

---

---

## *Etude bibliographique des méthodes de détection des espèces aromatiques dans les flammes*

Une flamme étant un milieu complexe très réactif, son étude nécessite la mise en œuvre de nombreuses techniques expérimentales pour aboutir à une compréhension fine des réactions chimiques mises en jeu. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'analyse d'une flamme peuvent être divisés en deux catégories : les méthodes analytiques par prélèvement et les méthodes optiques. L'objectif de ce chapitre est de présenter les principales techniques d'analyse permettant la détection des espèces aromatiques dans les flammes. En premier lieu, nous décrivons un bilan des techniques de mesure analytiques par prélèvement. Nous présenterons dans un deuxième temps les techniques spectroscopiques dont la méthode de fluorescence induite par laser en expliquant les principales applications actuelles quant à la détection des HAP dans les flammes. Le lecteur intéressé pourra se référer aux revues de [KohseHoinghaus2005] et [McEnally2006] pour plus de détails concernant la mise en œuvre de ces techniques pour l'analyse de structure de flamme.

### **I Détection des espèces aromatiques par des techniques analytiques**

Les principales techniques analytiques de mesure d'espèces dans les flammes sont les méthodes chromatographiques en phase gaz (Gas Chromatography (GC)) ou en phase liquide (High Performance Liquid Chromatography (HPLC)) et les méthodes par spectrométrie de masse (Mass Spectrometry (MS)). Ce sont des techniques d'analyse ex-situ qui nécessitent un prélèvement préalable des espèces dans les flammes. Elles ont pour principaux avantages d'être sélectives et quantitatives pour la plupart des espèces carbonées difficilement détectables par des techniques spectroscopiques.

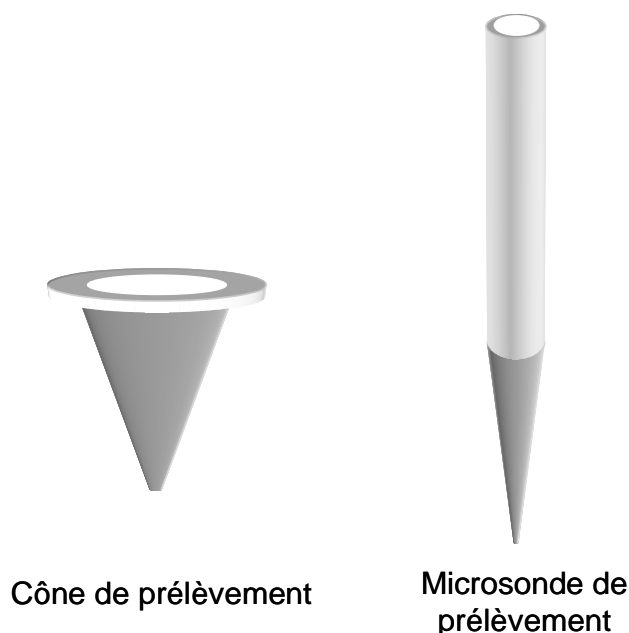
## *1.1 Perturbations liées au prélèvement par sonde*

### **I.1.1 Types de sonde de prélèvement**

Les techniques de mesure par prélèvement sont par définition des méthodes intrusives et peuvent conduire à des modifications des propriétés de la flamme [Biordi1977], [Knuth1995], [Hartlieb2000], [Struckmeier2009]. Les perturbations liées à l'utilisation d'une sonde de prélèvement induisent :

- Des modifications des propriétés hydrodynamiques de la flamme qui peuvent conduire à un phénomène d'attachement de la flamme sur les parois de la sonde.
- Des perturbations thermiques dues au fort gradient de température entre la flamme et la sonde avec création d'un puit de chaleur et de radicaux.
- Des perturbations dans la diffusion des espèces réactives des gaz brûlés vers les gaz frais.
- Des modifications de la composition chimique des gaz par réactivité des espèces avec la paroi intérieure de la sonde.

Les effets intrusifs sont très variables et dépendent de la nature et de la forme de la sonde mais également de la position de la sonde par rapport au brûleur. Il existe deux principaux types de sonde de prélèvement représentés sur la Figure II.1 : les microsondes et les cônes de prélèvement. Les microsondes de prélèvement sont en général constituées de matériaux inertes aux espèces chimiques à hautes températures comme le quartz. Ces sondes peuvent également faire l'objet d'un traitement chimique ou encore être couvertes de revêtements pour limiter au maximum la réactivité des espèces à la sonde. A titre d'exemple, on peut citer la passivation de la sonde par désactivation dans un bain de soude (à  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) puis dans un bain d'acide nitrique (à  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'un traitement supplémentaire de l'extrémité de la sonde par un bain d'acide fluorhydrique effectuée dans les travaux de thèse de [Decottignies2000]. La principale différence entre les deux types de sonde concerne leur géométrie. La microsonde se présente sous la forme d'un tube prolongé par un sommet très effilé ayant un angle très faible alors que le cône de prélèvement possède un angle au sommet beaucoup plus important, en général compris entre 40 et 60°.



*Figure II.1 : Vue schématique des différents types de sonde de prélèvement*

Le cône de prélèvement entraîne des perturbations hydrodynamiques et thermiques plus importantes. Ce type de sonde est utilisé dans le cadre d'analyse de spectrométrie de masse par faisceau moléculaire. Dans ce cas, l'angle large au sommet permet une détente isentropique des gaz par fort gradient de pression générant le faisceau moléculaire. Dans cette configuration, il est possible d'étudier à la fois les espèces stables et radicalaires. Par conséquent, le prélèvement ne modifie pas directement la composition chimique du gaz prélevé mais la perturbation thermique peut influencer la structure du milieu réactionnel en aval du cône de prélèvement. Le prélèvement par cône est utilisé dans le cadre d'analyse en spectrométrie de masse par faisceau moléculaire dont le principe est explicité plus loin dans ce paragraphe. Dans le cas de la microsonde, les perturbations hydrodynamiques et thermiques sont beaucoup plus faibles. Cependant, la forme étroite de la sonde induit des réactions de recombinaisons entre radicaux. Son utilisation ne permet donc pas l'analyse d'espèces radicalaires. Pour ce qui concerne les espèces stables, on considère généralement, du fait de l'abaissement de température dans la sonde lors du prélèvement, que leur réactivité est négligeable.

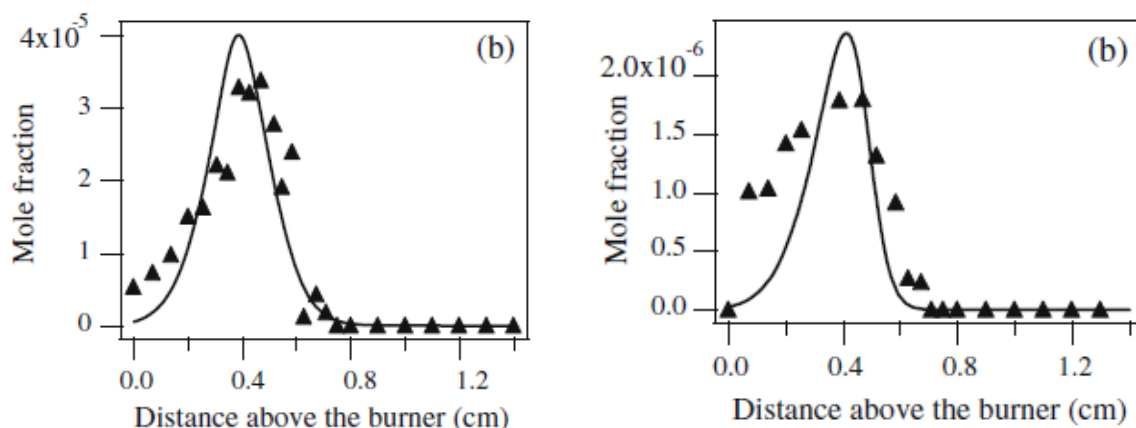
### **I.1.2 Techniques de prélèvement par microsonde**

Plusieurs techniques permettent de limiter les possibilités de recombinaisons chimiques entre espèces stables. Une première méthode consiste à diluer fortement les espèces prélevées immédiatement après leur extraction de la flamme par un gaz inerte (He) [Cain2010]. Une deuxième solution peut être de diminuer de manière drastique la pression des espèces prélevées dans la sonde par rapport à la pression de la flamme [Grotheer2009]. Ce type de prélèvement est très utilisé pour l'analyse par GC, GC/MS ou encore spectroscopie infrarouge. Malgré les perturbations liées à l'utilisation de sonde de prélèvement, ce type de dispositif est couramment utilisé pour l'étude de flammes, notamment les flammes riches et/ou suitées qui rendent l'utilisation de techniques de diagnostic laser plus délicates à mettre en œuvre. Dans le cas des analyses chromatographique en ligne, la sonde de prélèvement est chauffée soit par un fluide caloporteur [Senkan1996], [Castaldi1996a], soit par une résistance chauffante de manière à réduire la condensation des espèces sur les parois internes de la sonde et le long de la ligne de prélèvement. La pression de prélèvement est généralement faible dans le but de minimiser les possibilités de condensation [Huang1996]. Plusieurs groupes utilisent également des filtres en laine de quartz ou en téflon pour piéger les particules de suie avant l'injection des espèces dans le chromatographe de manière à éviter la dégradation des colonnes chromatographiques par les suies [Melton2000]. Dans certains cas, les gaz sont prélevés en régime de flux continu (flux iso-cinétique), c'est-à-dire que la vitesse de prélèvement des gaz est similaire à la vitesse des gaz dans la flamme, de manière à limiter les perturbations de flux de la flamme. Certains travaux font état d'analyse hors ligne où les espèces condensées volontairement dans la ligne et dans le filtre par piégeage à froid sont ensuite lavées par un solvant organique, le plus souvent du dichlorométhane (DCM), pour être ensuite analysées ex situ par HPLC et spectroscopie IR [Benish1996], [Ciajolo1998], [Ciajolo2001].

### ***1.2 Analyse des espèces aromatiques par chromatographie***

Le principe de la chromatographie repose sur l'injection des espèces dans une colonne chromatographique dont le rôle est de séparer les molécules par rétention plus ou moins importante de chaque espèce, cette séparation étant fonction de l'affinité de l'espèce avec la phase stationnaire contenue dans la colonne. La détermination des espèces en fonction du

temps de rétention est faite par comparaison avec le temps de rétention de composés purs. La quantification des espèces est obtenue par comparaison des aires de chaque pic d'élution avec ceux de mélanges de composés purs de concentrations connues. Notons que pour l'analyse de structure de flamme à basse pression, la phase de prélèvement peut s'accompagner d'une étape de pré-concentration par compression des espèces avant leur injection dans le chromatographe. En sortie du GC sont placés différents détecteurs permettant l'analyse des espèces gazeuses. De nombreuses études sur les flammes riches [Castaldi1996b], [Melton1998] utilisent un détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector (TCD)) dont la variation de tension au passage des composés permet la séparation des espèces par différence de conductibilité de chaque composé. D'autres groupes de recherche [Ciajolo1996], [Ergut2007], [Gueniche2009] mesurent les espèces grâce à un détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector (FID)). Cette étude consiste à ioniser les espèces à travers une flamme et à recueillir le courant induit par cette ionisation à l'aide de deux électrodes. La différence de courant induite par cette ionisation est fonction du type de molécule et peut être calibrée à partir de mélanges de concentrations connues. Les détecteurs FID et le TCD sont peu utilisés pour la détection des espèces aromatiques. Celles-ci servent principalement à la détection d'espèces majoritaires telles qu'O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> et des espèces aliphatiques de type C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>. Cependant, quelques études dont celles de [Ergut2007] et [Gueniche2009] font état de la mesure d'espèces aromatiques monocycliques de type C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub> par ces techniques. Gueniche et al. ont ainsi pu obtenir le profil de fraction molaire du benzène et du toluène d'une flamme de méthane stabilisée à basse pression et dopée avec des hydrocarbures insaturés avec une limite de sensibilité de l'ordre du ppm pour le benzène et d'environ 0,2 ppm pour le toluène (cf. Figure II.2).



