

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Laboratoire Chimie de l'Environnement – LCE UMR 7376

Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique

ECOLE DOCTORALE

Sciences de l'Environnement –

Spécialité Chimie de l'Environnement

THESE de DOCTORAT

Présentée par

Rachel GEMAYEL

Développement et validation d'un spectromètre de masse à ionisation laser pour l'analyse en ligne des nanoparticules dans l'atmosphère.

JURY

Damia Barcelo	Professeur - Catalan Institute for Water Research – Espagne	Rapporteur
Martin Schwell	Professeur des Universités Université Créteil – LISA	Rapporteur
Jérôme Rose	Directeur de Recherche CNRS – Cerege	Examineur
Nathalie Estéphan	Maître de conférences Université saint esprit de Kaslik – Liban	Examineur
Delphine Boutry	Coordinatrice de l'Equipex NANO-ID (CEA-Grenoble)	Examineur
Henri Wortham	Professeur des Universités Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse
Sasho Gligorovski	Maître de conférences Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse

C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction
et non dans la réussite.

Un plein effort est une pleine victoire.

Gandhi

Remerciements

Ce travail de thèse financée par SERENADE (Labex) a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE) de l'Université Aix-Marseille.

Je remercie les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en examinant ma thèse.

Je tiens à remercier mes encadrants **M. Henri WORTHAM**, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Environnement et **M. Sasho GLIGOROVSKI**, tout d'abord pour m'avoir choisi pour travailler sur ce sujet de thèse, puis pour la confiance qu'ils ont eue en moi et dans mon travail. J'ai pu apprendre, par ce travail, à gérer un petit projet et à développer ma logique scientifique surtout pendant les longues discussions que nous avons menées. J'ai tellement appris de vous au plan professionnel et personnel que je vous suis reconnaissante.

Merci à **Delphine BOUTRY** qui m'a offert des opportunités pour compléter mes travaux de thèse. Je te remercie pour ton support scientifique et moral que tu m'as donné pendant ces années de thèse.

Un remerciement spécial à **Brice TEMIME-ROUSSEL** qui m'a accompagné au cours de mon travail de thèse, sans ton aide et ton expérience je n'aurais pas pu réussir mes manipulations. Je te dois une grande partie de mes connaissances techniques et pratiques.

Je joins mes remerciements à toute l'équipe IRA, merci pour votre accueil et votre soutien, grâce à vous je n'ai jamais senti que je suis à l'étranger. Merci à **Anne, Etienne, Rafal, Nicolas et tous mes collègues Sabine, Coraline, Amandine, Benjamin, Marine, Sylvain, Xavier, Angelina, Julien, Alex et Amélie**. Je remercie **Laurence COULOMB, Bruno MENGUY** et **Camille de GARIDEL-THORON** de m'avoir facilité les procédures administratives nécessaires pour mon travail.

J'adresse mes remerciements au post-doctorant **Stig HELLBUST** qui a travaillé dans l'équipe IRA et avec qui j'ai pu discuter sur plusieurs sujets concernant mon travail et qui m'a facilité le début de mes travaux de thèse.

Jacqueline, merci d'avoir eu la confiance en moi en m'offrant l'opportunité de faire.

Ma famille, mes amis à Marseille, **Mgr Issam ABI KHALIL, Hanna BOU ALI, Kifah SARRAF, Elias EL SARRAF, Dalia SALAMEH** et **Charbel ABOU KHATER** je vous remercie pour votre amitié et fraternité durant mon séjour à Marseille, merci pour tous les

moments de bonheur, de tristesse et de folie que nous avons partagé. Je remercie Mgr **Jean-Maroun KOUAIK** de m'avoir accueilli au sein du Foyer Franco Libanais et m'avoir aidé à s'intégrer dans la vie paroissiale.

Je remercie Mme la Consule Générale du Liban **Hala KEYROUZ TICOZZELLI** et sa famille, **Elie HABER** et sa famille, **Rita CORBI** et sa famille et **Josiane RANCOULE** et sa famille pour l'ambiance familiale libanaise qui nous offre, nous les étudiants Libanais loin de notre pays et nos familles.

A **mon père, mon frère** et **Sandra, khalo Charbel et sa famille, khalto Samia, Samira, Yeille, Anetta et Cherine**, merci d'avoir cru en mes compétences, de m'avoir encouragé à voyager et continuer mes études. Merci de m'avoir offert tout le support et l'amour nécessaires pour que je surmonte toutes les difficultés.

Loin de ma famille, loin de ce qui compte le plus pour moi, Je remercie infiniment **les familles GANDOLFO et LE TIRILLY**, de m'avoir accepté dans votre famille, de m'avoir senti dans ma famille grâce à votre relation chaleureuse et à tout ce que vous m'avez offert à moi personnellement.

Nathalie, mes mots ici ne suffisent pas pour te remercier, tu étais présente depuis mon arrivée à Marseille, tu étais présente dans les bons et les mauvais moments, tu étais présente pendant mes réussites et mes échecs. Merci de m'avoir supporté dans tous mes états d'âme surtout cette dernière année. Merci d'avoir été toujours auprès de moi pour m'encourager, m'aider et me soulever le moral. Merci d'être ma sœur que j'ai souvent aimé l'avoir.

Je remercie mon cher **Adrien**, pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Notre couple a grandi en même temps que mon projet scientifique, le premier servant de socle solide à l'épanouissement du second.

Je n'ai pas trouvé le mot qui peut traduire mes reconnaissances à toi « **Maman** ». Tu étais même prête à faire l'effort de comprendre la chimie pour me soutenir. Simplement sans toi j'étais incapable de finir (même pas de commencer) cette thèse.

Enfin, mes remerciements à Jésus à qui j'ai prié longtemps afin de m'aider à supporter la pression et surmonter les problèmes et avoir confiance en moi pour tout régler.

Résumé

Les champs d'applications des nanoparticules (NPs) ont connu un essor considérable au cours des dernières décennies. Elles sont notamment utilisées pour accroître la résistance mécanique des matériaux ou pour leur conférer des propriétés photo-catalytiques. Au cours de leur cycle de vie, une fraction encore mal quantifiée de ces NPs passe dans l'atmosphère. Elles sont le plus souvent associées à des aérosols de plus grande taille dont elles modifient les propriétés physico-chimiques.

Pour étudier la chimie des NPs atmosphériques, les outils actuellement disponibles sont des systèmes "off-line" qui imposent une étape de prélèvement avant l'analyse en laboratoire. Le temps nécessaire au prélèvement et au traitement de chaque échantillon ne permet pas de multiplier les analyses ce qui interdit notamment l'étude de la dynamique des NPs dans l'atmosphère. En conséquence, l'objectif de cette thèse a été de développer et de valider une méthodologie d'analyse en ligne et en continue des NPs dans l'atmosphère qui permet d'effectuer des analyses mono-particulaires et qui donne simultanément accès à des informations sur la physique (taille) et la chimie des NPs. Ce travail a été réalisé à l'aide d'un instrument nommé LAAP-ToF-MS (Laser Ablation Aerosol Particle-Time of Flight- Mass Spectrometer). Il est schématiquement constitué de quatre parties principales qui sont : des lentilles aérodynamiques pour introduire les NPs et les aérosols dans le spectromètre, un système optique de détection des particules afin de déterminer leurs tailles et de synchroniser le tir laser, un dispositif d'ionisation basé sur l'ablation laser et enfin un analyseur de masse à temps de vol pour l'étude des ions produits.

