échantillons atmosphériques. (Cheng & Li, 2005) ont cependant développé une méthode analytique sans dérivation pour l'analyse d'acides organiques (C6-C20) grâce à l'utilisation d'une colonne capillaire polaire. Une autre alternative possible pour l'analyse de ces acides di-carboxyliques est la chromatographie ionique qui repose sur la séparation des différentes espèces ioniques en solution aqueuse sur une résine échangeuse d'ions, suivie d'une quantification par détection conductimétrique de ces espèces (Kerminen *et al.*, 1999 ; Röhl & Lammel, 2002 ; Yao *et al.*, 2002 ; Raman & Hopke, 2006 ; Hsieh *et al.*, 2007). Mais ces méthodes ne sont pas adaptées à l'analyse de tous les acides carboxyliques avec l'utilisation d'un détecteur moins performant que la spectrométrie de masse. Il faut noter que ces acides surtout les diacides sont très solubles dans l'eau, et sont des constituants de la fraction soluble de OC. L'étude de ces composés permet de renseigner sur la fraction de OC qu'ils représentent (Rogge *et al.*, 1993a).

Les sources des acides carboxyliques dans l'atmosphère : Les acides carboxyliques proviennent de différentes sources possibles incluant les émissions primaires anthropiques et biogéniques. Les acides mono- et di-carboxyliques peuvent être émis directement dans l'atmosphère à partir de sources telles que la combustion de la biomasse ou de produits fossiles, les gaz d'échappement de véhicules, la fumée de cigarette, la cuisson de viande, *etc...* (Simoneit, 1986; Schauer *et al.*, 2001 ; 2002a ; Wang *et al.*, 2002). Le milieu marin et plus précisément le plancton représente aussi une source primaire biogénique importante de ces composés qui vont être émis dans l'air ambiant avec les sels marins (Mochida *et al.*, 2002 ; 2007). Ces composés identifiés en phase particulaire ont généralement un nombre d'atomes de carbone compris entre 8 et 32 pour les monoacides carboxyliques et 2 et 12 pour les diacides carboxyliques (Schummer *et al.*, 2009).

La production d'acides carboxyliques est importante en milieu urbain du fait de la conversion gaz/particules des composés organiques volatils et des réactions hétérogènes à la surface des aérosols.

Il faut noter finalement que les sources d'acides carboxyliques en atmosphère réelle sont très mal connues, même si les sources secondaires semblent dominantes (Wang *et al.*, 2002).

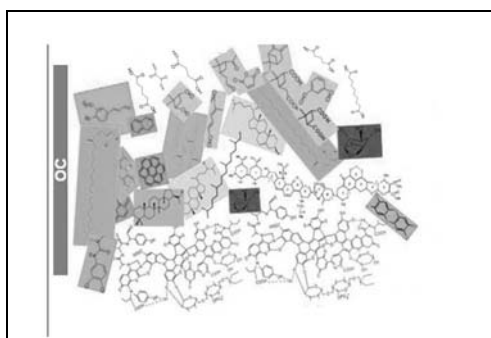


Figure 1. Représentation schématique du carbone organique de la matière carbonée particulaire.

La Figure 1 montre que les acides constituent une fraction non négligeable de carbone organique (OC).

Dans cette étude, on présente seulement les différents travaux de recherche réalisés au niveau de l'analyse d'un mélange complexe de solutions standard des acides carboxyliques qui sont susceptibles de se trouver dans la matière carbonée.

L'objectif de ce travail est de développer de méthodes d'analyse efficaces et performantes pour le dosage de la quasi-totalité des acides carboxyliques qui peuvent se trouver dans les aérosols organiques.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Matériels/réactifs

Solvants : Il est nécessaire de trouver un solvant qui, d'une part, permet la dissolution des acides, compatible avec la colonne utilisée, et qui ne présente pas d'interaction avec l'agent dérivatisant. Le solvant adéquat est l'acétonitrile. Tous les solvants organiques ont été obtenus à partir de Prolabo (France). Les acides ont été fournis par Aldrich.

Système chromatographique

Instrumentation :

- Chromatographie phase gazeuse[®]
 - Trace GC 2000 Series Thermo Quest Finnigan
 - Passeur d'échantillon AS 3000, Thermo Finnigan.
 - Gaz vecteur : Hélium à 1ml/min
 - Température de l'injecteur split/splitless = 250 °C
 - Injection de 3 µL en splitless (mode flux pulsé pendant 1 minute)
- Colonne :
 - Type : OPTIMA-delta
 - Longueur : 50 m – 0,20 mm - 0.20 µm
- Détecteur :
 - SM quadripolaire Thermo Finnigan Trace MS
 - Source par impact électronique (EI, 70 eV.)[®]
- Système d'acquisition et de traitement des données : logiciel Excalibur (Thermo electron[®]).

Développement de la méthode d'analyse pour les acides

Composés analysés :

Les acides mono-carboxyliques analysés sont les acides partant de l'acide octanoïque C8 à l'acide tricosanoïque C23.

Les acides di-carboxyliques analysés sont les suivants : L'acide oxalique, méthylmalonique, malonique, maléique, méthylsuccinique, succinique, fumarique, glutarique, adipique, pimélique, phtalique, subérique, azélaïque et sébacique.

Les acides di-carboxyliques constituent une classe importante dans la famille des aérosols organiques et peuvent être formés à partir des réactions photochimiques dans l'atmosphère.