*Figure II.2 : Profils de fraction molaire du benzène (A gauche) et du toluène (A droite) mesurés dans une flamme de méthane dopées par du 1,3butadiène stabilisée à basse pression issu des travaux de [Gueniche2009]*

Ergut et al. ont quant à eux tracé les fractions molaires d'espèces aromatiques du benzène au benzo(g,h,i)fluoranthène pour 5 hauteurs dans une flamme d'éthylbenzène pour différentes richesses de mélange avec une sensibilité également de l'ordre du ppm. Concernant les mesures par HPLC, celles-ci s'effectuent après lavage complet de l'ensemble du dispositif d'extraction des espèces à savoir la sonde de prélèvement et la ligne de transfert par un solvant. Ainsi, [Benish1996] a pu identifier, dans une flamme riche de prémélange éthane/air à  $P = 1 \text{ atm}$ , 26 HAP allant du naphthalène ( $M = 128 \text{ u.m.a}$ ) à l'ovalène ( $M = 398 \text{ u.m.a}$ ). Dans cette étude, les profils de fraction molaire n'ont pas été déterminés cependant il a été possible d'estimer les pourcentages massiques des HAP majoritaires détectés.

La chromatographie, que ce soit en phase liquide ou en phase gaz, ne permet pas d'accéder à elle seule à une mesure quantitative de HAP lourds dans une flamme. Ceci probablement liée d'une part à la difficulté d'extraction et d'élution de ces espèces et d'autre part par les faibles concentrations en HAP lourds, inférieure au seuil de sensibilité de cette technique. Le couplage de la chromatographie en phase gaz avec la spectrométrie de masse facilite l'identification des espèces [Huang1996], [Melton2000], [Kitajima2005]. Le principe de cette technique est explicité dans le paragraphe suivant.

### *1.3 Analyse des espèces aromatiques par spectrométrie de masse*

La spectrométrie de masse est une technique qui permet la séparation des espèces selon leur rapport de leur masse sur la charge. Un spectromètre de masse est composé d'une source ionisante et d'un analyseur. L'ionisation des espèces s'effectue principalement soit par impact électronique (Electron Impact Mass Spectrometry (EI/MS)), soit par photoionisation (PhotoIonization Mass Spectrometry (PI/MS)) ou soit par ionisation chimique (Chemical Ionization Mass Spectrometry (CI/MS)). Dans le cas d'ionisation par impact électronique, les espèces prélevées dans la flamme sont soumises à un bombardement d'électron, qui par collision, ionise les espèces. La probabilité d'ionisation d'une espèce étant proportionnelle à l'énergie des électrons, la sensibilité de ce type de dispositif est donc liée à l'énergie des électrons. Cependant, pour de fortes énergies, des processus de fragmentation d'espèces peuvent apparaître rendant difficile l'interprétation du spectre de masse d'un mélange gazeux puisqu'il est impossible de différencier les espèces provenant de l'ionisation des fragments d'un composé eux-mêmes ionisés. Ce type d'analyse nécessite donc un compromis entre une énergie suffisante pour obtenir une bonne sensibilité tout en ayant une énergie assez faible pour limiter les fragmentations de certaines espèces. L'ionisation photonique est une technique très similaire à l'impact électronique mais qui fait intervenir un bombardement de photons pour ioniser les espèces. Dans ce cas, les photons sont générés par une source lumineuse dont la longueur d'onde est choisie de manière à avoir une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation des espèces étudiées. Notons que la photoionisation peut également occasionner des problèmes de fragmentation d'espèces.

Deux principaux types d'analyseur sont utilisés pour la détection des espèces aromatiques dans les flammes, l'analyseur quadripolaire (Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)) et l'analyseur à temps de vol (Time Of Flight Mass Spectrometer (TOF/MS)) dont les schémas de principe sont présentés sur la Figure II.3. L'analyseur quadripolaire permet une séparation des ions selon le rapport  $m/z$  par application d'une tension au niveau du quadripôle. Ainsi, chaque valeur de tension permet d'isoler des ions ayant un certain rapport  $m/z$ . L'analyseur à temps de vol repose sur la mesure du temps de vol d'un ion soumis à une tension préalable pour parcourir une distance donnée. Ainsi, la séparation des ions selon le rapport  $m/z$  est effectuée par rapport à leur vitesse acquise pendant la phase d'accélération. La résolution de ce type d'analyseur est toutefois limitée puisque les ions identiques ayant même

vitesse initiale peuvent apparaître à des temps différents selon leur position initiale dans l'analyseur. Ce problème peut être résolu par l'utilisation du mode réflectron [Weilmunster1999], [Siegmann2000], [Keller2000], [Kasper2007]. En mode réflectron, un miroir électrostatique impose un champ électrique qui modifie la trajectoire des espèces ionisées. Les ions entrent dans le réflectron et ressortent avec une vitesse et une direction opposée à la direction initiale. Les ions énergétiques étant plus pénétrants, ceux-ci auront donc un temps de vol plus long. De cette façon, tous les ions de même  $m/z$  apparaissent en même temps. L'utilisation du réflectron apporte une amélioration en terme de résolution et donc de sensibilité puisque la dispersion en temps des espèces est réduite.

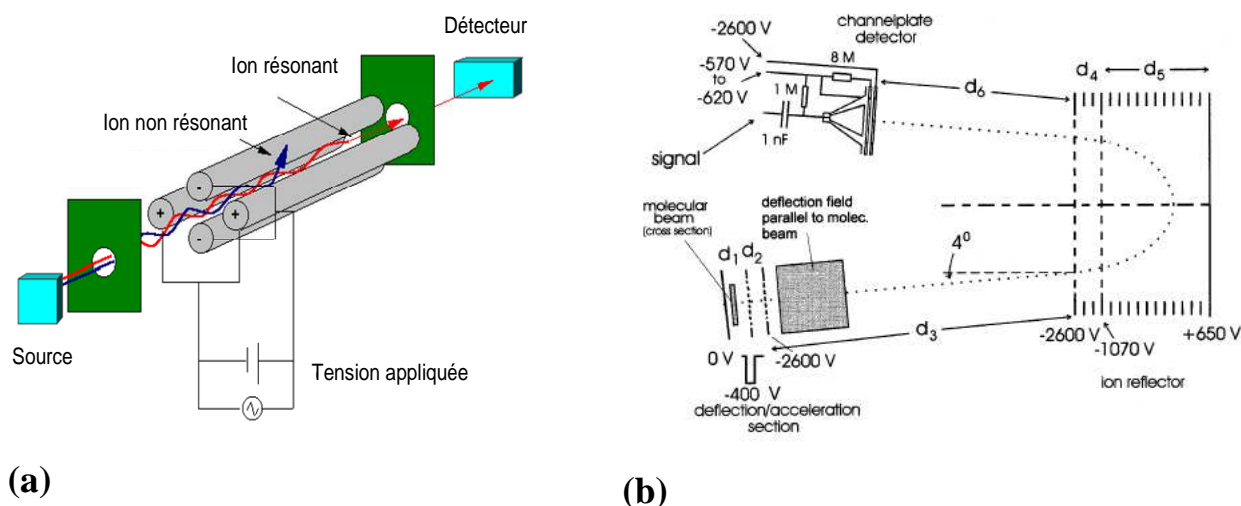


Figure II.3 : Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire (a) et d'un spectromètre de masse à temps de vol utilisant un mode réflectron (b) [Weilmunster1999]

### I.3.1 Mesure par TOF/MS

L'utilisation de la technique TOF/MS permet d'améliorer la détection pour des HAP plus lourds du fait de la meilleure sensibilité et résolution de cette technique. Ainsi, cette technique permet l'observation de HAP de poids supérieurs à 300 u.m.a. Hepp et al. [Hepp1995] ont pu identifier dans une flamme laminaire de diffusion 13 espèces aromatiques allant du benzène (78 u.m.a) au circobiphenyl ( $M = 472$  u.m.a) et tracer les profils relatifs (non quantitatifs) pour 9 de celle-ci (cf. Figure II.4). Le problème majeur reste la quantification des profils qui est soumise aux mêmes problèmes que les mesures par GC/MS. Malgré cela, l'utilisation de ce type de dispositif permet une sélectivité en masse pour une



plus large gamme de masse moléculaire. En effet, nous pouvons citer Siegmann et al. [Siegmann2000] qui ont pu identifier des HAP très lourds jusqu'à 788 u.m.a (HAP de formule brute  $C_{64}H_{20}$ ) dans une flamme laminaire de diffusion de méthane. Ainsi, ce type d'analyse permet d'avoir une meilleure connaissance des structures aromatiques des différents HAP présents dans une flamme. La technique de TOF/MS permet donc d'accéder à la mesure sélective par unité de masse mais non quantitative de HAP lourds.