Les travaux de cette thèse se sont organisés en quatre parties principales :

La première a été consacrée à la caractérisation du LAAP-ToF-MS afin de déterminer les performances individuelles des quatre éléments constitutifs de cet analyseur. Il en résulte que cet instrument donne facilement accès à la composition chimique des particules ainsi que leur taille. Par contre, les efficacités de détection et d'ionisation des particules sont dépendantes des paramètres physico-chimiques des particules ce qui complique la quantification. Ces travaux ont fait l'objet d'un article publié dans le journal international "Atmospheric Measurement Techniques".

La deuxième partie est dédiée au développement d'une méthode d'analyse quantitative. Dans cette partie, une campagne de terrain a été organisée afin de comparer le LAAP-ToF-MS à d'autres instruments validés pour la quantification des aérosols. Cette comparaison a permis de valider une méthode d'analyse quantitative basée sur des calculs statistiques et

d'en déterminer les limites. Ces travaux ont fait l'objet d'un article publié dans le journal "Talanta".

La troisième partie est consacrée au développement instrumental qui a été réalisé afin d'analyser les NPs non associées à des aérosols ($\varnothing < 100$ nm). Ce développement a fait l'objet d'un brevet en cours de validation. Pour cette raison cette partie du travail n'est pas détaillée dans le manuscrit.

La dernière partie donne quelques exemples concrets des applications et de l'utilité de cet instrument pour l'étude des NPs en laboratoire et sur le terrain.

Enfin, deux annexes décrivent le mode technique d'utilisation du LAAP-ToF-MS et les codes Matlab développés spécifiquement pour automatiser le traitement des données.

Mots clés : Ablation Laser ; spectrométrie de masse ; Nanoparticules ; Aérosols ; Quantification

Abstract

With the rapid growth of the nanotechnology industry, different types of nanoparticles (NPs) were developed during the last decades. The NPs are used to strengthen the mechanical resistance or attribute the photocatalytic properties of different materials. One fraction of these NPs, not well identified yet, during their lifecycle is released to the ambient atmosphere. These NPs are often associated with larger aerosols inducing modification of their physicochemical properties.

The chemistry of atmospheric NPs is typically studied by off-line techniques which implies a sampling step prior to laboratory analysis. The required time for sampling and analysis of each sample does not allow multiple analysis which in turn limits a proper evaluation of the NP dynamics in the atmosphere.

Consequently, the objective of this thesis was the development and validation of an analytical methodology for on-line and continuous monitoring of NPs in the atmosphere which allows single particle characterization giving access to the information of the physical properties (particle size) and chemistry of NPs.

This work was performed using a Laser Ablation Aerosol Particle-Time-of-Flight Mass Spectrometer (LAAP-ToF-MS). This instrument consist of four main parts: an aerodynamic particle lens inlet which serves to introduce the NPs and aerosols in the spectrometer, an optical detection system aimed to determine the size of particles and to synchronize their arrival with the laser shots, an excimer laser to ablate/ionize the particles and a bipolar time-of-flight mass spectrometer to analyze the generated ions.

This PhD work is organized in four main parts:

The first part is dedicated to the characterization of the LAAP-ToF-MS with the aim to determine the individual performance of the four parts of this analyzer.

The obtained results confirm that the LAAP-ToF-MS can provide information on size distribution, number concentration and chemical composition of the detected particles. On the other hand, the detection efficiency and the ionization efficiency of the particles depend on physico-chemical properties of the particles which complicates the quantification of nitrate, sulfate, ammonium, organic compound, elemental carbon and chloride. The emerged results of this part were published in “Atmospheric Measurement Techniques”.

The second part is dedicated to the development of a quantitative methodology for the analysis of atmospheric particles. For this purpose a field-based approach was applied for

Abstract

quantitative measurements of atmospherically relevant constituents in size-segregated aerosols by LAAP-ToF-MS using concurrent measurements from other well established on-line instruments which served as reference.

The intercomparative measurements enabled us to validate the quantitative analysis based on statistical calculations. Furthermore, they point the remaining limitations. This work were published in “Talanta”.

The third part consists in the development of a modified version of the LAAP-ToF-MS with the aim to analyze NPs ($d < 100$ nm) not associated with atmospheric aerosols. Due to its originality, this development is a part of a patent currently being validated. For this reason this part of the thesis is not presented in a form of publication.

The last part of the thesis presents a few concrete examples of LAAP-ToF-MS applications. The usefulness of this instrument for a profound evaluation of the NPs in the laboratory is demonstrated. Finally, two annexes describe the technical notes which are necessary for proper use of LAAP-ToF-MS and the Matlab codes developed to facilitate the data treatment.

Keywords: Laser Ablation; Mass spectrometry; Nanoparticles; Aerosols ; Quantification

Table des matières

Résumé	I
Abstract.....	III
Table des matières	V
Liste des Figures	VIII
Liste des tableaux	XI
Glossaire	XII
Introduction générale	1
Partie A : Contexte scientifique.....	4
I- L'aérosol atmosphérique	4
I-1-Définition.....	4
I-2- Mécanismes de formation des particules d'aérosol.....	4
I-3- Taille d'une particule.....	7
I-4- Composition chimique	9
I-5- Impact des aérosols	10
II- Instrumentation	16
II-1- Introduction des particules.....	17
II-2- Détection des particules	21
II-3- Vaporisation et l'ionisation des particules.....	27
II-4- la spectrométrie de masse	32
II-5- Les Spectromètres de masse aérosol.....	37
Partie B : Caractérisation du LAAP-ToF-MS	40
I-Description du LAAP-ToF-MS.....	40
I-1- Entrée des particules.....	40
I-2- Premier temps de vol.....	41

Table des matières

I-3- laser d'ionisation et spectrométrie de masse.....	43
II- Les performances du LAAP-ToF-MS	44
II-1- Introduction.....	44
II-2- Présentation des instruments complémentaires	44
II-3- Les performances et les caractéristiques du “laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometry » (LAAP-ToF-MS).	50
Partie C : Développement méthodologique.....	66
I- Introduction.....	66
II- Présentations des instruments complémentaires.....	67
II-1- HR-ToF-AMS.....	67
II-2- MAAAP.....	69
III- Développement d'une méthode de quantification pour 6 compositions chimiques présentes dans les aérosols atmosphériques.	69
Partie D : Développement instrumental pour l'analyse des nanoparticules.....	83
I- Les instruments de mesures	83
II- Développement instrumental	84
II-1- Expérience au laboratoire	85
II-2- Mesure de l'air ambiant.....	93
Partie E : Applications et perspectives	97
I- Application.....	97
I-1- Incinération	97
I-2- Abrasion	102
II- Perspectives	105
II-1- Clustering.....	105
II-2- Etude individuelle	105
Références	108
ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB	116
I- Traitement basique.....	116

Table des matières

II- Regroupage	131
II-1- Time index	131
II-2- Counts	132
II-3- Sums.....	134

Liste des Figures

Figure 1: Les trois étapes de formation d'un aérosol secondaire.....	6
Figure 2: Distribution granulométrique en nombre et en volume des particules atmosphériques correspondant aux différents modes.....	8
Figure 3: Une photo prise dans la ville de Xi'an, Chine. 11 Octobre 2016.	12
Figure 4: Schéma de l'appareil respiratoire humain indiquant les trois régions : 1-région nasopharyngée ; 2-région Trachéobronchiale et 3- Région alvéolaire et bronchiolaire....	14
Figure 5: la fraction de particules déposée dans chacune des trois régions du système respiratoire humain.....	15
Figure 6: Représentations des lentilles aérodynamiques.....	20
Figure 7 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du diamètre de la particule et de l'angle Θ d'observation pour une longueur d'onde donnée (d'après Renoux and Boulaud 1998).....	23
Figure 8: Enveloppe des diffusions de Rayleigh et de Mie.....	24
Figure 9: Variation logarithmique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle d'observation pour des particules de 100 nm, 180 nm, 400 nm et 800 nm à une longueur d'onde de 403 nm (Calculs réalisés avec le logiciel MiePlotv4503). d_{aev} correspond au diamètre aérodynamique dans le vide.....	24
Figure 10: Variation de l'intensité de la lumière diffusée par une particule de 100 nm en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente (Calculs réalisés avec le logiciel MiePlotv4503).....	25
Figure 11: Schéma des différentes configurations de détection optique (Johnston 2000).	26
Figure 12: Schématisation des processus d'ablation A) photothermique et B) photochimique en régime nanoseconde sur un échantillon solide (Lyon et al. 2016).	28
Figure 13: Schéma du principe d'un analyseur quadripolaire.	33
Figure 14: Schéma de principe de la trappe ionique ou piège à ion quadripolaire.	34
Figure 15: Schéma d'un analyseur à temps de vol linéaire.....	36
Figure 16: Analyseur a temps de vol, mode réflectrons.....	37
Figure 17: schéma expérimental du LAAP-ToF-MS.....	40
Figure 18: Atomiseur à sortie constante, modèle 3076.....	45
Figure 19: Le système complet pour la génération des particules	46