Quelques sources primaires de ces acides ont été identifiées comme les émissions de C2-C10 à travers les moteurs à diesel, et des émissions de cuisines de viande pour C4-C8. Cette famille d'acides comporte deux groupements carboxyle (COOH)-R-(COOH) où R est un groupe organique. Ces diacides sont très solubles dans l'eau, et sont donc des constituants de la fraction soluble de OC.

Dérivatisation des acides carboxyliques:

La dérivatisation est une technique qui permet l'analyse de composés qui ne peuvent être directement analysés en CPG (température d'ébullition ou stabilité à la température inadaptée, sélectivité ou seuil de détection trop faibles, ...). Par réaction chimique silylation sur le produit à analyser, on synthétise un sous-produit dont les propriétés facilitent son analyse par chromatographie.

Après silylation, les dérivés obtenus sont plus volatils, thermiquement plus stables, moins polaires que les composés de départ, grâce à l'ajout d'un radical tertio diméthyl silyl sur le groupement acide carboxylique.

Choix de l'agent de dérivation : Le MTBSTFA, (N-méthyl-N-tert-butyl-diméthylsilyl-trifluoro-acétamide), choisi comme agent de dérivation, est employé pour introduire un groupement tert-butyl-diméthylsilyl (TBDMS) à la place d'un atome d'hydrogène actif dans les groupes carboxyles. La réaction est rapide (temps de réaction généralement compris entre 5 et 20 min) avec un bon rendement (> 96 %).

Les produits secondaires sont neutres. Les dérivés t-BDMS sont plus résistants à l'hydrolyse, et peuvent être jusqu'à 10000 fois plus stables que les dérivés TMS (triméthylsilyle).

Choix des conditions de temps et de température du four pour l'analyse des acides : Pour réaliser une dérivatisation totale du produit, il faut chauffer à 80°C pendant une heure. La température ne peut pas être changée de manière drastique, sinon les composés passent en phase gazeuse.

Quantité injectée : Le volume final de chaque échantillon est de 1 ml, dont 50 à 100 µl d'agent dérivatisant : 1 ml de chaque échantillon est prélevé et 100 µl de MTBSTFA sont ajoutés. Le mélange est chauffé pendant 1 heure à 80 °C. À la fin on procède à l'injection.

Méthode d'analyse pour les deux familles d'acide

Choix des étalons internes:

Lors d'un étalonnage, il arrive fréquemment que la réponse du détecteur ne soit pas parfaitement proportionnelle à la concentration de l'analyte cible, sur la gamme de concentration choisie. C'est le cas notamment lorsque la détection se fait par spectrométrie de masse.

L'étalon interne doit présenter les propriétés suivantes :
 Ne pas se trouver dans l'échantillon, être distinguable des analytes cibles,
 Avoir des propriétés physiques et chimiques proches.

Les étalons internes sont l'acide décanoïque D-19 ($MM = 191.38 \text{ g.mol}^{-1}$) et l'acide phtalique D-4 ($MM=398 \text{ g.mol}^{-1}$) pour les acides mono-carboxyliques et les acides di-carboxyliques respectivement.

Droite d'étalonnage:

La gamme d'étalonnage comporte 8 points et les concentrations incluses dans le domaine de linéarité sont les suivantes, en $\mu\text{g/L}$: 10, 25, 50,75, 100, 250 et 750 $\mu\text{g/l}$. Ces concentrations ont été choisies car elles sont dans la gamme de concentrations où la réponse du détecteur est linéaire et où la quantification des acides dans des échantillons atmosphériques est possible.

Les coefficients de corrélation de droites d'étalonnage pour les acides mono- et di-carboxyliques sont présentés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Les Coefficients de Corrélation de Droites d'Étalonnage pour les Acides Mono- et Di-Carboxyliques

Mono-acide	R^2	Di-acides	R^2
Acide décanoïque C10	0,951	Acide glutarique	0,7499
Acide undécanoïque C11	0,9555	Acide maléique	0,89
Acide dodécanoïque C12	0,9324	Acide phtalique	0,977
Acide tridécanoïque C13	0,9819	Acide méthylsuccinique	0,89
Acide tétradécanoïque C14	0,9618	Acide succinique	0,89
Acide pentadécanoïque C15	0,9654	Acide sébacique	0,8101
Acide éicosanoïque C20	0,7406	Acide subérique	0,9184
Acide hénécossanoïque C21	0,9835	Acide adipique	0,7045

Paramètres :

Durée de l'analyse : 39.33 min ; 95.33 min ; 51,33 min selon les méthodes utilisées.
 Une détection en mode Full Scan ($50 < m/z < 650$) a permis de déterminer les temps de rétention de ces composés et d'affiner les gradients de température afin d'optimiser la séparation tout en minimisant la durée d'analyse. Pour cela, on a travaillé avec des concentrations de 50 et 100 mg/l .

Ensuite, on est passé à une acquisition en mode SIM, afin de gagner en sensibilité et diminuer la concentration pour pouvoir établir une gamme d'étalonnage.

Détection par spectrométrie de masse (Full Scan et Single Ion Monitoring):

Dans le cas d'analyse d'un mélange complexe avec une concentration de l'ordre (10 à 100 mg/l voir quelques dizaines de µg/l), le spectromètre de masse constitue le détecteur le plus adapté en raison de sa sensibilité et de sa capacité à faciliter l'identification des composés dosés.