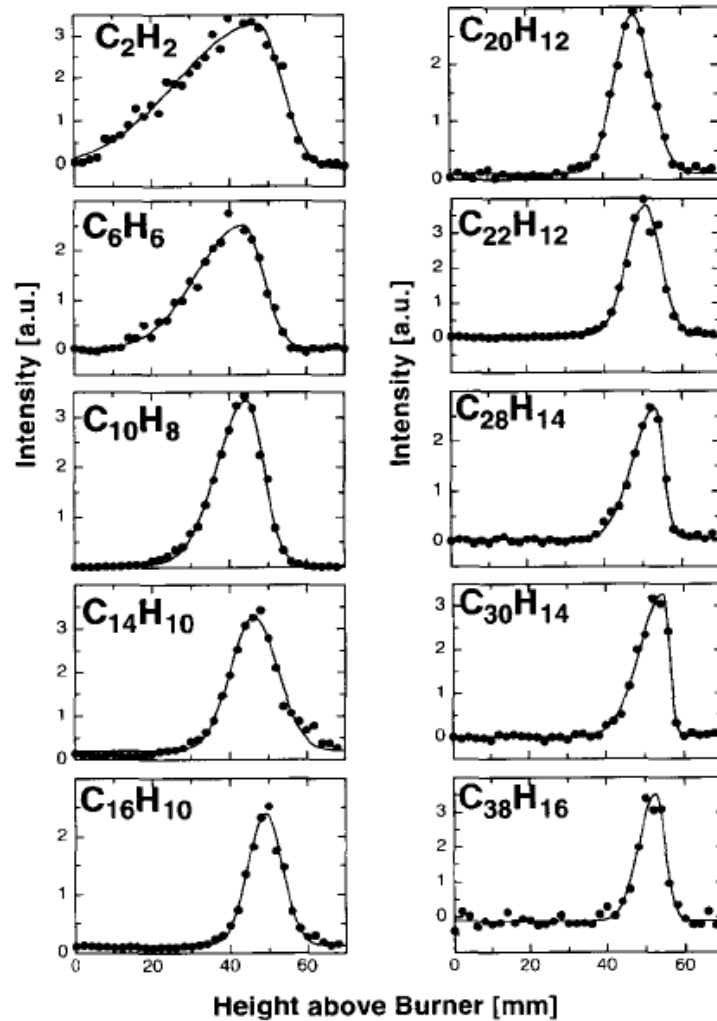
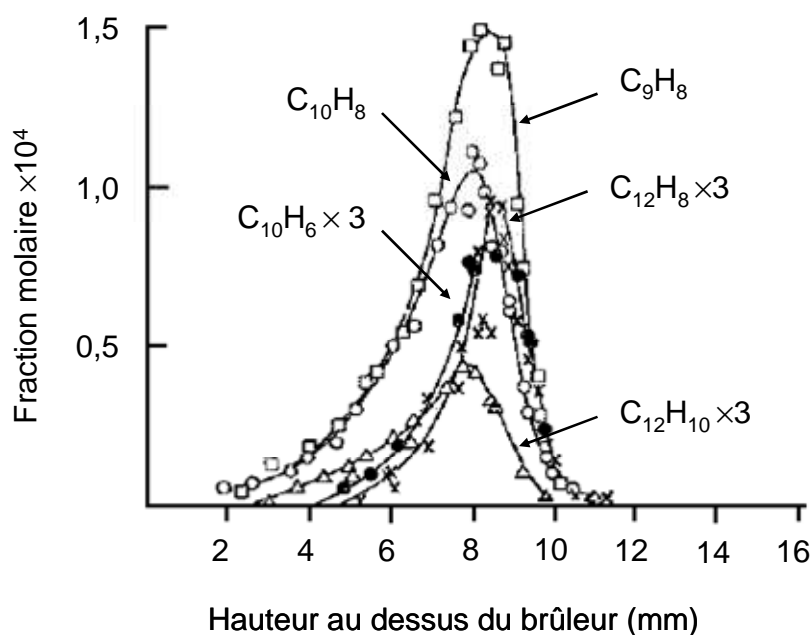


Figure II.4 : Profils relatifs d'évolution de 9 espèces aromatiques par TOF/MS dans une flamme  $CH_4/Ar$  à  $P = 1 \text{ atm}$  issus des travaux de [Hepp1995]

### I.3.2 Mesure par spectrométrie de masse à faisceau moléculaire

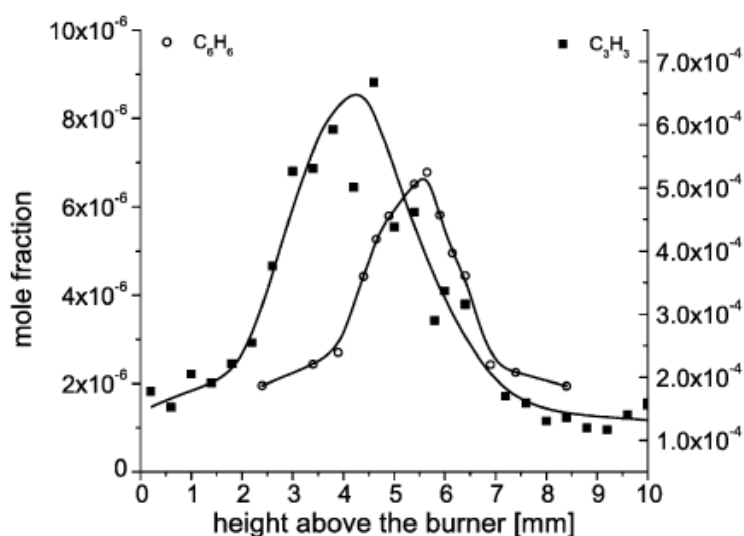
La spectrométrie de masse peut être associée à un prélèvement par cône puis refroidissement par création d'un faisceau moléculaire. C'est la technique de spectrométrie de

masse à faisceau moléculaire (Molecular Beam Mass Spectrometry (MBMS)). L'utilisation du faisceau moléculaire permet d'une part de limiter les variations de composition chimique du mélange pendant le prélèvement et d'autre part de pouvoir étudier les espèces radicalaires et ioniques en plus des espèces stables. Notons que ce type de prélèvement permet également de limiter la dégradation des dispositifs par les suies du fait de la forte diminution de pression après prélèvement. Ainsi, par EI/MBMS, Bittner et al. [Bittner1981] ont identifié dans une flamme de benzène à basse pression tout une gamme de HAP entre 78 et 228 u.m.a (Chrysène ou Benz(a)anthracène) et tracer les profils de fraction molaire des espèces majoritaires ainsi des espèces aromatiques de  $C_6H_6$  à  $C_{16}H_{10}$  (cf. Figure II.5) avec une sensibilité de l'ordre du ppm sans toutefois séparer les isomères massiques. Notons que la phase de quantification passe par une estimation des sections efficaces d'ionisation et que la précision sur les valeurs de fraction molaire n'est que d'un facteur 2. Plus récemment, Kamphus et al. [Kamphus2008] ont amélioré la sélectivité de la détection par EI/MBMS en ajustant l'énergie d'ionisation en fonction de la molécule sondée de manière à obtenir une sélectivité au niveau des isomères de masse. Grâce à cela, ils détectent différentes espèces aromatiques allant du benzène au fluoranthène (isomère du pyrène,  $M = 202$  u.m.a) dans une flamme de propène. Ils en déduisent les profils de fraction molaire, du benzène, du naphthalène et du phenylacétylène avec une incertitude restant tout de même importante d'un facteur 2 voire 3 selon ces auteurs.



*Figure II.5 : Profils de fraction molaire de HAP provenant d'une flamme de benzène à  $P = 2,67 \cdot 10^3$  Pa mesuré par [Bittner1981]*

De nombreuses études font état de l'utilisation d'un faisceau moléculaire couplé à la TOF/MS pour l'analyse des HAP dans les flammes riches [Weilmünster1999], [Keller2000], [Lamprecht2000], [Kasper2007]. Lamprecht et al. [Lamprecht2000] ont réalisé les profils de fraction molaire de différentes espèces aromatiques jusqu'au naphthalène dans une flamme laminaire de prémélange de cyclopentène stabilisée à basse pression avec une sensibilité de inférieure au ppm. De même [Kasper2007] a pu par cette méthode déterminer le profil de fraction molaire du benzène d'une flamme de propène stabilisée à basse pression (cf. Figure II.6). Weilmünster et al. [Weilmünster1999] se sont intéressés à la présence de HAP ionique dans une flamme de prémélange d'acétylène stabilisée à basse pression. Ils ont pu détecter grâce à la TOF/MBMS une très vaste gamme de HAP ionique jusqu'à  $10^4$  u.m.a (HAP possédant plus de 400 atomes de carbone). Ils ont également pu réaliser des profils de densité moléculaire de HAP ionique connaissant la densité moléculaire totale des espèces ioniques et le débit total de prélèvement. Grâce à cela, ils mesurent des concentrations en ion HAP de l'ordre de  $10^6$  molécules/cm<sup>3</sup>. L'incertitude quant aux profils relatifs est estimée à  $\pm 25\%$  mais l'incertitude sur la phase de quantification est elle d'un facteur 2.



*Figure II.6 : Profils de fraction molaire du benzène et du propargyl provenant d'une flamme de propène à  $P = 5.10^3 Pa$  mesuré par [Kasper2007]*

### I.3.3 Mesure par GC/MS

Le couplage GC/MS est la principale méthode de détection des espèces aromatiques dans les flammes. Ceci s'explique par le fait que cette technique allie la sélectivité de la GC à l'identification par masse de la MS permettant ainsi d'accéder à une grande variété d'espèces. De nombreuses études [Castaldi1996a], [Ciajolo2001], [Huang1996], [Kitajima2005], [Melton1998], [Melton2000], [Senkan1996] font état de la détection d'espèces aromatiques dans les flammes par GC/MS. Ainsi, Castaldi et al. ont mesuré dans une flamme riche d'éthylène à pression atmosphériques les profils de fraction molaire de différentes espèces aromatiques possédant entre 6 et 10 atomes de carbone (soit du benzène au benzo(g,h,i)fluoranthène) avec une limite de sensibilité de l'ordre du ppm. Grâce à cette technique, Melton et al. [Melton2000] ont également pu retracer les profils de concentration de différentes espèces aromatiques allant du benzène au benzo(a)pyrène dans une flamme d'éthane à pression atmosphérique. La Figure II.7 présente les résultats obtenus par Melton et al. pour les HAP les plus lourds mesurés.

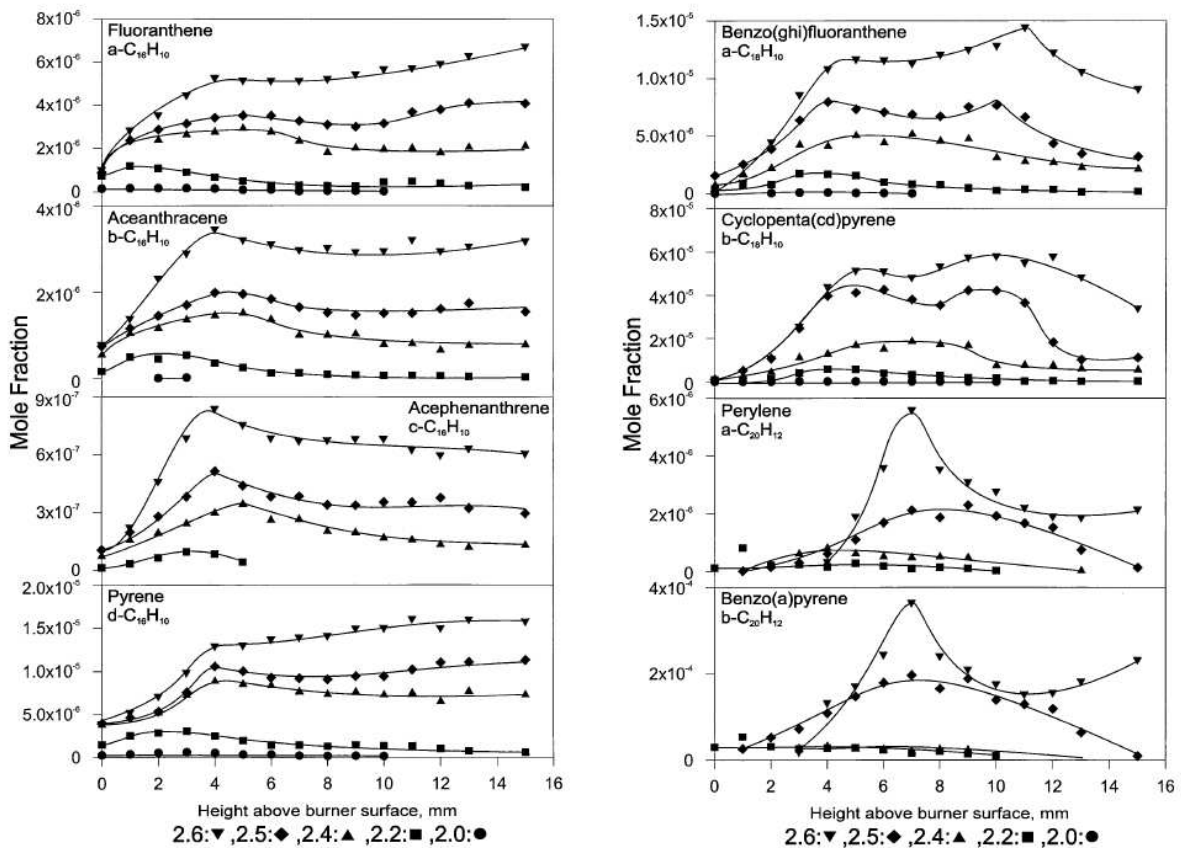
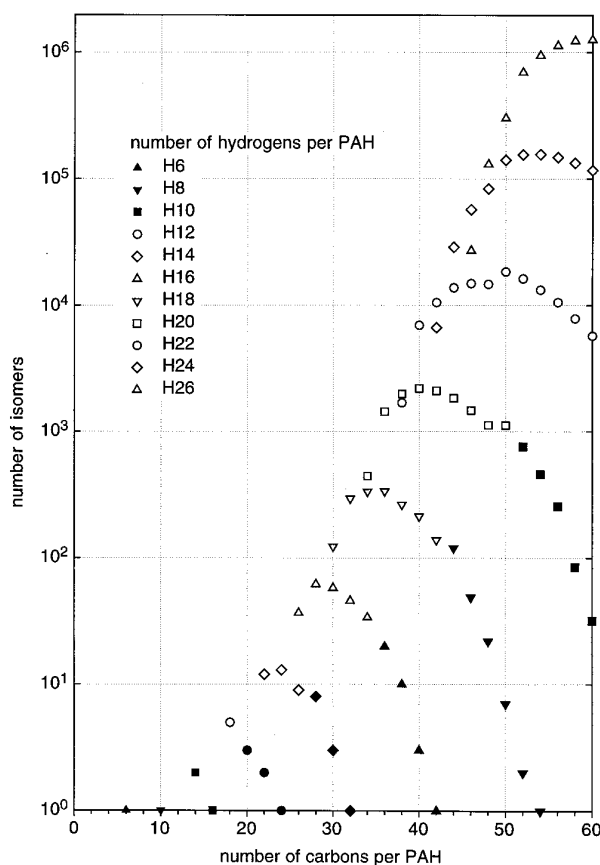