Liste des Figures

Figure 20: Asséchant par diffusion en gel de silice.....	47
Figure 21: Contrôleur de concentration des particules.....	47
Figure 22: schéma d'un CPC.....	49
Figure 23: Représentation schématique d'une colonne DMA (Atmospheric Physics lab work).....	50
Figure 24:Schéma du High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) en mode V ou W (DeCarlo et al. 2006).....	68
Figure 25: schéma représentatif du MAAP.....	69
Figure 26: Influence sur la composition chimique. A : comparaison entre des particules de nitrate d'ammonium modifiées (60 nm) et des nitrates d'ammonium brut (500 nm). B : comparaison entre des particules de PSL modifiées (40 nm) et des PSL brute (450 nm). Les spectres de gauche correspondent aux particules modifiées.....	86
Figure 27: Effet de la taille des nanoparticules sur l'efficacité de détection optique et sur l'efficacité d'ionisation.....	88
Figure 28:l'effet de la taille et de la quantité de matière présente dans les nanoparticules sur la quantité d'ions générés. A : l'intensité de l'ion Fe^{2+} en fonction du diamètre des nanoparticules. A' : l'intensité de l'ion Fe^{2+} en fonction du volume des nanoparticules. B : l'intensité de l'ion NO^+ en fonction du diamètre des nanoparticules. B' : l'intensité de l'ion NO^+ en fonction du volume des nanoparticules.....	90
Figure 29: Effet de l'énergie du laser d'ionisation sur la fragmentation des molécules et sur la quantité d'ions générés.....	91
Figure 30: Intensités relatives des 3 ions (12, 24 et 36 uma) caractéristiques de la matière organique pour des énergies d'ionisation comprises entre 11 et 15 kV.....	92
Figure 31: Effet de l'énergie du laser d'ionisation sur les rendements d'ionisation des trois particules modèles.....	93
Figure 32: Evolution temporelle du nombre de nanoparticules détectées et ionisées par le LAAP-ToF-MS et détectées par le SMPS ainsi que l'évolution des efficacités de détection et d'ionisation du LAAP-ToF-MS.....	94
Figure 33: La somme de tous les spectres obtenus pour les nanoparticules ionisées lors de la campagne à Marseille.....	95
Figure 34: Photo du banc d'incinération des nanomatériaux.....	98
Figure 35: Spectres de masse des particules émises par incinérations des échantillons de plastiques.....	100
Figure 36: Les trois types de spectres collectés lors de l'incinération.....	101

Liste des Figures

Figure 37: Pourcentage des particules de l'EC et du l'EC + organiques émis par unité massique de polymère incinéré.	102
Figure 38: Photo du dispositif d'abrasion	103
Figure 39: Spectres moyens obtenus par abrasion de carrelages contenant du nano-titane.	104
Figure 40: les isotopes du zirconium.....	104

Liste des tableaux

Tableau 1: Estimation des émissions globales d'aérosols primaires dans l'atmosphère.	5
Tableau 2: Seuil énergétique d'ionisation de quelques molécules (MW. cm ⁻²) (Thomson et al. 1997)	30
Tableau 3: Valeurs des énergies de dissociation de quelques liaisons et énergie d'ionisation de quelques atomes.....	30
Tableau 4: Les spectromètres de masse pour aérosol dédié à l'analyse mono-particulaire.	38
Tableau 5: avantage et désavantage de chacun des modes de fonctionnement du LAAP-ToF-MS.....	43
Tableau 6: les différentes manipes faites pour mettre en évidence l'effet de la taille des nanoparticules.	87
Tableau 7: Les échantillons de polymères utilisés pour la manipe d'incinération.....	98

Glossaire

AMP	Analyse Mono-Particulaire
AMS	Aerosol Mass Spectrometer
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CE	Carbone Élémentaire
CO	Carbone Organique
COSV	Composés Organiques Semi-Volatils
COV	Composés Organiques Volatils
CPC	Condensation Particle Counters
D%	Efficacité De Détection
d_{ae}	Diamètres Aérodynamiques
DMA	Differential Mobility Analyser
d_p	Diamètre De La Particule
E%	Efficacité De Détection Des Diodes
ED	Energie De Dissociation
EI	Energie D'ionisation
FMPS	Fast Mobility Particles Sizer
fwhm	Full Width At Half Maximum
HR%	Hit Rate Ou Efficacité D'ionisation
HR-ToF-AMS	High Resolution- Time Of Flight- Aerosol Mass Spectrometer
IR	Infra-Rouge
LAAP-ToF-MS	Laser Ablation Aerosol Particle-Time Of Flight- Mass Spectrometer

Glossaire

LDI	Laser Desorption Ionisation
MAAP	Multi Angle Absorption Photometer
MG	Mesure Globale
NP	Nanoparticule
OMS	Organisation Mondiale De La Sante
OPC	Optical Particle Counter
PM	Particle Matter
PSL	Polystyrène Latex
PTR-ToF-MS	Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
St	Nombre De Stokes
TIC	Courant Ionique Totaux
UV	Ultraviolet

Introduction générale

« Je pense sincèrement que la pollution de la planète n'est pas aussi grave qu'on le dit... C'est beaucoup plus grave qu'on ne le dit ». Cette citation de Philippe Geluck est symptomatique de l'état actuel de notre environnement. L'explication de cet état environnemental est résumée par Silvain Tesson lorsqu'il dit que « la pollution est l'ombre du progrès ». L'accroissement de l'emprise humaine sur la planète issue des évolutions technologiques impose de prendre des précautions et de mettre en place des mesures de prévention pour sauvegarder le milieu naturel. Tous les compartiments sont concernés par la dégradation de la qualité environnementale. Dans l'atmosphère, elle se matérialise par des modifications des phases gazeuses et particulaires. Dans le cadre de ce travail de thèse, je me suis plus particulièrement intéressée à la phase particulaire et plus précisément à la méthodologie à mettre en œuvre pour caractériser cette phase

Les particules émises directement dans l'atmosphère par des sources naturelles ou anthropiques sont qualifiées de primaires tandis que les particules formées ou transformées par des processus physiques ou chimiques dans l'atmosphère sont des particules secondaires. Leur état physique (diamètre, forme...), leur composition chimique (organique et inorganique) et leur toxicité sont la conséquence combinée de leur origine et de leur vieillissement atmosphérique.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation et d'évolution des particules dans l'atmosphère mais aussi pour expliquer leurs niveaux de toxicité, la communauté scientifique a consenti un important effort dans le développement instrumental au cours des dernières décennies afin de caractériser la physique et la chimie des particules. Ces efforts ont conduit au développement de différents systèmes d'analyses permettant un suivi en continu des particules et faisant largement appel à la spectrométrie de masse.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique et consiste à développer une méthodologie analytique à partir d'un nouveau spectromètre de masse conçu pour le suivi temporel des espèces réfractaires présentes dans les nanoparticules manufacturées et les aérosols atmosphériques. Les trois mots clés qui ont guidé ma démarche tout au long de ce travail ont été : analyse en ligne, détection des nanoparticules et quantification. Pour présenter les résultats obtenus, ce manuscrit est organisé en 5 parties principales :

Partie A : Ce premier chapitre est consacré à la présentation du contexte scientifique. En premier lieu il décrira les principales caractéristiques de l'aérosol atmosphérique que sont

ses mécanismes de formation, sa taille, sa composition chimique et ses impacts puis il présentera les principes de fonctionnement des spectromètres de masse à aérosol et les détails analytiques de ces instruments.