Deux modes d'acquisition peuvent être employés, d'une part le mode Full Scan (balayage) qui consiste à acquérir un spectre de masse complet et à identifier les composés, et d'autre part le mode SIM (Single Ion Monitoring) qui consiste à acquérir une sélection de fragments de masse m/z . L'objectif du SIM est de gagner en sensibilité et en sélectivité vis-à-vis d'un analyte.

Mode Full Scan complet (balayage) à visée qualitative : Le balayage de tout ou partie de la gamme de masse constitue l'approche privilégiée pour l'identification. Ce mode n'est cependant pas assez sensible pour les concentrations attendues, inférieures à 10 mg/l.

Le balayage doit commencer à une valeur suffisamment haute pour faire ressortir les composés étudiés sans qu'ils ne soient noyés dans le bruit de fond. Les acquisitions commencent généralement après 50 uma. Tous les composés étudiés sont d'abord injectés de manière individuelle, afin de permettre leur identification, après avoir effectué un blanc solvant qui est l'acétonitrile.

Disposant maintenant de leur temps de rétention caractéristique, ainsi que de leur empreinte spectrale, il est possible de gagner nettement en sensibilité en effectuant des acquisitions en mode SIM.

Mode fragmentométrique (ou SIM) à visée quantitative : Le mode SIM permet de diminuer nettement les concentrations recherchées. Pour ce cas, il est possible de chercher des composés dont la concentration avoisine les 0.001 mg/l. Il permet d'effectuer une acquisition sur certains ions caractéristiques de la molécule d'intérêt, et sur une fenêtre de temps incluant le temps de rétention de cette même molécule.

Les ions SIM sont sélectionnés sur le spectre de masse du composé recherché. Il est nécessaire d'en sélectionner au moins 2 afin d'être spécifique, car 2 molécules différentes peuvent posséder le même ion dans leur spectre de masse. Il ne faut cependant pas en sélectionner de trop non plus, car il s'ensuit une perte de sensibilité. Il est nécessaire également de s'assurer que les ions sélectionnés ne sont pas présents dans les spectres de masse des contaminants couramment rencontrés : par exemple les masses (en uma) 73, 149, 207, 281 etc qui sont les siloxanes, les phtalates et autres composants, contaminants provenant de la colonne ou du septum par exemple.

Spectres de masse de référence : La plupart des bibliothèques spectrales de référence présentent des spectres de masses de composés non dérivatisés. Dans le cas de cette méthode, aucune bibliothèque n'est donc disponible. L'identification des composés est donc faite grâce

à la recherche de l'ion. On choisit M-57 comme ion car il est spécifique à la molécule et fragment qui donne 100 % d'intensité quand on utilise le MTBSTFA.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Plusieurs méthodes d'analyse permettent de séparer et quantifier ces espèces dans des solutions standard et dans des échantillons atmosphériques. Mais la forte polarité de ces composés associés à la complexité de la matière organique des particules atmosphériques rend très difficile leur analyse directe en chromatographie phase gazeuse (CPG) - spectrométrie de masse (SM).

Méthodes d'analyse en mode Full Scan (balayage)

Les acides mono-carboxyliques et di-carboxyliques analysés sont pris à des concentrations de 50 mg/l.

Pourtant, certains acides ne présentent pas des pics à cette concentration donc on les a préparé de nouveau à des concentrations de 100 mg/l pour pouvoir les identifier.

Analyse pour des acides carboxyliques:

Recherche des conditions chromatographiques optimales : les conditions retenues, le mode d'injection et le choix des conditions de température et les paramètres relatifs à chacune de ces 3 méthodes sont regroupés dans le Tableau 2.

Les acides C14-C21 ont des temps de rétention supérieurs à la durée d'analyse de la méthode 1 (39.33 min) pour cela il a fallu changer la méthode. Alors pour les acides C22-C23 on a changé le gradient de température. Voici l'exemple du spectre de masse 1 obtenu pour l'acide octanoïque (Fig. 2).

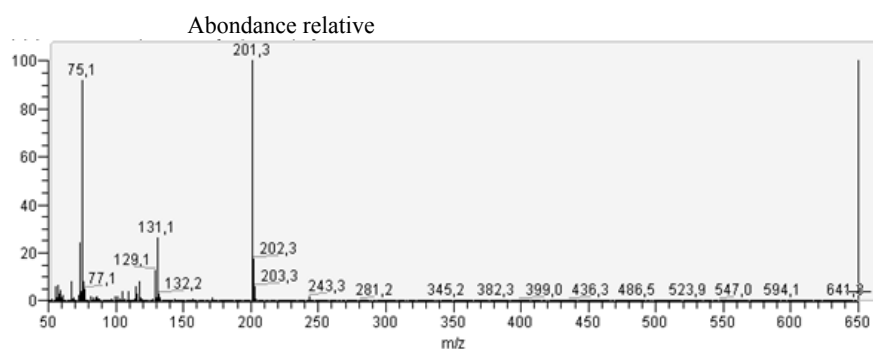


Figure 2. Spectre de masse de l'acide octanoïque.

En chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, la grande concentration du fragment ionique $[M]^+ - 57$ en fait un signal de base dans le domaine des plus grandes masses molaires. Et c'est justement cette propriété qui oriente le choix vers l'utilisation de cet agent dérivatisant (MTBSTFA). Cet ion caractéristique $[M]^+ - 57$ est présent de manière systématique avec une abondance proche de 100 % pour la plupart des acides, ce qui favorise l'identification.

TABLEAU 2

Les Différents Paramètres de 3 Méthodes d'Analyse Utilisées en Mode Full Scan

Le gradient de température du four Optimiser le gradient de température pour identifier les composés par GC-MS	Paramètres	Méthode utilisée en FS
<p>Température</p> <p>Temps</p>	<p>Temps d'analyse: 39,33 s.</p> <p>Détecteur, Voltage : 350 V</p>	<p>Acides analysés par la Méthode 1 : C8, C9, C10, C11, C12 et C13</p> <p>Acide benzoïque, oxalique, méthylmalonique, malonique, maléique, méthylsuccinique, succinique, fumarique, glutarique et adipique</p>
<p>Température</p> <p>Temps</p>	<p>Temps d'analyse : 95,33 s.</p> <p>Détecteur, Voltage : 500 V</p>	<p>Acides analysés par la Méthode 2 : C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20, C21, pimélique, phtalique, subérique, azélaïque et sébacique</p>
<p>Température</p> <p>Temps</p>	<p>Temps d'analyse : 51,33 s.</p> <p>Détecteur, Voltage : 500 V</p>	<p>Acides analysés par la Méthode 3 : C22 et C23</p>
<p>Injection : Température 280 °C, Flux du split : 10 ml/min, Temps du splitless : 1 min, Volume injecté : 1 µl. Gaz vecteur : Hélium</p>		

Le Tableau 3 regroupe les T_R de tous les acides mono-carboxyliques analysés en Full Scan.

TABLEAU 3

Temps de Rétention et Pics des Acides Mono-Carboxyliques avec leurs Abondances Relatives (%)

Nom de l'acide	Temps de rétention, T _R (min)	Abondances relatives (%)
Acide octanoïque C8	24.89	201.3 (100) 202.3 (17.57) 203.3 (5.78)
Acide nonaoïque C9	28.88	215.2 (47.82) 216.2 (7.36)
Acide décanoïque C10	32.28	229.2 (100) 230.3 (18.31) 231.3 (5.49)
Acide undécanoïque C11	34.47	243.3 (100) 244.3 (18.51)
Acide dodécanoïque C12	36.25	257.3 (100) 258.3 (21.39)
Acide tridécanoïque C13	37.91	271.3 (100) 272.3 (31.98)
Acide tétradécanoïque C14	33.81	285.3 (100) 286.4 (33.34) 287.3 (9.34)
Acide pentadécanoïque C15	35.76	299.3 (100) 300.4 (29)
Acide hexadécanoïque C16	37.71	313.3 (85.11) 314.4 (20.39) 315.3 (5.48)
Acide heptadécanoïque C17	40.04	327.4 (95.22) 328.4 (23.44) 329.3 (6.22)
Acide octadécanoïque C18	42.75	341.4 (85.54) 342.4 (22.29) 343.4 (6.23)
Acide nonadécanoïque C19	46.01	355.3 (100) 356.4 (71.09) 357.4 (37.54)
Acide éicosanoïque C20	49.99	369.4 (71.23) 370.4 (18.96) 371.4 (5.11)
Acide henéicosanoïque C21	55.17	383.4 (57.71) 384.4 (17) 385.4 (4.35)
Acide docosanoïque C22	30.43	397.4 (38.4) 398.4 (11.47) 399.4 (2.84)
Acide tricosanoïque C23	32.26	411.4 (11.16) 412.4 (3.08)

Analyse pour des acides di-carboxyliques:

Pour ces acides deux méthodes ont permis d'illustrer leur identification, ce sont les méthodes 1 et 2 décrites précédemment. La liste des acides analysés se trouve dans l'annexe 2.

Le Tableau 4 présente les résultats en mode Full Scan pour quelques acides (temps de rétention et pics caractéristiques).

TABLEAU 4

Temps de Rétention et Pics des Acides Di-Carboxyliques avec Leurs Abondances Relatives (%)

Nom de l'acide	Temps de rétention (min)	Abondances relatives (%)
Acide benzoïque	26.91	179.1 (100)
Acide oxalique	27.02	261.2 (5.87)
Acide méthylmalonique	31.11	289.2 (30.19)
Acide malonique	31.03	275.2 (24.93)
Acide maléique	34.01	287.2 (72.68)
Acide méthylsuccinique	34.05	303.2 (84.22)
Acide succinique	34.02	293.2 (65.40)
Acide fumarique	34.64	287.2 (100)
Acide glutarique	35.90	303.2 (84.79)
Acide adipique	37.81	317.2 (85.38)
Acide pimélique	33.60	331.3 (11.47)
Acide phtalique	35.67	337.2 (79.38)
Acide subérique	35.63	345.3 (78.41)
Acide azélaïque	37.70	359.3 (60.32)
Acide sébacique	39.98	373 (45.55)

La liste des acides analysés se trouve dans l'annexe 2.

Les acides pimélique, phtalique, subérique, azélaïque et sébacique sont analysés par la méthode 2 alors que les autres sont analysés par la méthode 1.