Figure II.7 : Profils de fraction molaire de différents HAP provenant d'une flamme d'éthane à  $P = 1$  atm mesuré par [Melton2000]

Comme il est montré sur la figure, la GC/MS permet d'accéder au profil de fraction molaire d'espèces aromatiques relativement lourdes avec un seuil de détection de l'ordre de la centaine de ppb comme par exemple pour le cyclopenta(c,d)pyrène dans la publication de [Melton2000] (cf. Figure II.7). Au regard de la littérature, il apparaît que les mesures d'espèces par GC/MS semble limitée en terme de masse ne pouvant à priori détecter des espèces plus lourdes que 300 u.m.a. peut être liée à un défaut de sensibilité de la MS ou par la difficulté d'extraction et d'élution par GC. La principale difficulté de la GC/MS concerne la quantification des signaux par spectrométrie de masse. En effet, la quantification du spectre de masse passe soit par la comparaison des signaux obtenus avec ceux provenant de mélanges de gaz de composition et de quantités connues [Biordi1977], [Kasper2007], soit par une estimation des sections efficaces d'ionisation de chaque espèce par le biais de sources bibliographiques ou d'application de lois empiriques dans le cas où les espèces sont instables ou impossibles à obtenir en mélange de composés purs. C'est le cas notamment des HAP du fait de leur très faible tension de vapeur. A titre d'exemple, nous pouvons citer [Melton1998] qui indique, dans ces travaux sur une flamme de méthane, que la précision sur les fractions molaires des espèces calibrées directement par comparaison avec des composés purs est de  $\pm 15\%$  alors que l'estimation à partir des sections efficaces d'ionisation est effectuée à un facteur 2 près. La deuxième difficulté concerne la sélectivité des techniques GC/MS. En effet, les spectres de masse ne permettant de discriminer les molécules que par valeurs de  $m/z$ , la séparation par isomères massiques s'avère difficile à obtenir. Ceci peut être problématique pour les études de flammes riches et plus particulièrement pour la mesure d'espèces aromatiques qui possèdent pour la plupart un certain nombre d'isomères massiques. Cet effet est d'ailleurs bien mis en évidence dans les travaux de [Siegmann2000] qui a estimé l'évolution du nombre d'isomères de HAP en fonction du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, illustrée sur la Figure II.8. Ceci met en évidence la difficulté de séparation des HAP lourds, le nombre d'isomères massiques augmentant avec le nombre d'atomes de carbone par HAP. Dans certain cas, il est possible d'estimer l'espèce majoritaire détectée pour chaque valeur de  $m/z$  connaissant les seuils d'ionisation de chaque isomère massique.



*Figure II.8 : Evolution du nombre d'isomères de HAP (échelle logarithmique) en fonction du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène [Siegman2000]*

En conclusion, les techniques de détection analytiques sont des outils de détection puissants permettant de sonder les espèces aromatiques dans les flammes riches de manière quantitative, sélective sur une vaste gamme d'espèce stables et radicalaires à de faibles concentrations (< ppm). Les principales limitations liées à l'utilisation de ces techniques restent la sélectivité qui peut être limitée notamment pour la séparation des isomères de masses et la quantification des mesures généralement affectée d'un facteur 2 voire 3 sur la précision pour les espèces lourdes.

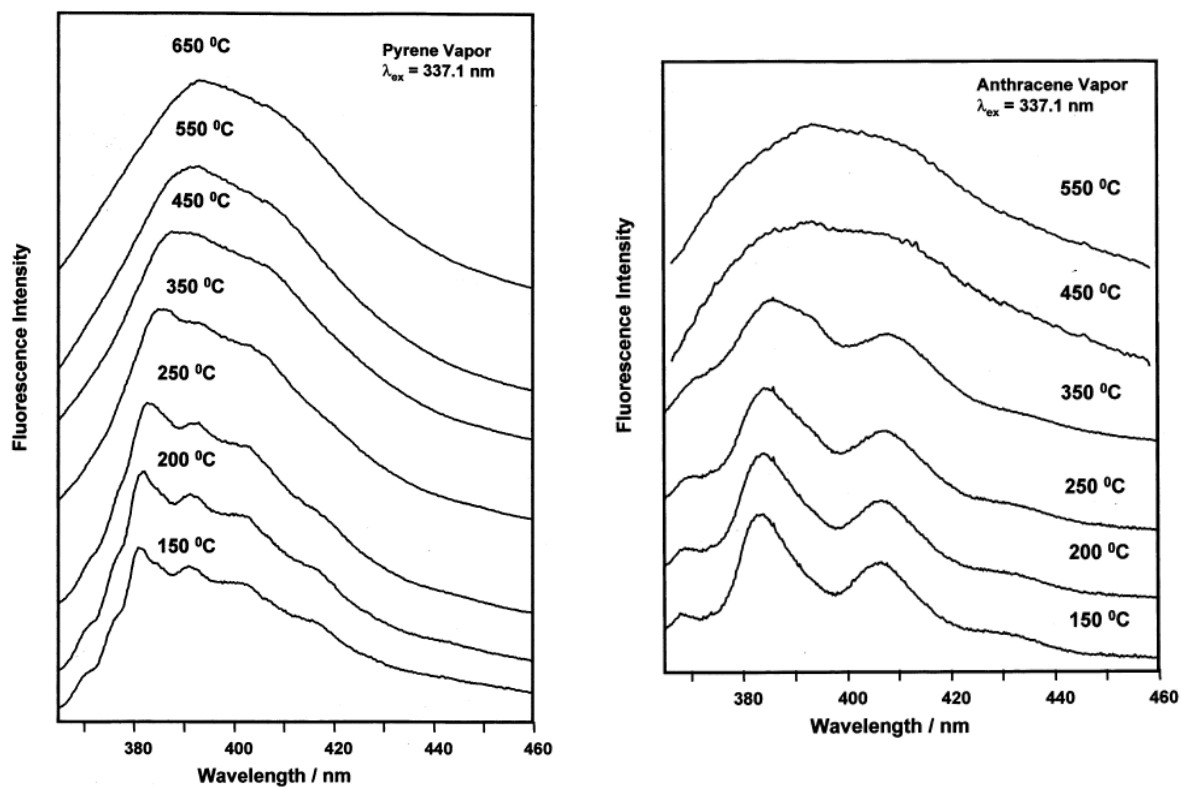
## II Détection des espèces aromatiques par des techniques spectroscopiques

### *II.1 Analyse par Fluorescence Induite par Laser*

Outre les méthodes analytiques, la technique de Fluorescence Induite par Laser (Laser Induced Fluorescence (LIF)) est très largement utilisée dans le domaine de la combustion pour l'analyse de structure de flamme dans le cadre de mesure in situ d'espèces réactives. En effet, cette technique est particulièrement sensible et sélective, bien adaptée pour la mesure d'espèces minoritaires et/ou radicalaires tels que OH, CH, CN,... ayant des temps de vie très courts et difficilement accessibles par les techniques précédemment décrites. La sélectivité de la technique LIF repose sur la structure et la résolution des spectres d'excitation et d'émission des espèces sondées. Dans le cas de petites molécules, le nombre restreint de possibilités de transitions électroniques après excitation laser induit des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence bien structurés, constitués de raies fines, caractéristiques de la molécule étudiée et ce même en condition de flamme lors d'analyses in situ. En revanche, pour l'analyse d'espèces aromatiques directement en condition de flamme, ce type de mesure est moins bien adapté du fait de la complexité des spectres de ces molécules à haute température. En effet, même si les espèces aromatiques possèdent des propriétés spectroscopiques intéressantes (section efficace d'absorption et rendement quantique de fluorescence importants [Petarca1989]) qui permettraient en principe leur mesure à de faibles concentrations, il est très difficile de les distinguer clairement par mesure directe dans les flammes (spectre large bande, peu de structures caractéristiques). Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la spectroscopie des espèces aromatiques afin de mettre en évidence les difficultés rencontrées lors de la détection des espèces par LIF. Ce paragraphe fait appel à des notions relatives aux différents processus mis en jeu lors de l'émission de fluorescence. Pour une meilleure compréhension des difficultés liées aux mesures par fluorescence, le lecteur peut se référer au chapitre III qui traite de la spectroscopie des espèces aromatiques.

Les espèces aromatiques sont constituées d'au moins une dizaine d'atomes possédant une structure moléculaire complexe et un nombre d'états d'énergie très important [Ossler2001] et conduisent à un nombre de transitions possibles plus élevé que dans le cas de molécules diatomique et triatomique. Les spectres obtenus après excitation laser sont donc

larges bandes (pouvant s'étaler sur une gamme de plusieurs centaines de nanomètres), peu structurés, difficilement attribuables à une espèce, limitant l'aspect sélectif de la LIF. L'influence de l'élargissement spectral est d'autant plus important que celui-ci augmente avec la température du milieu [Ossler2001]. En effet, la population de chaque niveau rovibronique peuplé étant dépendante de la température d'après la loi de répartition de Boltzmann, une augmentation de la température induit une augmentation du nombre de transitions provoquant un élargissement des spectres. Cet effet de température est bien mis en évidence dans l'étude de Chi et al. [Chi2001] sur la mesure de spectre d'émission de fluorescence de deux HAP (le pyrène et l'anthracène) dilués dans un flux d'azote pour différentes températures comprises entre 150 et 650°C, présenté sur la Figure II.9.