Partie B : Ce chapitre est consacré à la présentation physique du LAAP-ToF-MS (laser ablation aerosol particle-time of flight-mass spectrometry) et à l'explication détaillée de ses performances. Ce travail est présenté sous la forme d'un article publié dans le journal Atmospheric Measurement Techniques (AMT) (Gemayel, R., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Hayeck, N., Van Elteren, J.T., Wortham, H., and Gligorovski, S. (2016). The performance and the characterization of laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometry (LAAP-ToF-MS). Atmospheric Measurement Techniques, 9(4):1947–1959).

Partie C : Cette troisième partie est consacrée au développement méthodologique pour une analyse quantitative. Dans cet objectif, une méthode statistique a été développée et validée grâce à une comparaison entre le LAAP-ToF-MS et d'autres instruments analytiques dédiés à la quantification des aérosols. La méthode ainsi que l'inter-comparaison sont présentés sous la forme d'un article paru dans Talanta. (Gemayel, R., Temime-Roussel, B., Hayeck, N., Gandolfo, A., Hellebust, S., Gligorovski, S., and Wortham, H. (2017). Development of an analytical methodology for obtaining quantitative mass concentrations from LAAP-ToF-MS measurements. Talanta, 174(April):1–10).

Partie D : En se basant sur l'étude des performances initiales de l'instrument telles que présentées dans la partie B, le LAAP-ToF-MS ne peut pas détecter des particules de diamètre inférieur à 150 nm. Un dispositif complémentaire a donc été développé dans le cadre de ce travail. Il ne sera pas présenté dans ce document car il a fait l'objet d'un brevet en cours de dépôt. Par contre, la partie D présentera les performances de ce dispositif pour l'analyse des nanoparticules.

Partie E : Dans cette dernière partie du manuscrit, je présenterais sous la forme de perspectives les différentes possibilités d'étude offertes par le LAAP-ToF-MS pour l'analyse des nanoparticules et des aérosols dans l'atmosphère et/ou à l'émission.

Partie A : Contexte scientifique.

I- L'aérosol atmosphérique

I-1-Définition

L'aérosol atmosphérique, décrit par le « World Climate Research Program » (WCRP), est la suspension de particules, solides ou liquides, dans un gaz. Par ses propriétés physiques (taille, géométrie, albedo...) et chimique (composition, réactivité, hygroscopicité...), l'aérosol a des effets sur la réactivité atmosphérique, sur le bilan radiatif terrestre et sur la santé des hommes. L'aérosol est en ces points un objet à la fois particulièrement intéressant et particulièrement complexe à étudier.

L'incertitude de l'effet des aérosols sur chacun de ces trois paramètres (réactivité, climat et santé) résulte notamment et principalement de la méconnaissance de cet aérosol tant d'un point de vue physique que chimique. Pour pallier à cette problématique, il est donc nécessaire de développer de nouveaux outils permettant une caractérisation complète et précise de l'aérosol. Ce travail concerne les paramètres qui varient d'un aérosol à un autre ou qui varient selon les environnements. Nous retiendrons :

- La taille
- La forme
- La composition chimique
- Les concentrations massique, surfacique ou en nombre.

I-2- Mécanismes de formation des particules d'aérosol

Schématiquement, on différencie deux types d'aérosols selon leur mécanisme de formation : l'aérosol primaire et l'aérosol secondaire. Un aérosol est dit primaire lorsque les particules sont émises directement dans l'atmosphère par une source identifiable. Par opposition, l'aérosol secondaire est une particule formée dans l'atmosphère via des réactions physiques (nucléation, condensation, agglomération...) ou chimiques (réactivité hétérogène, photochimie...).

I-2-a- Aérosol primaire

L'aérosol primaire peut avoir des origines anthropiques ou naturelles. La source naturelle représente environ 70% en masse des émissions totales d'aérosols primaires dans l'atmosphère. Parmi ces derniers, on trouve majoritairement les aérosols marins et les poussières désertiques.

Partie A : Contexte scientifique.

Les aérosols marins ou sel de mer, dont les émissions sont évaluées à $1,01 \cdot 10^4$ Tg/an (Gong 2002) sont produits par le phénomène de pétilllement des océans qui correspond à l'éclatement des bulles d'air formées à la surface de l'eau lors du déferlement des vagues (O'Dowd and de Leeuw 2007). Les poussières désertiques, sont produites par l'action du vent sur les sols sec dépourvus de végétation. La concentration de ces aérosols (maritime et désertique) dans l'atmosphère est largement dépendante du climat, puisque les vents violents ou la sècheresse favorisent leur mise en suspension. Il est important de noter qu'il existe d'autres sources naturelles minoritaires d'aérosols que sont les éruptions volcaniques, les feux de végétation, la combustion de matière fossile et les pollens. Les estimations des émissions globales d'aérosols primaires dans l'atmosphère sont résumées dans la Tableau 1

Tableau 1: Estimation des émissions globales d'aérosols primaires dans l'atmosphère.

Source	Anthropique	Naturelle	Production en Tg/an (Ref)
Sel de mer		X	10100 (Gong 2002)
Poussière minérale		X	48 (0,1 – 1µm) (Zender et al. 2003)
Combustion de matière fossile	X	X	6,2 (Bond et al. 2004)
Feux de biomasse	X	X	37,6 (Bond et al. 2004)
Pollens		X	7 (Lioussé et al. 1996)
Eruption volcanique*		X	

* Les éruptions volcaniques sont des phénomènes épisodiques il est donc complexe d'estimer leur production moyenne annuelle.

Les aérosols primaires d'origine anthropique représentent 30 % des émissions. Les principaux secteurs d'activités producteurs d'aérosols primaires sont : le secteur industriel, le transport, le secteur de l'énergie et la combustion de biomasse. La contribution de chacun des secteurs à la masse totale des aérosols est largement dépendante du site et de la saison. Par exemple au Royaume Uni, l'industrie contribue à 41% des émissions des PM10 anthropiques (particules ayant un diamètre inférieur à 10 µm), les transports représentent 28% et le secteur de l'énergie génère 12% de l'aérosol primaire anthropique. Les autres secteurs contribuent à hauteur de 18% (Williams 2000). Alors qu'à Marseille, la combustion de biomasse contribue en moyenne annuelle à 60% de la masse totale des PM2.5 (particules ayant un diamètre inférieur à 2,5 µm) anthropiques. Cette contribution varie en fonction des saisons, elle est majoritaire durant l'automne et le printemps (> 70%)

alors que pendant l'été et l'hiver elle contribue à moins de 10 % des émissions totale de PM 2.5. Les émissions véhiculaires contribuent en moyenne annuelle à 27% en masse aux émissions anthropiques des PM2.5 et le secteur industriel ne contribue qu'à 2% en masse (Salameh 2015).

1-2-b- Aérosol secondaire

L'aérosol secondaire est le résultant de trois étapes : la nucléation, la condensation et la coagulation (Figure 1).