Voici l'exemple du spectre de masse 2 obtenu pour l'acide benzoïque :

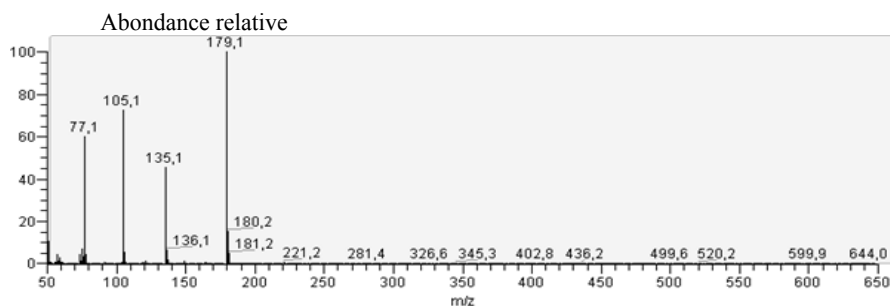


Figure 3. Spectre de masse de l'acide benzoïque.

Les spectres de masse présentent tous les fragments caractéristiques $[M-57]^+$. Cependant pour plusieurs produits dérivés ces pics ne sont pas prédominants. C'est le cas pour les acides oxalique, méthylmalonique, malonique, méthylsuccinique, succinique et phtalique. Ils possèdent des pics $m/z = 73, 75, 147$ et 189 avec des intensités non négligeables pour certains, mais ne sont pas caractéristiques d'un composé. De plus l'acide glutarique, adipique, subérique et azélaïque possèdent des fragments caractéristiques de leur structure à $[M-15]^+$ correspondant à la perte d'un groupement $-CH_3$ mais en abondance relative beaucoup trop faible pour pouvoir être pris en compte (de l'ordre de 5 %).

De même, pour le fragment caractéristique à $[M-57-57]^+$ correspondant à la double perte du fragment t-butyl $[C(CH_3)_3]$, il est visible pour le sébacique, phtalique, glutarique et fumarique mais en très faible abondance relative. On peut évidemment utiliser ces deux derniers fragments caractéristiques dans le mode SIM, pour la quantification des composés, mais leur contribution au signal sera totalement négligeable. De plus, ils vont augmenter le nombre de valeurs m/z que devra scanner le détecteur et ainsi diminuer sa sensibilité.

Analyse pour le mélange d'acides mono- et di-carboxyliques :

Avant de passer au mode SIM on prépare un mélange d'acides mono- et di-carboxyliques à 50 mg/l pour pouvoir identifier les temps de rétention correctement en Full Scan. Certains acides sont co-élués mais le but de l'analyse de ce mélange permettra de préciser un intervalle de temps de rétention pour pouvoir analyser ces acides en mode SIM et ceci en préparant différents mélanges à différentes concentrations avec l'ajout des étalons (acides décanoïque D-19 et phtalique D-4) à la même concentration dans le mélange ce qui permettra de normaliser les résultats obtenus. Les aires des pics de chacun des acides sont divisées systématiquement par l'aire de l'étalon interne au sein du même échantillon, de même pour la concentration et enfin on trace :

$$A_{\text{acide}}/A_{\text{étalon}} = f(C_{\text{acide}}/C_{\text{étalon}}).$$

De même avant de procéder en mode SIM, chacun des étalons internes, l'acide décanoïque D-19 et l'acide phtalique D-4 sont encore injectés individuellement afin de connaître leur temps de rétention et leurs spectres de masse.

TABLEAU 5

Temps de Rétention et Pics Obtenus pour les Étalons avec Leurs Abondances Relatives (%)

Nom de l'acide	Temps de rétention (min)	Abondance
Acide décanoïque D-19	37.33	248.3 (100) 249.4 (15.47)
		250.4 (4.7)
Acide phtalique D-4	48.14	341.2 (88.48) 342.3 (30.81)
		343.3 (12.16)

Les spectres de masse obtenus pour les étalons sont représentés dans la Figure 4.