*Figure II.9 : Evolution des spectres d'émission de fluorescence de vapeur de pyrène (A gauche) et de l'anthracène (A droite) en fonction de la température pour une excitation laser à  $\lambda = 337.1$  nm [Chi2001]*

Dans ce travail, l'évolution de température entre 150 et 650°C affecte sensiblement les spectres d'émission de ces deux espèces, ce qui se traduit par un élargissement du domaine spectral d'émission de fluorescence avec une perte progressive d'une structure spectrale



caractéristique. Les espèces présentes dans une flamme étant soumises à des températures avoisinant les 1500 à 2000 K, on comprend donc bien la réelle difficulté d'accéder à une mesure sélective de ce type d'espèces pour des mesures in situ. Outre cet effet, l'augmentation de température induit également une forte diminution du temps de vie et de l'intensité de fluorescence de ces espèces [Ni1996]. Ainsi Ossler et al., dans le cadre de la mesure de décroissance temporelle de signaux de fluorescence du naphthalène dilué dans de l'azote, ont démontré que l'évolution de température de 430 K à 1280 K provoque une importante diminution du temps de décroissance de fluorescence (de quelques dizaines de ns à moins de 1 ns) [Ossler2001]. Ceci peut donc induire une perte de sensibilité importante pour la mesure de ces espèces dans les flammes, particulièrement si la mesure est basée sur le signal de fluorescence temporellement intégré.

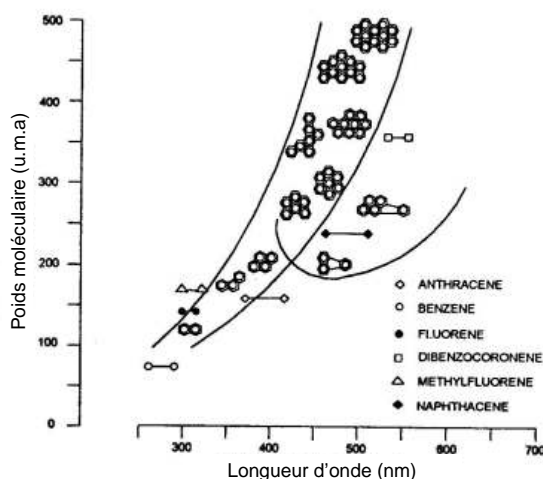
En plus de l'influence de la température, les espèces aromatiques sont également très sensibles aux collisions (quenching) avec d'autres espèces présentes dans le mélange gazeux. Plusieurs espèces sont susceptibles d'être des partenaires de collision avec les espèces aromatiques. Martinez et al. [Martinez2004], par exemple, identifient l'oxygène, l'azote et l'eau comme étant les composés susceptibles d'être des "quencher" avec le naphthalène, ceux-ci étant des espèces moléculaires pouvant être présentes en quantité importante dans l'atmosphère et dans les flammes. Ils observent par comparaison des taux de quenching que l'oxygène est le principal quencher du naphthalène, le quenching du naphthalène avec l'eau et  $N_2$  étant négligeable. Les espèces aromatiques sont très sensibles au quenching de l'oxygène qui affecte la fluorescence de ces espèces. En effet, l'intensité du signal de fluorescence est dépendante du rendement quantique de fluorescence dans lequel intervient le taux de collision ou taux de quenching. Le quenching étant un processus de désexcitation non radiatif et compétitif à la fluorescence, une augmentation de celui-ci entraîne une diminution du rendement quantique et en conséquence du signal de fluorescence. En d'autre terme, pour une même concentration d'espèce, le signal de fluorescence mesuré diminue sensiblement quand la concentration en oxygène augmente. Cet effet est d'autant plus important et difficile à quantifier dans le cadre d'analyse de flamme où la concentration en oxygène varie fortement en fonction de la hauteur par rapport au brûleur. Par ailleurs, l'influence du quenching peut affecter également la structure des spectres obtenus. Par exemple, Ossler et al. [Ossler2001] observent, lors de la mesure de spectre d'émission de fluorescence du naphthalène et du pyrène dans de l'azote pour différentes proportions en oxygène comprise entre 2 et 10%, que l'ajout d'oxygène provoque un décalage de 4 nm du spectre vers les hautes longueurs d'onde.

La dernière limitation de la technique LIF pour l'analyse d'espèces aromatiques dans les flammes concerne la composition même du mélange gazeux car celui-ci est un mélange complexe d'une grande variété d'espèces aromatiques et de HAP. Ces structures complexes possèdent une densité de niveaux rovibroniques peuplés élevée lorsqu'elles sont soumises à de hautes températures avec des écarts énergétiques très faibles. Dans ces conditions, l'émission de fluorescence de ces espèces sous l'effet d'une impulsion laser peut conduire à l'apparition de transitions mettant en jeu des niveaux ayant les mêmes écarts énergétiques pour des espèces différentes. Il en résulte que, pour une même longueur d'onde d'excitation à haute température, une grande variété d'espèces aromatiques est susceptible d'émettre de la fluorescence dans la même gamme spectrale. Le spectre d'émission obtenu correspond alors à la superposition de bandes vibroniques de différentes espèces aromatiques présentes dans le milieu sondé. En conséquence, l'excitation sélective d'une espèce dans un mélange gazeux composé d'une grande variété d'espèces aromatiques s'avère compromise. Malgré ces limitations, plusieurs études font état de l'analyse d'espèces aromatiques et plus particulièrement de HAP dans les flammes. Deux principaux types d'expérience ont été menés sur ces espèces : soit par mesure directe dans la flamme, soit par mesure ex-situ après prélèvement, lavage et dissolution de ces espèces dans un solvant.

### **II.1.1 Analyse des HAP par LIF in situ**

La manière la plus simple d'aborder la mesure des espèces aromatiques produites dans une flamme est d'exciter celles-ci par une source lumineuse (à longueur d'onde fixe) directement in situ et de recueillir le spectre d'émission de fluorescence. Ce dernier correspond alors dans ces conditions à la somme des spectres d'émission de fluorescence des espèces aromatiques présentes dans la flamme excitées à la longueur d'onde du laser (au prorata de leur quantité et de leur efficacité d'émission à la longueur d'onde d'excitation). Plusieurs sources laser peuvent être utilisées pour l'excitation des HAP dans les flammes. Les premiers travaux sur l'étude des HAP par LIF utilisaient des lasers continus à argon pour générer des longueurs d'onde d'excitation de 458, 488 et 514,5 nm [Coe1981], [Miller1982], [Beretta1985], [Petrarca1989] avec une détection des HAP large bande, typiquement entre 200 et 700 nm correspondant à la zone spectrale allant du proche UV au visible. Certaines études font état également de l'utilisation de lampe à Mercure [Beretta1985] ou à Xénon

[Petrarca1989] pour générer des excitations à plus basse longueur d'onde entre 254 et 460 nm. Les études plus récentes utilisent préférentiellement le laser Nd : YAG pouvant générer une deuxième harmonique à 532 nm [D'Alessio1992], [SchoemaekerMoreau2002], [Thersen2007], une troisième harmonique à 355 nm et une quatrième harmonique à 266 nm [Ciajolo2001], [Ossler2001a], [Wu2006a]. La grande variété de longueur d'onde d'excitation laser utilisée pour l'analyse des HAP dans une flamme provient du fait que, selon la longueur d'onde d'excitation choisie, les espèces excitées réémettant un signal de fluorescence sont de poids moléculaire différent. La gamme spectrale d'émission de fluorescence varie avec la taille de l'espèce, l'augmentation du poids moléculaire des HAP décalant progressivement la gamme d'émission vers le rouge. Ceci est d'ailleurs bien mis en évidence dans les travaux de Zizak et al. [Zizak1996] en phase liquide qui montre une évolution des gammes de fluorescence en fonction du nombre de cycles aromatiques (Figure II.10), ceci se vérifiant également en phase gaz.



*Figure II.10 : Position des gammes spectrales de fluorescence de HAP en fonction de leurs poids moléculaires ([Zizak1996])*

Ainsi, Beretta et al. [Beretta1985] dans leurs travaux sur la détection des HAP dans une flamme de diffusion de méthane ont mesuré à une hauteur donnée le spectre de fluorescence de ces espèces pour différentes excitation laser entre 250 et 514,5 nm, ceux-ci sont représentés sur la Figure II.11. Dans cette étude, il apparaît que pour une même hauteur dans la flamme c'est à dire pour une même composition des gaz, la variation de longueur d'onde d'excitation induit un décalage de la gamme spectrale d'émission des HAP dans la flamme vers les hautes longueurs d'onde, l'intensité du signal de fluorescence diminuant au

fur et à mesure que l'on excite vers des plus hautes longueurs d'onde. Fort de ce constat, ces auteurs ont proposé une identification des HAP responsables de ces émissions dans la flamme en comparant les spectres obtenus avec des données spectroscopiques (rendement quantique de fluorescence, absorptivité molaire et maximum d'émission) de HAP standard supposés les plus abondants dans la flamme, considérant que l'émission large bande correspond à la somme des émissions de HAP individuels. Ils ont pu ainsi réaliser une distinction partielle des HAP en fonction de leur gamme d'excitation et d'émission mettant en évidence que les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de fluorescence de ces espèces se décalent vers le rouge quand leur poids moléculaire augmente.

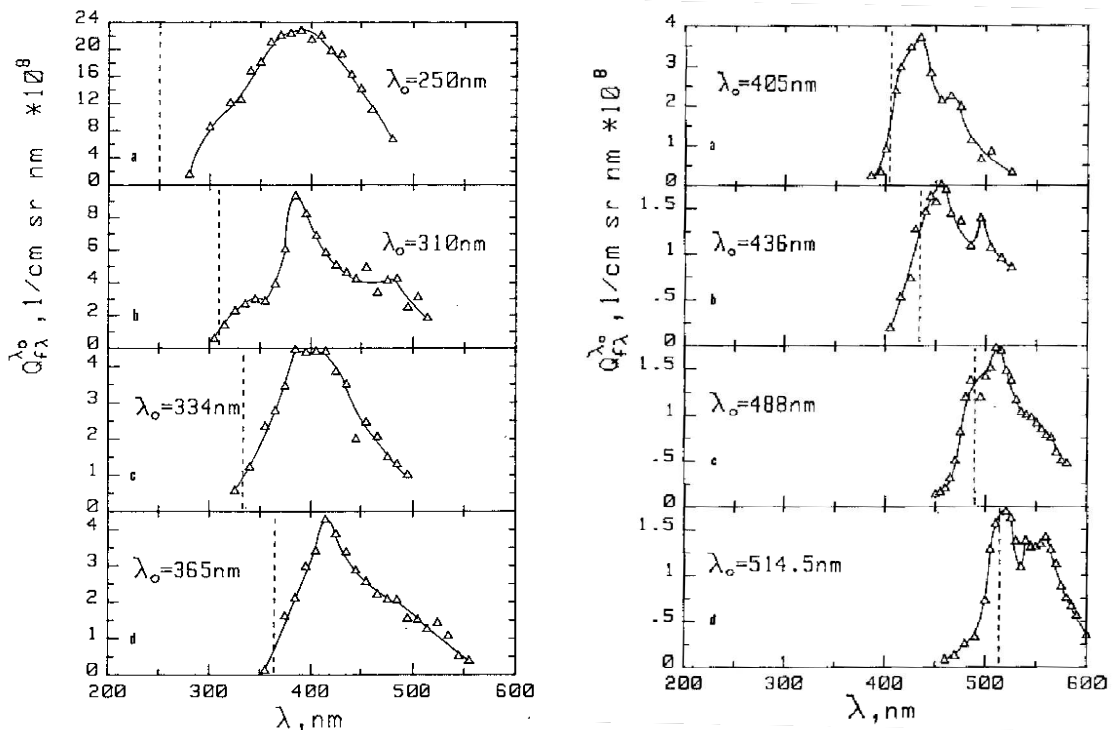


Figure II.11 : Spectres d'émission de fluorescence d'une flamme de diffusion de méthane excités à différentes longueurs d'onde [Beretta1985]