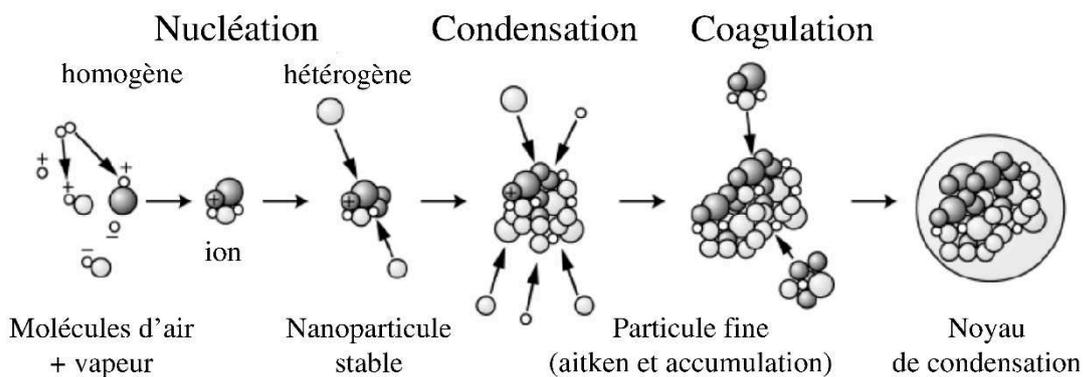


Figure 1: Les trois étapes de formation d'un aérosol secondaire.

La nucléation : la nucléation est une étape de transformation de la phase gazeuse en phase solide ou liquide. Cette transformation est le mécanisme de base pour la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère. Les particules résultantes de cette transformation ont une taille de l'ordre du nanomètre. Deux types de nucléation sont possibles, homogène ou hétérogène. La nucléation homogène est la nucléation issue uniquement de composés à l'état vapeur en l'absence de tout corps étranger solide. Elle peut être homo-moléculaire ou hétéro-moléculaire selon la présence d'un seul ou de plusieurs composés chimiques gazeux. Alors que la nucléation hétérogène est celle qui se fait sur un corps ou une surface solide (Seinfeld and Pandis 1998).

La coagulation : c'est l'étape de regroupement de deux particules, qui induit une diminution de la concentration des particules et une augmentation de leur taille moyenne. Plusieurs paramètres jouent un rôle important dans ce phénomène. On retient, principalement la taille des particules, leurs concentrations et les charges de surface. Le processus de coagulation est plus prononcé pour les particules de petite taille et dans les milieux à fortes concentrations.

La condensation : le processus de condensation s'apparente à celui de la nucléation hétérogène sauf que la taille des particules impliquées est différente. Comme pour la nucléation hétérogène et la coagulation, la condensation conduit à un grossissement des particules et une modification de leur distribution granulométrique mais aussi à une modification de leur composition chimique de surface (Delmas et al. 2005). En effet, les composés organiques semi-volatils ayant une pression de vapeur saturante faible (10^{-3} - 10^{-8} torr (Finlaysons-Pitts and Pitts, 1999) se condensent préférentiellement à la surface des aérosols existants.

I-3- Taille d'une particule

La taille d'une particule affecte à la fois ses propriétés physico chimiques (impact sur l'environnement), son temps de vie et son impact sanitaire. Ce caractère de l'aérosol fait d'ailleurs l'objet en ce sens d'une attention particulière. Plusieurs terminologies existent dans la littérature pour désigner une gamme de taille. Les plus courantes sont : PM10, PM2.5 et PM1 correspondant respectivement à la masse des particules dont les diamètres sont inférieurs à 10 μm , 2,5 μm et 1 μm . Ces granulométries répondent à des critères toxicologiques. Lors de l'inhalation des particules, ces différentes gammes de taille correspondent à une pénétration plus ou moins profonde dans le système respiratoire humain (Cf. I-5). Les termes « particules ultrafines » et nanoparticules n'ont pas de définitions universelles mais sont utilisés pour nommer les particules de diamètre inférieur à 100 nm (Harrison et al. 2000).

En prenant en compte les mécanismes de formation des aérosols, on peut différencier 3 classes de particules classiquement appelées « modes ». Chacun d'eux possède une distribution logarithmique normale décrivant la distribution des particules dans l'atmosphère (Harrison et al. 2000)

Le mode nucléation (nucleation mode) correspond aux particules classiquement produites par des phénomènes de nucléation et ayant un diamètre inférieur à 100 nm (Figure 2). Certains auteurs subdivisent ce mode en un mode nucléation pour les particules inférieures à 30 nm et un mode Aitken pour les particules ayant un diamètre compris entre 30 nm et 100 nm (Hussein et al. 2003)(Kulmala et al. 2004).

Le mode accumulation (accumulation mode) correspond à des particules du mode nucléation qui ont grossi par condensation de composés organiques semi-volatils (COSV), des sulfates et des nitrates provenant de la phase gazeuse et/ou par coagulation

de particules préexistantes. Par ces mécanismes, elles atteignent des diamètres compris entre 0,5 et 2 μm . En raison de leur taille, et donc de leur masse, les particules de ce mode sont éliminées de l'atmosphère par les phénomènes de dépôts secs et humides. Leur durée de vie peut atteindre plusieurs jours en l'absence de précipitation, elles peuvent alors parcourir de longues distances et leur influence va au-delà de leurs régions d'émission.

Le mode grossier (coarse mode) concerne les particules de tailles supérieures à 2 μm et pouvant atteindre 100 μm de diamètre. Le temps de vie de ces particules est généralement compris entre quelques minutes et quelques heures en fonction de leur taille. Ces particules sont surtout des particules primaires formées par des phénomènes naturels tels que le pétilllement des océans ou l'érosion éolienne. Elles se distinguent des autres modes d'aérosols par une composition chimique fortement marquée par leur origine (sels marins pour les origines océaniques et fer et calcium pour les origines terrigènes).

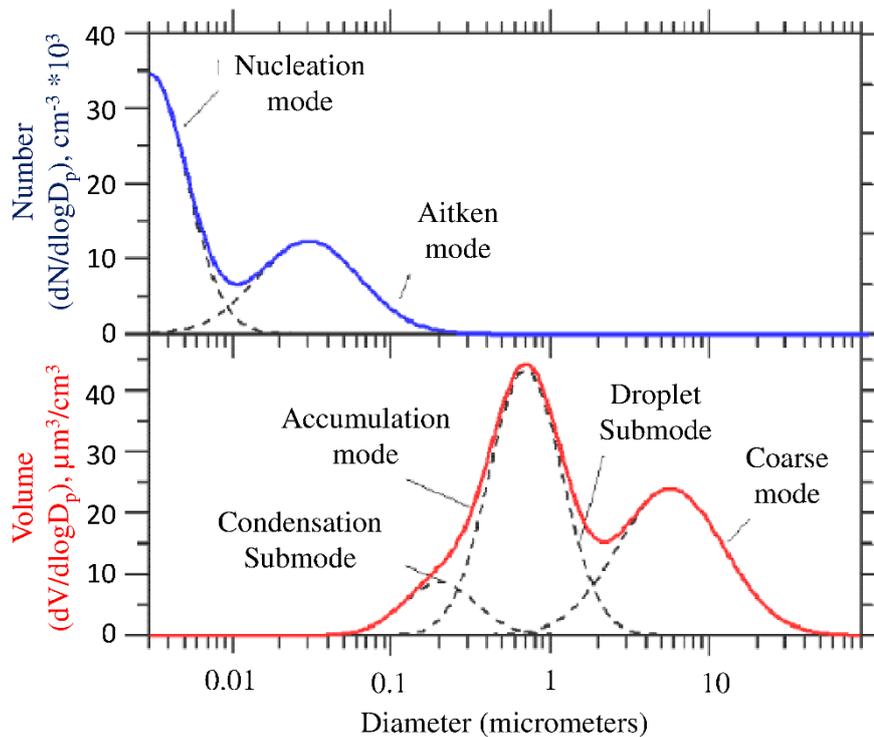


Figure 2: Distribution granulométrique en nombre et en volume des particules atmosphériques correspondant aux différents modes.