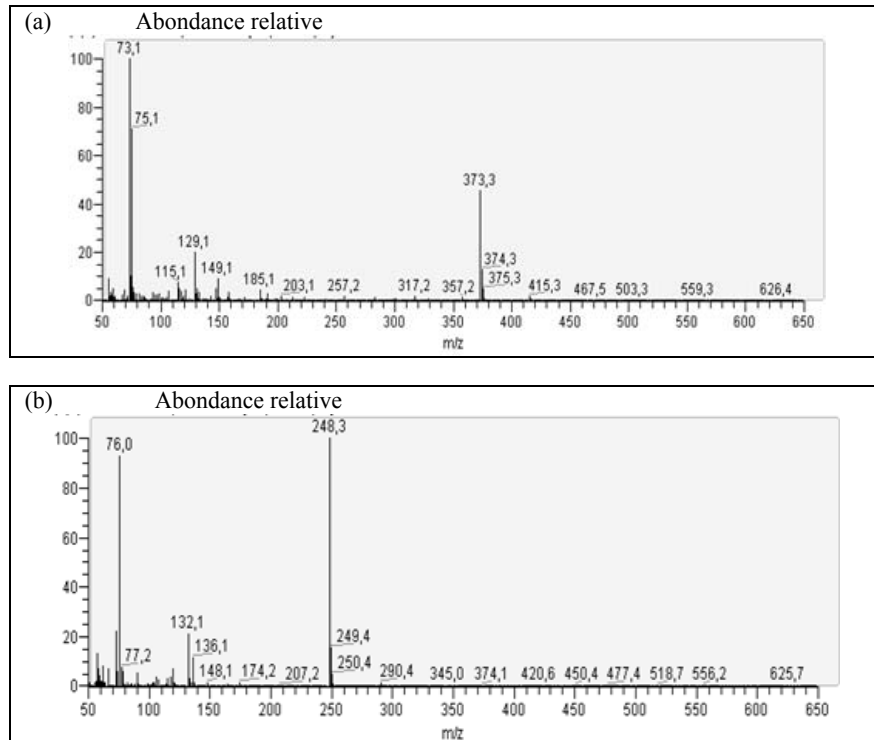


Figure 4. Spectres de masse obtenus pour les étalons : (a) l'acide décanoïque D-19
(b) l'acide phtalique D-4.

Voici le chromatogramme obtenu pour le mélange des acides à 50 mg/l en Full Scan :

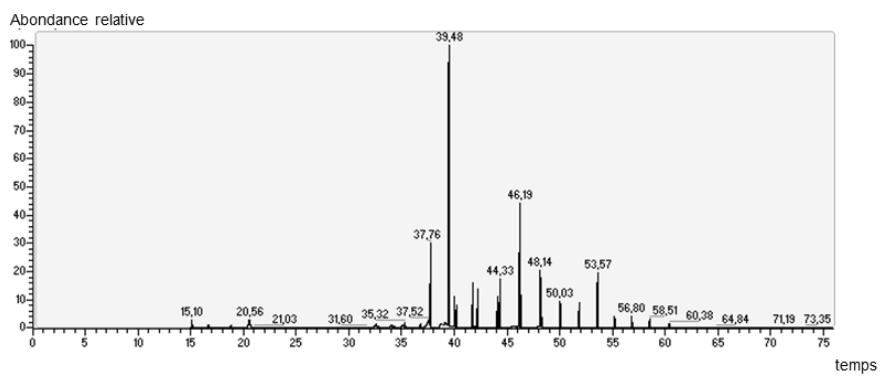


Figure 5. Chromatogramme d'un mélange d'acides en Full Scan à 50 mg/l.

Méthode d'analyse en mode SIM

Étalonnage du GC-MS:

La méthode de l'étalon interne consiste à introduire, en plus des composés à analyser, l'étalon interne à une concentration fixe et bien connue. L'ajout de cet étalon permet ainsi de tenir compte des fluctuations possibles du GC-MS. La méthode de l'étalonnage permet de s'affranchir des imprécisions concernant les volumes injectés et des variations possibles dans la réponse du détecteur. Dans ce travail, les étalons ont été choisis de façon à être détectés et avoir un pic caractéristique après dérivatisation.

Le choix de l'étalon interne est propre à chaque famille de composés. Il est dicté par son absence dans l'atmosphère et par le fait qu'il doit avoir des propriétés physico-chimiques voisines des composés quantifiés.

Les droites d'étalonnage ont été déterminées à partir de solutions standards variant de 10 µg/l à 1 mg/l, en traçant « $A / A_{\text{étalon}} = f(C/C_{\text{étalon}})$ ». Celui-ci représente un exemple de calculs d'aire des différents acides sur le chromatogramme.

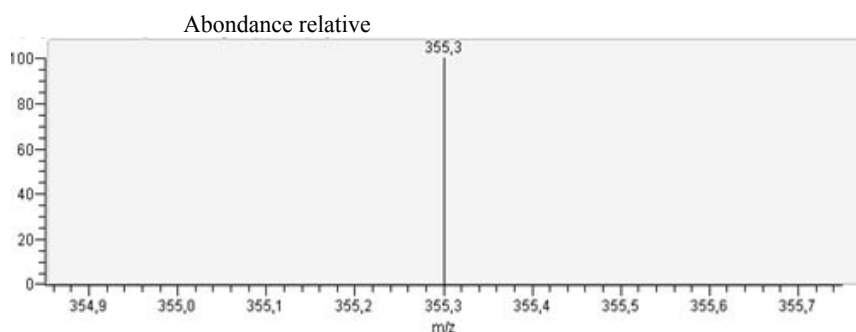


Figure 6. Chromatogramme de l'acide C19 en mode SIM.

Les étalons ont été ajoutés à une concentration de 100 µg/l dans les mélanges. Le spectre de masse est réglé en mode SIM, dans ce cas il fonctionne comme un filtre et il est programmé de détecter que les fragments de masses caractéristiques des composés à analyser. Pour connaître les fragments spécifiques de chaque composé, on a remarqué les masses majoritaires obtenues sur le spectre de masse du composé après leur analyse en mode Full Scan. Sur le spectre de masse en full scan on a choisi les 2 ou 3 masses spécifiques aux composés afin d'établir le programme en mode SIM et programmer le détecteur pour ne voir que les masses spécifiques des composés.

Cela a permis de diminuer sensiblement le bruit de fond, puisque les impuretés, si elles n'ont pas la même masse que les composés, ne sont pas détectées. Le fait que le détecteur se focalise uniquement sur les masses voulues permet aussi d'avoir une précision nettement meilleure qu'en mode Full Scan.