A partir de ces observations sur les propriétés photophysiques de ces espèces, de nombreuses études ont mis en évidence que l'émission de fluorescence de ces espèces à différentes longueurs d'onde peut être attribuée à des structures aromatiques spécifiques. Ainsi, Vander Wal et al. [VanderWal1997] observent que le maximum d'émission de fluorescence autour de 400 nm correspond à l'émission d'espèces aromatiques à 2 ou 3 cycles aromatiques alors que la fluorescence entre 500 et 600 nm correspond plutôt à des HAP

contenant typiquement 5 cycles et plus. Plus récemment, Wu et al [Wu2006a] attribuent la fluorescence autour de 340 nm à des espèces aromatiques composées de 1 ou 2 cycles alors que la fluorescence autour de 540 nm est plus apparentée à l'émission de fluorescence des HAP de 3 cycles ou plus. En s'appuyant sur ces considérations de taille, ces auteurs réalisent dans une flamme éthylène/air la mesure de spectres d'émission de fluorescence de la flamme pour une excitation à 266 nm à différentes hauteurs par rapport au brûleur. En suivant l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence aux alentours de 340 et 540 nm, ils retracent ainsi l'évolution du profil des HAP en fonction de leur taille pour différentes hauteurs, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.12.

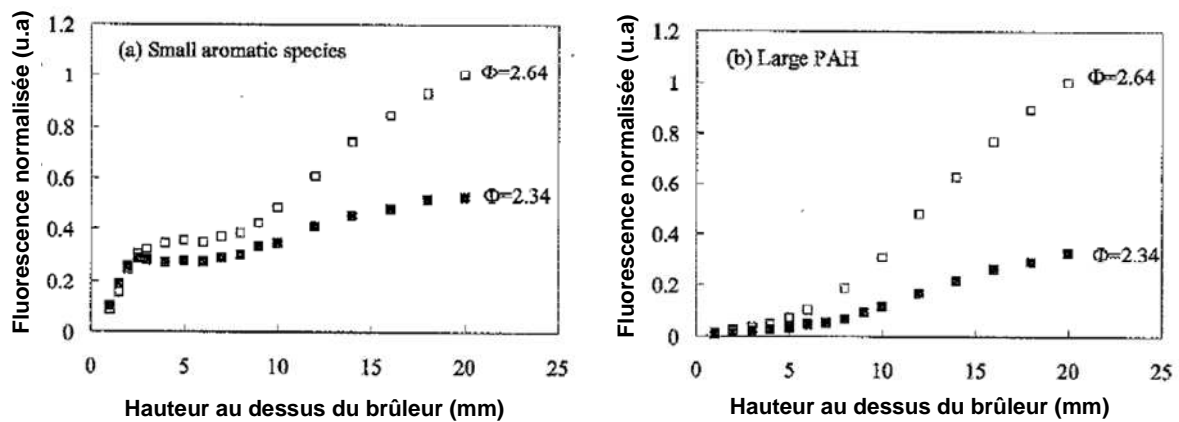


Figure II.12 : Profils relatifs de l'évolution des petites espèces aromatiques (a) et des grandes espèces aromatiques (b) mesurés dans une flamme éthylène/air [Wu2006a]

A partir de ces profils relatifs, il est donc possible de suivre l'évolution des HAP globaux dans une flamme et de pouvoir ainsi comparer avec d'autres espèces et notamment les particules de suie. Par couplage de détection de HAP par LIF avec la détection des suies par incandescence induite par laser, des cartographies 2D de flamme sont réalisées afin de comparer les zones de formation des HAP et de suies dans une flamme. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de thèse de [Lemaire2008] qui a déterminé des profils relatifs d'évolution et des cartographies 2D d'évolution des HAP et des suies dans différentes flammes de kérosène, de gazole, d'essence, de biocarburants ainsi que dans des carburants modèles (surrogates).

Concernant la mesure de profil quantitatif de ces espèces, Petarca et al. dans une étude de spectre de fluorescence des HAP dans une flamme de diffusion de n-heptane, tentent à partir de la méthode développée par [Beretta1985], de mesurer les profils de concentration

des HAP les plus abondants dans flamme par comparaison entre les spectres obtenus dans la flamme et les données spectroscopiques de HAP pur. Ils parviennent donc, grâce à cette technique, à retracer des profils quantitatifs des HAP les plus abondants (entre 2 et 7 cycles aromatiques) dans cette flamme [Petarca1989]. Toutefois cette méthode présente quelques limitations qui peuvent induire une forte incertitude sur les concentrations mesurées. Premièrement, la comparaison des spectres des HAP mesurés dans la flamme avec les données spectroscopiques des composés purs est forcément biaisée par l'effet de température puisque les données spectroscopiques des HAP standards sont déterminées à température ambiante. Deuxièmement, l'effet de l'environnement moléculaire influe également sur ces données spectroscopiques puisque le rendement quantique de fluorescence est dépendant de l'environnement gazeux. Troisièmement, seuls quelques HAP très abondants sont pris en compte pour la quantification. La quantification des HAP dans ces conditions s'avère en conséquence très difficile puisque cela nécessite de connaître avec précision l'ensemble des données spectroscopiques de chaque espèce considérée aux températures de flamme.

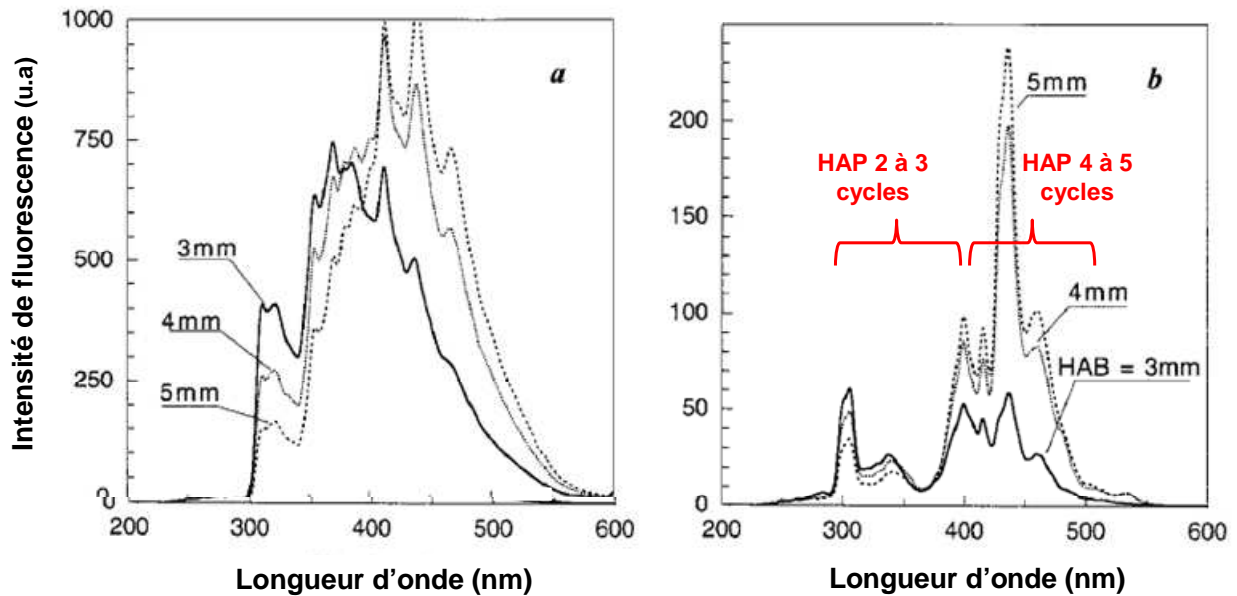
### **II.1.2 Analyse des HAP par LIF ex situ**

Pour s'affranchir en partie des problèmes liés à l'utilisation de la LIF in situ pour le dosage des HAP dans les flammes, on peut réaliser l'analyse après prélèvement, lavage des condensats et redissolution dans un solvant (DCM, cyclohexane, n-hexane,...). L'analyse des HAP par LIF ex-situ apporte plusieurs avantages. En effet, les spectres d'émission de fluorescence mesurés en solution ne sont pas affectés des variations de température et de quenching avec l'oxygène, ceux-ci étant mesuré en phase liquide et à température ambiante. Il en résulte que les spectres d'émission de fluorescence présentent une structure plus fine qu'en analyse in situ [Minutolo1998], [Sgro2001]. Par ailleurs, dans le cadre d'étude de flammes suitées, cette méthode permet de s'affranchir des signaux parasites provenant de l'incandescence des particules de suie qui peuvent émettre un signal dans la même gamme spectrale que l'émission de fluorescence des HAP [Ni1994].

Toutefois les spectres ne permettent pas une mesure sélective puisque les spectres d'émission de fluorescence restent large bande. Une alternative possible est l'utilisation de solvants différents après extraction qui permet de séparer les espèces condensées selon leur solubilité dans ces solvants afin de distinguer les espèces aromatiques de la phase gaz des

NOC (cf. chapitre I) et des suies. Ainsi, plusieurs études dont celle de Ciajolo et al. [Ciajolo1998] sur une flamme d'éthylène, opèrent ainsi cette distinction avant la mesure de spectre d'émission de fluorescence. Après prélèvement, ces auteurs séparent les espèces extraites par dissolution dans du DCM, ils obtiennent ainsi des espèces condensées (notées CS). Cette fraction CS est ensuite éluée après passage dans une HPLC pour récupérer une deuxième phase dissoute dans ce solvant, ils obtiennent ainsi une solution contenant des HAP non substitués et substitués (notées ARM). Les espèces non solubles dans le n-hexane sont quant à elles relavées par du DCM pour obtenir les espèces aromatiques résiduelles assimilées à des NOC (notées tar). Après mesure du spectre d'émission de fluorescence de la fraction ARM issu d'une excitation à  $\lambda_{exc} = 266$  nm, ces auteurs mettent en évidence deux principales régions spectrales, une première entre 300 et 350 nm correspondant à l'émission de HAP à 2 et 3 cycles aromatiques et une deuxième région spectrale entre 350 et 500 nm due à l'émission de HAP à 4 et 5 cycles benzéniques. Grâce à cette technique de mesure ex-situ, on peut ainsi obtenir une sélectivité partielle pour la mesure des HAP par LIF.