La distribution granulométrique des aérosols est définie comme étant la fonction de distribution d'une fraction de masse (dM) ou de surface (dS) ou de nombre (dN) dans un petit intervalle de dimension dD en fonction de la dimension D (où D représente le diamètre de la particule). Comme on le remarque dans la Figure 2, une concentration volumique (ou concentration massique) ne prend pas en compte les particules les plus fines puisque leur

volume (ou leur masse) est négligeable par rapport au plus grosses et ainsi une concentration en nombre ne prend pas en compte les particules les plus grosses puisque leur nombre est négligeable par rapport aux particules plus fines.

Le choix du critère (volumique, surfacique ou numérique) de distribution granulométrique est surtout gouverné par l'objectif de l'étude. Ainsi, la distribution massique (volumique) est la grandeur administrativement pertinente puisque tous les textes juridiques y font référence. Toutefois, pour les études de l'influence sanitaire des particules, il semble préférable de travailler avec les distributions numériques. En effet, les particules les plus fines, majoritaires en nombre, sont également celles qui pénètrent le plus profondément dans le système respiratoire et qui entrent donc en relation directe avec l'organisme. Enfin, pour des études de réactivité chimique de l'aérosol ou d'adsorption-désorption, la concentration surfacique est la grandeur la plus pertinente puisqu'elle représente la surface de contact et d'échange entre les phases solide et gazeuse.

Les aérosols n'étant pas forcément des sphères, la notion de diamètre des aérosols est difficile à appréhender. En métrologie, les diamètres les plus utilisés sont le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité électrique. Le diamètre aérodynamique est défini comme étant le diamètre qu'aurait une particule sphérique ayant une densité de 1 g.cm^{-3} et possédant la même vitesse limite de chute que la particule réelle considérée. Le diamètre de mobilité électrique correspond au diamètre d'une particule sphérique qui aurait la même mobilité électrique (Z_p) que la particule réelle considérée. La mobilité électrique représente la vitesse d'une particule de charge $N.e$ dans un champ électrique E , où (N) est le nombre de charges élémentaires sur la particule et (e) la charge élémentaire ($1,6.10^{-19} \text{ C}$).

I-4- Composition chimique

La composition chimique de l'aérosol est contrôlée par de nombreux mécanismes comme les processus de formation et de transformation ou la typologie des sources. Chimiquement, l'aérosol peut être subdivisé en une fraction inorganique (ou minérale) et une fraction carbonée.

Fraction inorganique : La fraction inorganique représente entre 30% et 70% de la masse sèche de l'aérosol (Delmas et al. 2005). Sa composition est fortement influencée par l'origine de l'aérosol. Ainsi, un aérosol inorganique primaire comme l'aérosol marin aura une composition chimique proche du sel marin et contiendra principalement du sodium (Na), du chlore (Cl), du magnésium (Mg), du brome (Br) et du potassium (K). En revanche, un aérosol crustal sera riche en aluminium (Al), en silice (Si) et en calcium (Ca). Hors des

zones d'émissions primaires, la fraction inorganique des aérosols est composée de sulfates, nitrates et ammonium. Ces composés résultent de la présence dans l'atmosphère de sels (nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium) ou de l'adsorption (on parle de dissolution si l'aérosol est humide) des acides sulfuriques et nitriques d'une part et de l'ammoniac d'autre part. La particule peut aussi en contenir mais à des concentrations ne dépassant pas 10% de la masse sèche, certains métaux lourds comme le fer (Fe), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le chrome (Cr) et le titane (Ti) ainsi que des métaux de transition comme le manganèse (Mn) et le cobalt (Co). On ressent aussi la présence de certains metalloïdes comme l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) et même des métaux pauvres comme l'étain (Sn), l'aluminium (Al) et le plomb (Pb) (Luci Polo Rehn 2013).

Fraction carbonée : La fraction carbonée peut être subdivisée en carbone élémentaire (CE) et carbone organique (CO). Le carbone élémentaire est formé uniquement par des atomes de carbone. Il n'est produit que par des processus primaires, majoritairement des processus de combustion naturelle ou anthropique (Bond et al. 2006). Le carbone organique est la fraction de l'aérosol regroupant les composés organiques fonctionnalisés. Il a de multiples sources et sa composition chimique est par conséquent variée et très complexe. Par opposition au carbone élémentaire, le carbone organique peut être produit par des processus primaires et secondaires (Seinfeld and Pandis 1998).

I-5- Impact des aérosols

En raison de leurs natures physique et chimique, les aérosols peuvent avoir des impacts sur le climat en modifiant le bilan radiatif terrestre, sur la santé suite à leur inhalation, sur les écosystèmes et le bâti via les dépôts sec et humide.

Les particules d'aérosols interagissent avec les ondes électromagnétiques émises par le soleil et la terre au travers de nombreux phénomènes comme l'absorption, la diffraction, la réfraction et la réflexion de la lumière. L'importance relative de chacun de ces phénomènes dépendra de la forme, de la taille, de la composition chimique et de la densité de la particule mais aussi de l'angle d'incidence des rayons lumineux.

Effet sur le climat

Les interactions entre la lumière et les aérosols peuvent modifier le bilan radiatif terrestre et donc avoir des effets sur le climat (Ackerman and Chung 1992). Les aérosols agissent en rétrodiffusant vers l'espace la lumière incidente solaire ce qui a pour conséquence de

réduire la quantité d'énergie lumineuse entrant dans le système terrestre. Ce phénomène conduit à un refroidissement de l'atmosphère qui compense partiellement le réchauffement climatique provoqué par les gaz à effet de serre (Penner et al. 2006).

En fonction des caractéristiques de l'aérosol qui provoque la rétrodiffusion de la lumière, selon qu'il soit solide ou liquide par condensation d'eau à la surface d'un aérosol solide, on parlera d'un effet climatique direct ou indirect. La taille, la forme et la composition chimique des particules entraînant une différence d'indice de réfraction, modifie les interactions lumière-matière. Les paramètres taille et forme peuvent être regroupés au sein d'une même grandeur représentée par la surface exposée. Le paramètre "composition chimique" est plus délicat à interpréter car il peut conduire à une diminution ou une augmentation de l'effet de l'aérosol sur le rayonnement lumineux. Ainsi, l'augmentation de la quantité d'eau présente dans l'aérosol augmente son albédo ce qui augmente la réflexion des rayons incidents du soleil et au contraire, la présence de carbone suie augmente le pouvoir absorbant des aérosols. Ces phénomènes impactent le bilan radiatifs terrestre et sont des processus à prendre en considération dans le phénomène de réchauffement climatique (Andreae 2001).

L'effet indirect découle du rôle que jouent les aérosols dans la formation des nuages. En effet, les particules en suspensions dans l'atmosphère jouent le rôle de noyau de condensation et permettent la transition de l'eau de l'état gazeux vers l'état condensé formant ainsi des Cloud Condensation Nuclei (CCN). La capacité d'une particule à jouer le rôle d'un noyau CCN est directement liée à son hygroscopicité qui, elle-même, est liée à sa composition chimique de surface. Il a par exemple été montré que la présence de sulfates favorisait la formation des noyaux de condensation (Abrahams et al. 1994). De même (Pierce et al. 2007), ont montré que la présence de composés organiques augmente de 65 à 90 % la concentration en CCN à l'échelle globale.