Résultats d'analyse

TABLEAU 6

Fragments Sélectionnés pour Chaque Acide- $T_{\text{début}}/T_{\text{fin}}$ (min) - T_R (min)

Acide	Fragments sélectionnés	Acide	Fragments sélectionnés
1-Acide C8	201.3 /31.94-32.86/32.76	7-Acide C14	285.3/46.04-46.40/46.30
2-Acide C9	215.2/33.52-35.43/35.06	8-Acide C15	299.3/47.38-48.32/48.23
3-Acide C10	229.2/37.67-37.82/37.71	9-Acide C16	313.3/49.54-50.24/50.06
4-Acide C11	243.3/39.44-40.07/40.01	10-Acide C17	327.4/51.53-51.95/51.84
5-Acide C12	257.3/41.50-42.28/42.20	11-Acide C18	341.4/53.47-53.70/53.53
6-Acide C13	271.3/43.98-44.39/44.30	12-Acide C19	355.3/55.05-55.44/55.17
13-Acide C20	369.4/56.61-57.09/56.78	7'-Acide succinique	293.2/39.44-40.07/40.01
14-Acide C21	383.4/58.37-58.66/58.48	8'-Acide fumarique	287.2/40.10-40.24/40.14
15-Acide C22	397.4/59-61.83/59.92	9'-Acide glutarique	303.2/41.50-42.28/41.72
1'-Acide benzoïque	179.1/33.52-35.43/34.26	10'-Acide adipique	317.2/43.98-44.39/44.08
2'-Acide oxalique	261.2/33.52-35.43/35.30	11'-Acide pimélique	331.3/46.04-46.40/46.15
3'-Acide malonique	275.2/36.01-36.77/36.75	12'-Acide subérique	345.3/47.38-48.32/48.11
4'-Acide méthylmalonique	289.2/36.01-36.77/36.75	13'-Acide phtalique	337.2/47.38-48.32/48.11
5'-Acide maléique	287.2/39.44-40.07/40.01	14'-Acide azélaïque	359.3/49.54-50.24/50
6'-Acide méthylsuccinique	303.2/39.44-40.07/40.01	15'-Acide sébacique	373/51.53-51.95/51.78
Acide décanoïque D-19	248.3/36.85-37.39/37.30	Acide phtalique D-4	341.2/47.38-48.32/48.23

Et le chromatogramme suivant représente les acides dérivatisés en mode SIM (Fig. 7).

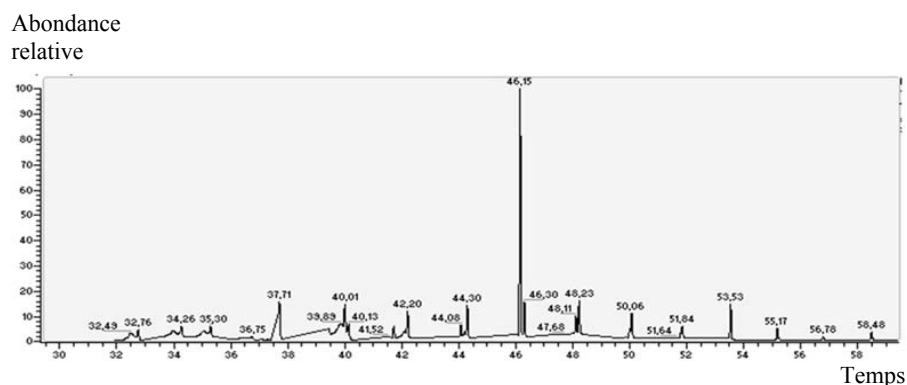


Figure 7. Chromatogramme d'une solution standard dérivatisée des 30 acides à 1 mg/l.

TABLEAU 7

Les Différents Paramètres de la Méthode d'Analyse Utilisée en Mode SIM

<p>Le gradient de température du four</p>	<p>Temps d'analyse 76 (min) Détecteur, Voltage : 500 V</p>	<p>Méthode utilisée en SIM</p>
<p>Injection : Température 280 °C, Flux du split : 10 ml/min, Temps du splitless : 1 min, Volume injecté : 1 µl. Gaz vecteur : Hélium</p>		

CONCLUSION

Pour analyser un mélange de deux familles d'acides (mono- et di-carboxyliques), deux méthodes d'analyse ont été développées. Ces méthodes reposent sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse, GC-MS, en passant par une étape de dérivatisation pour quantifier 30 acides.

La technique d'analyse utilisée nécessite une étape de dérivatisation, mais permet cependant une identification fiable et une quantification assez sensible des composés recherchés.

La silylation par l'agent de dérivatisation (MTBSTFA) présente la particularité d'avoir un fragment caractéristique $[M- 57]^+$ pour chaque composé, mais un pouvoir de réaction plus faible, sur des composés fortement encombrés. L'optimisation a été faite au

niveau du gradient de température du four pour obtenir la bonne méthode. Pour quantifier les acides on a procédé à des injections en mode SIM.

En premier lieu, il fallait répéter les injections en mode Full Scan plusieurs fois pour obtenir des résultats satisfaisants car pour certains acides il n'y a pas apparition de pics. Ainsi on a été poussé à changer plusieurs fois le gradient de température de la colonne du GC-MS pour optimiser la séparation des acides.