La sélectivité de la fluorescence des mesures ex-situ par LIF peut être affinée en appliquant la méthode de fluorescence synchrone (Synchronous Luminescence Spectrometry). Cette technique consiste à effectuer un balayage simultané des longueurs d'onde d'excitation et d'émission de fluorescence en imposant un écart de longueur d'onde  $\Delta\lambda$  entre l'excitation et l'émission constant [Dinh1978]. Cette méthode permet une importante simplification spectrale garantissant une meilleure sélectivité et donc offre la possibilité de réaliser des analyses de mélange complexe de HAP. La Figure II.13 illustre le gain de sélectivité de la fluorescence synchrone lors de la mesure par [Ciajolo1998] de spectres de fluorescence de la phase condensée ARM issu d'une flamme d'éthylène prélevée à différentes hauteurs. Bien qu'imparfaite, la sélectivité obtenue permet une meilleure identification des structures spectrales mesurées et de faire correspondre chacun des pics observés à une classe de HAP par comparaison des spectres de mélanges de composés purs [Ciajolo2001], [Apicella2004]. Cette méthode permet donc une estimation des principaux HAP formés dans la flamme cependant celle-ci n'est que partiellement sélective et quantitative du fait notamment des effets du solvant et des interactions possibles entre HAP en phase liquide.



**Figure II.13 :** (a) Spectres d'émission de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$ ) de la phase condensée ARM à  $h = 3, 4 \text{ et } 5 \text{ mm}$ . (b) Spectres de fluorescence synchrone ( $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ ) de la phase condensée ARM à  $h = 3, 4 \text{ et } 5 \text{ mm}$  [Ciajolo1998]

En conclusion, l'analyse des HAP par LIF, que ce soit par mesure in situ ou après prélèvement ne permet donc qu'une mesure partiellement sélective et semi-quantitative des profils de concentration de ces espèces dans les flammes du fait de la complexité des structures spectrales correspondantes. L'analyse est d'ailleurs rendue plus difficile encore de par la nature du milieu d'étude que représente une flamme dans laquelle température et partenaires de collision sont susceptibles de varier très rapidement entraînant des modifications spectrales (changement d'intensité, décalage spectral) difficiles à prendre en compte.

## II.2 Analyse par couplage des techniques de photoionisation et de spectrométrie de masse

L'ionisation photonique ou photoionisation peut être utilisée à la place de l'ionisation par impact d'électron en spectrométrie de masse. Il existe deux techniques de photoionisation : la photoionisation à un photon (Single Photon PhotoIonization (SPPI)) ou l'ionisation multiphotonique (MultiPhoton Ionization (MPI)) dont les principes sont illustrés sur la Figure II.14. Associé à la spectrométrie de masse, ces techniques permettent une



ionisation sélective des espèces, causent moins de fragmentations tout en offrant une meilleure sensibilité.

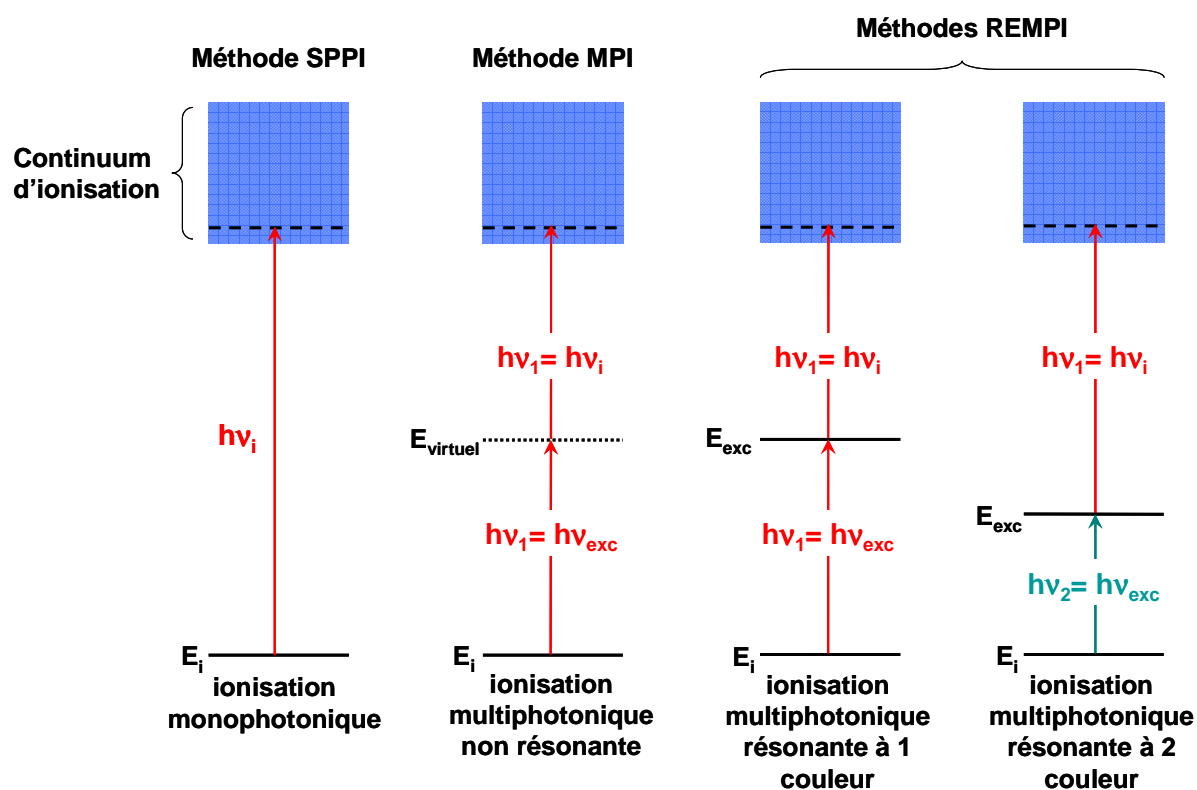


Figure II.14 : Illustration du principe de photoionisation par les techniques SPPI, MPI et REMPI

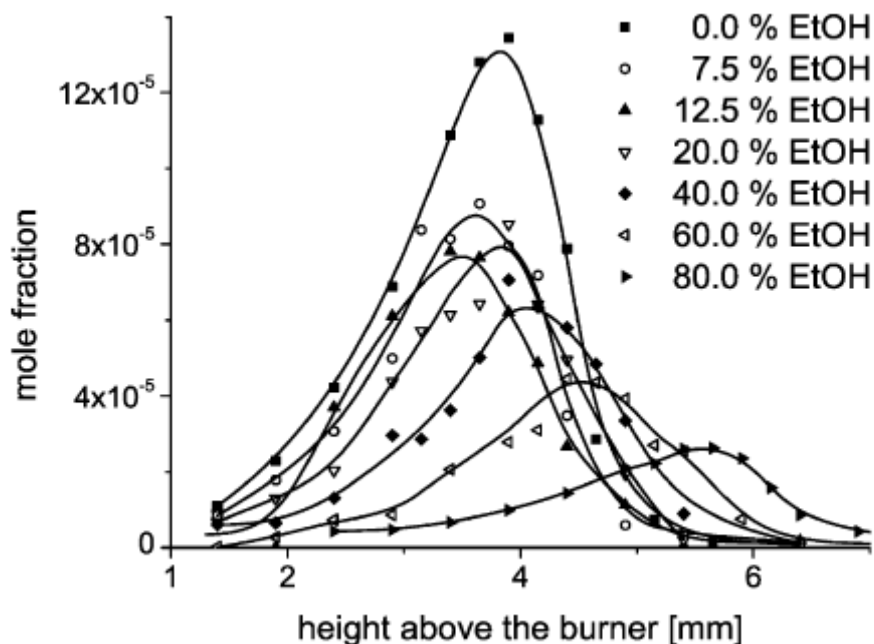
La méthode SPPI est basée sur l'ionisation des espèces sondées par un photon dont l'énergie est supérieure aux énergies d'ionisation des espèces sondées. Comme les molécules absorbent toutes les énergies supérieures à leur énergie d'ionisation, la technique SPPI peut sonder un large éventail d'espèces aromatiques. De manière alternative, les isomères peuvent être détectés séparément en accordant la longueur d'onde d'excitation à l'énergie d'ionisation de chaque isomère. Notons que cela requiert en conséquence d'avoir une source laser accordable en longueur d'onde si l'on désire sonder plusieurs espèces. De plus, la technique SPPI requiert des photons très énergétiques donc à basses longueurs d'onde difficilement accessibles par laser.

Une alternative consiste à ioniser l'espèce par un processus d'absorption simultanée de plusieurs photons correspondant à la technique MPI. Dans ce cas, la molécule sondée est en premier lieu excitée électroniquement par un ou plusieurs photons jusqu'à un niveau

d'énergie virtuel puis ionisée ensuite par d'autres photons de même énergie que celle employée pour l'excitation. Plus généralement, la technique de photoionisation multiphotonique résonante (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization (REMPI)) est utilisée à la place du MPI pour des raisons de sensibilité. En REMPI, l'étape d'excitation est réalisée par un flux de photons ayant une énergie correspondant à une transition électronique propre de l'espèce. La molécule excitée électroniquement est ensuite ionisée par un ou plusieurs autres photons. Si les photons servant à l'excitation sont de même longueur d'onde, on parle de REMPI à une couleur. Inversement, si la longueur d'onde pour l'excitation et l'ionisation est différente, il s'agit de REMPI à deux couleurs. La technique REMPI peut être hautement sélective si la transition électronique de la molécule sondée est choisie de manière à ne pas avoir de recouvrement avec des transitions électroniques d'autres espèces.

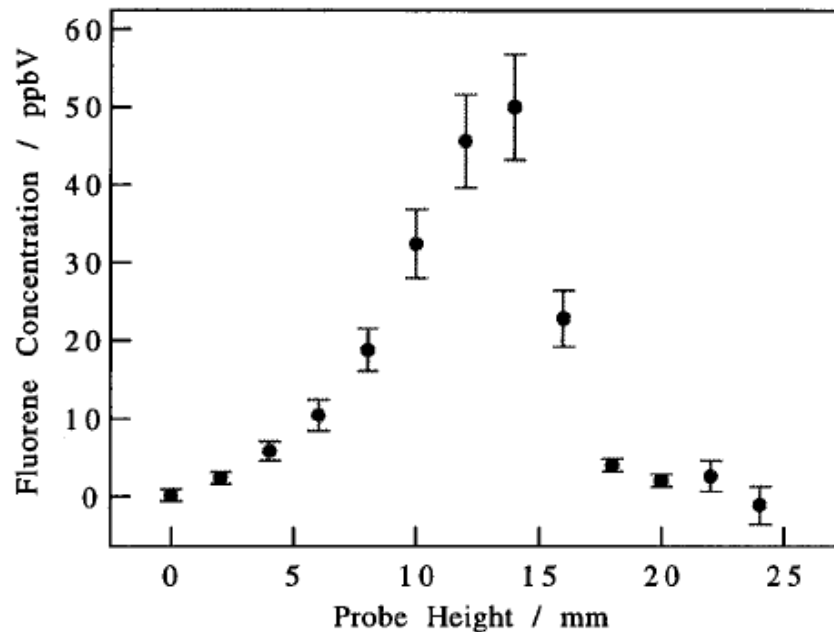
### II.2.1 Exemples d'applications des techniques multiphotoniques

Le MPI a été appliqué par Keller et al. [Keller2000] à une flamme de benzène stabilisée à basse pression afin d'analyser les HAP lourds stables et radicalaires en utilisant une longueur d'onde fixe de 208 nm. Ils ont pu ainsi identifier un certain nombre de HAP possédant jusqu'à 70 atomes de carbone de manière quantitative à différentes hauteurs dans la flamme. Ils ont pu retracer l'évolution des profils de fraction molaire de différents HAP lourds avec une très bonne sensibilité capable de détecter des HAP ayant des concentrations de l'ordre du ppb. Kamphus et al. [Kamphus2002] ont mis en avant la sélectivité accrue de la technique REMPI pour la détection sélective du benzène de ses autres isomères massiques dans une flamme de propène par comparaison du spectre de benzène pur avec celui provenant du benzène du prélèvement. Concernant la sensibilité de la technique REMPI, Kasper et al. [Kasper2007] ont mis en évidence une efficacité de détection du benzène dans une flamme d'éthanol à basse pression 10 fois supérieure de la technique REMPI par rapport à l'ionisation EI. Ils ont ainsi pu déterminer les profils de fraction molaire du benzène dans une flamme de benzène dopée à l'éthanol stabilisée à basse pression (cf. Figure II.15).