In fine, l'augmentation du nombre de noyau CCN se traduit par une augmentation de la couverture nuageuse. En effet, la même quantité d'eau est répartie sur un plus grand nombre de particules et chaque gouttelette a donc un diamètre (ou une masse) plus faible, ce qui réduit alors sa vitesse de chute.

Effet sur la visibilité

La présence des aérosols dans l'atmosphère peut affecter la visibilité (Figure 3). Cette perte de visibilité vient du fait que dans une atmosphère polluée, un observateur perçoit la lumière provenant de l'objet regardé mais aussi la lumière diffractée par les aérosols. En

raison de l'augmentation de la concentration des particules dans l'atmosphère, la vision devient alors floue. Mais les aérosols peuvent également absorber une fraction significative de l'intensité lumineuse ce qui atténue l'intensité lumineuse et réduit la distance de visibilité (figure 3). La visibilité est en corrélation direct avec la concentration massique des aérosols dans l'atmosphère (Wu et al. 2005).



Figure 3: Une photo prise dans la ville de Xi'an, Chine. 11 Octobre 2016.

Effet sur la sante

En 1952, un épisode de pollution a eu lieu dans la ville de Londres qui était sujette à l'époque à de forte concentration de particules sulfatées. Durant cet épisode, le taux de mortalité a augmenté de façon significative et un lien de cause à effet a été clairement mis en évidence entre la concentration en particules dans l'atmosphère et la santé des Hommes. A partir de cet instant, les pouvoirs publics ont développé des directives afin de réduire l'exposition des Hommes aux polluants (Bell and Davis 2001). Cela s'est traduit par la mise en place de valeurs limite d'exposition à ne pas dépasser. Aujourd'hui, L'OMS et l'union européenne propose ces valeurs :

Pour les PM₁₀, la valeur journalière moyenne à ne pas dépasser plus de 35 jours par an est de 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ mais l'OMS recommande une valeur annuelle moyenne de 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et l'union Européenne fixe un objectif de qualité à 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur l'année.

De même, pour les PM_{2.5}, l'union européenne a fixé son objectif de qualité à 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur l'année alors que l'OMS recommande une valeur de 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Malgré ces directives strictes d'exposition aux particules, et selon le rapport européen sur la qualité de l'air pour l'année 2016, 467 000 morts prématurées en 2013 dans les 41 pays européens provenaient de l'exposition à long terme au PM_{2.5} (EEA 2016).

La toxicité induite par les aérosols se traduit surtout par des effets sur le système respiratoire mais des effets cardiovasculaires et sur le diabète sont également mentionnés. Les pathologies pulmonaires sont la quatrième cause de mortalité en France et le facteur dominant est le tabagisme mais la pollution atmosphérique a été également mise en cause pour des expositions de court et moyen termes (Dominici et al. 2005). Ainsi, l'Organisation Mondiale de Santé (OMS) estime qu'une augmentation de 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ des concentrations de PM₁₀, augmente de 5% à 10% la mortalité liée aux pathologies pulmonaires (Spix et al. 1998). Cependant, il est important de noter que la pollution atmosphérique a surtout un effet sur l'aggravation des maladies préexistantes, aucune relation n'a été mise en évidence entre le déclenchement d'infections respiratoires chez des sujets sains et l'augmentation des pollutions particulières (Raizenne et al. 1996), (Sunyer et al. 1997). Les effets à long termes sont plus délicats à étudier en raison de la multiplicité des facteurs et des expositions au cours de la période considérée. Toutefois, plusieurs études suggèrent une augmentation du risque de cancer du poumon liée à la pollution particulaire, (Cohen 2000), (Nyberg et al. 2000; Garfinkel 1980), (Pope III et al. 2002).

La taille des aérosols est un paramètre déterminant en termes d'impact sanitaire car elle conditionne la capacité des particules à pénétrer dans le système respiratoire. Des études réalisées avec des aérosols mono-dispersés et marqués ont permis de mettre en évidence trois grandes zones (ou régions) de dépôt des particules dans le système respiratoire humain. Elles sont résumées sur la Figure 4. On mentionne la région nasopharyngée (région 1 sur la figure 4), la région trachéobronchiale (région 2 sur la Figure 4) et la région alvéolaire et bronchiolaire (région 3 sur la Figure 4).

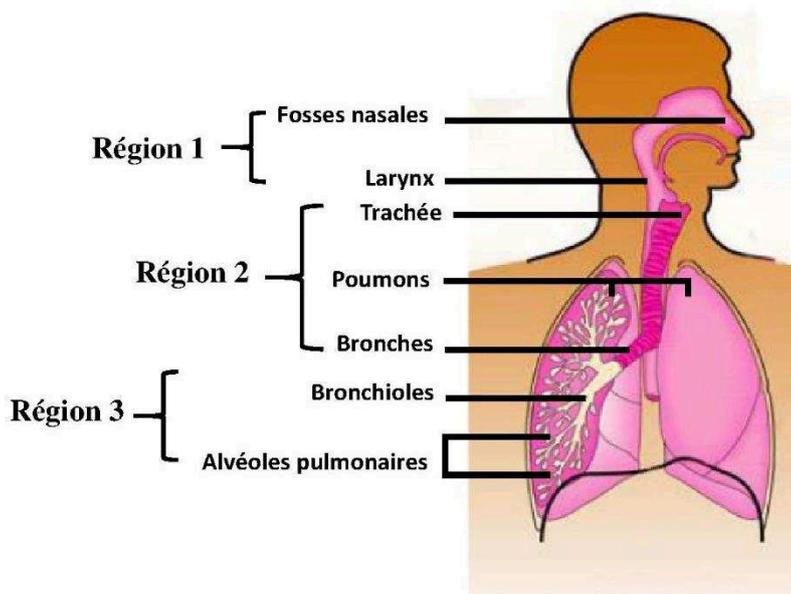


Figure 4: Schéma de l'appareil respiratoire humain indiquant les trois régions : 1-région nasopharyngée ; 2-région Trachéobronchiale et 3- Région alvéolaire et bronchiolaire.

Les particules de diamètre supérieur à $5 \mu\text{m}$ sont arrêtées par les voies respiratoires supérieures (région 1), les particules de diamètres compris entre $1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ sont arrêtées dans la deuxième région alors que les particules de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ peuvent atteindre la troisième région (Sportisse and Carmichael 2007). Cependant, pour manifester leur toxicité, les particules ne doivent pas seulement atteindre les différentes régions du système respiratoire mais aussi y demeurer. L'efficacité d'impaction des particules sur les voies respiratoires a donc été étudiée et les conclusions générales de ces travaux sont résumées sur la Figure 5. Ainsi, on observe par exemple que 80% des particules de 1 nm se déposent dans la région 1 et 20% dans la région 2 et aucune particule n'accède à la région 3. Par contre, 30% des particules de 5 nm sont déposées dans chacune des 3 régions ou encore 15% des particules de 15 nm sont déposées dans les régions 1 et 2 et 50% dans la région 3.