De même, on n'a pas pu détecter ces pics grâce à un autre problème qui est survenu : le chromatogramme pour une méthode déterminée s'arrête à un temps d'analyse inférieur au temps de rétention de certains acides. Une fois, qu'on a fixé ces problèmes on a pu détecter tous les acides en Full Scan et ensuite on a procédé à l'analyse en mode SIM. Avec ce mode d'acquisition on a fait la gamme d'étalonnage pour les 2 familles d'acides, ce qui a permis de tracer les droites d'étalonnage dont le bon coefficient de corrélation confirme la validité de la méthode. Par contre, les valeurs faibles du coefficient de corrélation pour certains acides peuvent être dues à l'utilisation de l'étalon interne.

Finalement la technique d'analyse développée a permis d'avoir de bons résultats au niveau de l'identification et la quantification de nombreuses espèces.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé conjointement au sein de l'équipe du laboratoire LMSPC à Strasbourg et au département de chimie analytique et sciences de l'Environnement, Faculté de santé publique III, Université libanaise.

Nos plus vifs remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de ce projet et spécialement au professeur Joumana Toufaily pour son rôle dans la coopération entre l'Université de Strasbourg et l'Université Libanaise.

RÉFÉRENCES

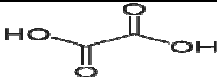


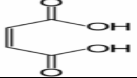
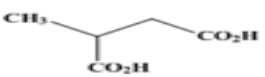
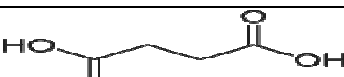


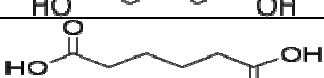



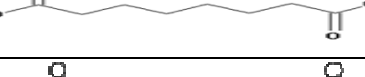
- Cheng, Y., Li, S.-M. 2005. Nonderivatization analytical method of fatty acids and cis-pinonic acid and its application in ambient PM_{2.5} aerosols in the greater Vancouver area in Canada. *Environmental Science and Technology*, 39 : 2239-2246.
- Hsieh, L.-Y., Kuo, S.-C., Chen, C.-L., Tsai, Y.I. 2007. Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol. *Atmospheric Environment*, 41: 6648-6661.
- Jacobson, M.C., Hanson, H., Noone, K.J., Charlson, R.J. 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 38: 267-294.
- Kerminen, V.-M., Teinilä, K., Hillamo, R., Mäkelä, T. 1999. Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33: 2089-2100.
- Limbeck, A., Puxbaum, H., Otter, L., Scholes, M.C. 2001. Semivolatile behavior of dicarboxylic acids and other polar organic species at a rural background site (Nylsvley, RSA). *Atmospheric Environment*, 35: 1853-1862.
- Lottman, A. 2006. *Quantification de l'aérosol organique urbain à l'échelle moléculaire: Identification des sources, de leur abondance et des variations saisonnières*. Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur.

- Mochida, M., Kitamori, Y., Kawamura, K., Nojiri, Y., Suzuki, K. 2002. Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles. *Journal of Geophysical Research*, 107, D174325.
- Mochida, M., Umemoto, N., Kawamura, K., Lim, H.-J., Turpin, B. J. 2007. Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of anthropogenic aerosols, Asian dusts, and sea spray off the coast of East Asia. *Journal of Geophysical Research*, 112, D15209.
- Pól, J., Hohnová, B., Jussila, M., Hyötyläinen, T. 2006. Comprehensive two-dimensional liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry in the analysis of acidic compounds in atmospheric aerosols. *Journal of Chromatography A*, 1130: 64-71.
- Raman, R.S., Hopke, P.K. 2006. An ion chromatographic analysis of water-soluble, short-chain organic acids in ambient particulate matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 10: 767-777.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 27: 636-651.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. 1993d. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, 27: 2700-2711.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., 1993e. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 27A: 1309-1330.
- Röhr, A., Lammel, G. 2002. Determination of malic acid and other C4 dicarboxylic acids in atmospheric aerosols samples. *Chemosphere*, 46: 1195-1199.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1 through C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology*, 35: 1716-1728.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. 2002a. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1 through C27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology*, 36: 567-575.
- Schummer C., Delhomme O., Appenzeller B., Wennig R., Millet, M. 2009. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. *Talanta*, 77: 1473-1482.
- Simoneit, B.R.T. 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 23: 207-237.
- Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L. 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM10 and PM2.5 aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 36: 1941-1950.
- Yao, X., Fang, M., Chan, C.K. 2002. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 36: 2099-2107.

Annexe 1 : Liste des acides mono-carboxyliques

Acide octanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$
Acide nonaoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
Acide décanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$
Acide undécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOH}$
Acide dodécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$
Acide tridécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$
Acide tétradécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$
Acide pentadécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{13}\text{-COOH}$
Acide hexadécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$
Acide heptadécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-COOH}$
Acide octadécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$
Acide nonadécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-COOH}$
Acide éicosanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-COOH}$
Acide henéicosanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-COOH}$
Acide docosanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOH}$
Acide tricosanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{21}\text{-COOH}$

Annexe 2 : Liste des acides di-carboxyliques et leur structure

Acide oxalique	
Acide méthylmalonique	
Acide malonique	
Acide maléique	
Acide méthylsuccinique	
Acide succinique	
Acide fumarique	
Acide glutarique	
Acide adipique	
Acide pimélique	
Acide phtalique	
Acide subérique	
Acide azélaïque	
Acide sébacique	