*Figure II.15 : Profils de fraction molaire du benzène issus d'une flamme de propène à basse pression mesuré par REMPI/TOF/MS pour différents ajouts d'éthanol [Kasper2007]*

Gittins et al. [Gittins1997] ont exploité les propriétés de résonance de la technique REMPI à deux couleurs pour détecter trois HAP dans une flamme de méthane à pression atmosphérique. Par couplage de la technique REMPI/TOF/MS avec un prélèvement par microsonde, thermalisation des gaz prélevé et refroidissement au sein d'un jet supersonique, ils ont pu obtenir les profils de fraction molaire du naphthalène, du fluorène (cf. Figure II.16) et de l'anthracène. La quantification de ces espèces a été réalisée de manière originale selon la méthode des ajouts dosés dont le principe repose sur l'addition de ces trois composés purs à des concentrations connues au mélange gazeux prélevé dans la flamme. Cette étude met bien en évidence l'excellente sélectivité et sensibilité de la technique REMPI, capable de mesurer des concentrations en naphthalène entre 6 et 100 ppmV, en fluorène inférieures à 50 ppbV et en anthracène entre 5 et 40 ppbV.



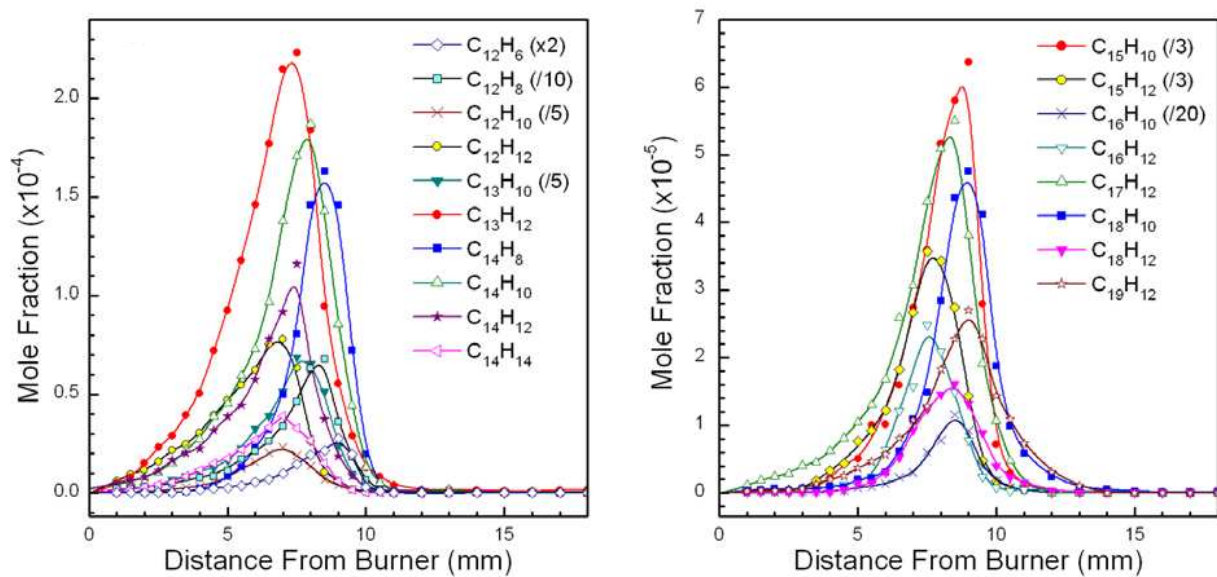
*Figure II.16 : Profils de fraction molaire du fluorène issu d'une flamme de méthane à basse pression mesuré par REMPI/TOF/MS [Gittins1997]*

La technique REMPI reste cependant peu utilisée pour la détection des HAP car celle-ci nécessite des temps d'expérience très longs pour détecter seulement une seule espèce puisque, d'une part la longueur d'onde doit être changée pour obtenir une sélectivité isomérique et d'autre part les données spectroscopiques relatives aux espèces aromatiques sont souvent indisponibles [McEnally2006].

## II.2.2 Technique d'ionisation VUV/Synchrotron

La nécessité de posséder une source UV accordable pour utiliser la technique SPPI a été résolue grâce à la combinaison de l'ionisation UV par synchrotron avec la spectrométrie de masse. L'avantage de cette technique est que le rayonnement synchrotron émis lors de l'accélération des électrons est une source polychromatique permettant de générer des rayonnements dans toute la gamme spectrale de l'UV après séparation par un système dispersif (réseau, prisme,...). Le rayonnement synchrotron s'avère donc être une source lumineuse parfaitement accordable, bien résolue et hautement énergétique. Cette technique de photoionisation VUV synchrotron (Synchrotron Vacuum UltraViolet Photionization Mass Spectrometry (SVUV/PIMS) a été appliquée récemment au domaine de la combustion pour la détection d'espèces stables et radicalaires dans les flammes [Song2009], [Yao2009] puisque

celle-ci permet à la fois de minimiser les interférences liées aux fragmentations, de distinguer les isomères massiques (ionisation sélective pour chaque espèce sondée) et détecter les espèces radicalaires (dans le cadre de l'utilisation d'un faisceau moléculaire). Li et al. [Li2009] ont récemment appliquée la technique de SVUV/PIMS à la détection des espèces aromatiques dans une flamme d'éthylbenzène à basse pression. Ils ont ainsi mesuré les profils de fraction molaire de près de 40 espèces aromatiques jusqu'au  $C_{19}H_{12}$  ( $M = 240$  u.m.a). Un exemple de profil obtenu pour les HAP les plus lourds est présenté sur la Figure II.17.



**Figure II.17 : Profils de fraction molaire de HAP issus d'une flamme d'éthylbenzène à basse pression mesuré par SVUV/PIMS [Li2009]**

Cette technique permet l'obtention de profil de fraction molaire avec une excellente sensibilité inférieure au ppm et une très faible dispersion des points. L'incertitude sur la détermination de la fraction molaire est de  $\pm 5-10\%$  pour les espèces stables et de  $\pm 25\%$  pour les intermédiaires de combustion dont la section efficace d'ionisation est connue. Cependant, l'erreur reste tout de même d'un facteur 2 si les sections efficace d'ionisation sont estimées [Li2009]. La sélectivité des isomères est également assurée par cette technique par discrimination selon leur efficacité de photoionisation en fonction de l'énergie des photons. La Figure II.18 présente le spectre d'efficacité de photoionisation des isomères massique de  $C_6H_6$  et le profil de fraction molaire des deux isomères de  $C_6H_6$  (le benzène et le fulvène) dans une flamme d'éthylbenzène stabilisée à basse pression. Cette figure illustre bien le

bénéfice de cette méthode qui permet donc la mesure à la fois sensible et sélective d'espèces aromatiques dans les flammes.

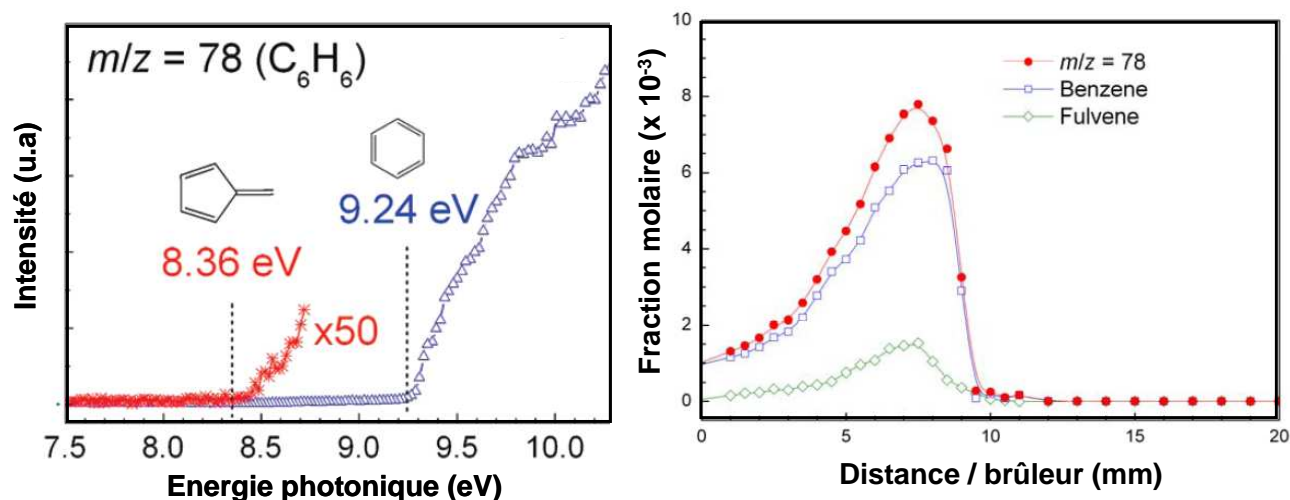


Figure II.18 (A gauche) spectres d'efficacité de photoionisation des isomères de  $C_6H_6$  [Li2010]. (A droite) Profils de fraction molaire des isomères de  $C_6H_6$  issus d'une flamme d'éthylbenzène à basse pression mesuré par SVUV/PIMS [Li2009]

La technique SVUV/PIMS s'avère en conséquence être une technique des plus prometteuses pour la détection des HAP dans les flammes. Il existe cependant deux limitations majeures à l'utilisation de cette technique. La nécessité de connaître les sections efficaces d'ionisation des espèces pour aboutir à une mesure quantifiée et le manque d'accessibilité de ce type d'installation étant donné le nombre restreint d'installations synchrotron. Pour de plus amples explications concernant les récentes applications de la SVUV/PIMS dans le domaine de la combustion, le lecteur intéressé peut se référer à la revue détaillée de Li et Qi [Li2010].

### **III Conclusion**

Nous avons vu au cours de ce chapitre un bilan général des techniques de détection des espèces aromatiques et plus particulièrement des HAP dans les flammes riches qui représentent des milieux d'étude des plus complexes. Nous avons pu mettre en lumière les progrès constants effectués dans cette thématique afin d'améliorer les capacités des méthodes de détection en termes de sensibilité et de sélectivité. Notre projet de recherche s'inscrit dans cette volonté de développer de nouvelles techniques de mesure capable de résoudre en partie les problèmes rencontrés encore actuellement quant à la détection de ce type d'espèce dans les flammes. Le chapitre suivant présente les principes de la fluorescence des espèces aromatiques et de génération de jets supersoniques liés au développement de la technique de LIF en jet froid, méthode d'analyse mise au point dans le cadre de cette thèse. .