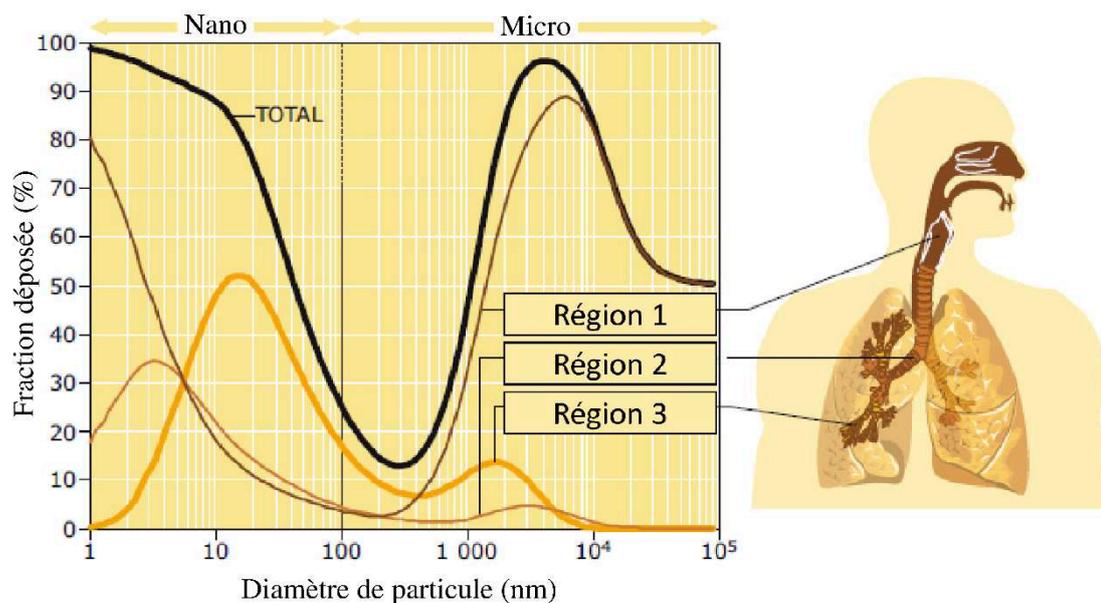


Figure 5: la fraction de particules déposée dans chacune des trois régions du système respiratoire humain.

Si la taille des aérosols est essentielle à la manifestation de leur toxicité, d'autres paramètres comme la composition chimique des aérosols et leur forme ont également une influence (Jimoda 2012).

II- Instrumentation

En raison de la complexité de la composition chimique et des caractéristiques physiques des aérosols, leurs quantifications et leurs effets sur la santé et l'environnement représentent un défi majeur pour les sciences de l'environnement. Etant donné que la composition chimique et que les concentrations varient continuellement, il est nécessaire de disposer de méthodes analytiques possédant des résolutions temporelles élevées.

La grande sensibilité de la spectrométrie de masse associée à sa sélectivité permet l'analyse d'une large gamme d'espèces chimiques au sein des aérosols atmosphériques (El-Aneed et al. 2009). De plus, la vitesse de l'analyse par spectrométrie de masse donne accès à l'analyse en ligne ce qui permet de s'affranchir des artefacts de prélèvement généralement associés aux méthodes off-line, comme l'évaporation, la condensation ou la réactivité chimique qui peuvent se produire notamment lors de prélèvement de plusieurs heures (Sullivan and Prather 2005). Les spectromètres de masses pour la mesure en ligne des aérosols peuvent être divisés en deux catégories principales : les analyseurs de type AMS (Aerosol Mass Spectrometer) qui mesurent la concentration massique des espèces chimiques présentes dans une population d'aérosols (bulk measurements ou mesure globale) et ceux qui mesurent la composition chimique des particules individuelles (single particle measurements ou analyse mono-particulaire).

Les instruments de la catégorie de "mesure globale" (MG) offrent une information sur l'évolution temporelle de la concentration massique moyenne des aérosols. On a essentiellement accès aux espèces majeurs (sulfates, nitrates, ammonium, chlorure et l'organique) car la vitesse d'analyse impose une volatilisation de l'aérosol par chauffage suivie d'une ionisation par impact électronique des gaz résultants. Ce traitement reste insuffisant pour l'analyse des espèces réfractaires comme les métaux. Les résultats obtenus sont souvent utilisés pour identifier et quantifier les sources d'aérosols (Yin et al. 2015; Crippa et al. 2014; Favez et al. 2010; Lanz et al. 2007).

Les instruments classés dans la catégorie d'"analyse mono-particulaire" (AMP) offrent une information sur la composition chimique des particules individuelles et sur la fréquence de présence de particules analogues (particules ayant les mêmes paramètres physico-chimiques) dans l'atmosphère. On a accès aux éléments majeurs (Sulfate, nitrate, ammonium et chlorure) aux métaux et au carbone élémentaire. Les composés organiques sont analysés sans aucune différenciation entre les différentes compositions chimiques car l'ionisation impose une forte fragmentation ce qui complique la spéciation. Contrairement

aux instruments MG, les AMP n'ont aucune difficulté à analyser les composés réfractaires. Ce type d'instruments est surtout avantageux dans les études toxicologiques puisqu'il est possible de connaître la composition chimique en fonction de la taille et la concentration, pas que en masse mais aussi en nombre, de chaque catégorie de particules.

Dans le texte ci-dessous, je me focaliserai sur les spectromètres de masse de la catégorie AMP en détaillant les quatre étapes nécessaires à l'analyse des particules avec cette méthodologie qui sont :

1 : **l'introduction de l'aérosol** : Elle a pour rôle d'échantillonner de façon représentative les aérosols atmosphériques en faisant pénétrer toutes les catégories de particules dans le spectromètre de masse avec la même efficacité quel que soit leur granulométrie et leur composition. Techniquement, le dispositif d'introduction doit : transformer le nuage d'aérosol en un faisceau d'aérosols aussi fin que possible, séparer la phase gazeuse de la phase particulaire, introduire les aérosols au sein d'un système sous vide et enfin accélérer les particules à une vitesse dépendante de leurs tailles.

2 : **la détection** : Permet de synchroniser l'arrivée d'une particule avec le déclenchement du tir du laser excimère de vaporisation et d'ionisation. Alors qu'une double détection a pour rôle de déterminer la taille des particules.

3 : **la volatilisation et l'ionisation** : Cette étape de l'analyse est généralement nommée "ablation". Elle est induite par l'énergie du laser qui permet simultanément la volatilisation des composés même réfractaires et leur ionisation.

4 : **l'analyse en masse** : Les ions formés sont analysés selon leur rapport masse/charge dans l'analyseur proprement dit ce qui donne accès à la composition chimique de la particule individuelle.

II-1- Introduction des particules.

La principale difficulté de cette étape est d'introduire les particules sans modifier leurs caractéristiques physico-chimiques afin d'analyser des aérosols représentatifs de l'atmosphère réelle. Il faut notamment éviter toute évaporation, condensation ou coagulation qui conduiraient à une modification de la composition chimique, de la taille et de la concentration de particules. Les critères utilisés pour évaluer les performances d'un dispositif d'introduction sont : l'efficacité de transmission, la capacité à introduire les particules selon un axe parallèle à celui de l'analyseur (la divergence des trajectoires des

particules) et l'effet du système d'introduction sur les caractéristiques physico-chimiques des particules.

II-1-a- Efficacité de transmission et de divergence des particules

Afin de déterminer les concentrations d'aérosols, une transmission proche de 100 % est nécessaire. Dans cet objectif, le nuage de particules présent dans l'atmosphère est transformé, à l'aide de lentilles, d'orifice critique ou de capillaire de focalisation (Cf. II.1.d), en un faisceau de particules au moment de son introduction dans le spectromètre de masse. Un soin particulier doit être accordé à l'alignement du faisceau par rapport à l'axe du spectromètre de masse afin de minimiser la divergence des aérosols. En effet, plus cette dernière est grande, plus la transmission des aérosols vers la région de volatilisation et d'ionisation sera mauvaise ce qui induira un biais lors de l'analyse.

Mathématiquement, la divergence peut être décrite par le nombre de Stokes (St) qui définit le comportement d'une particule dans un flux gazeux et plus particulièrement la déviation de sa trajectoire par rapport à l'axe de focalisation. Renoux et Boulaud (1998) définissent le nombre de stokes St comme suit :

$$St = \frac{\bar{v}}{d f_n} \quad \text{Équation 1}$$

où \bar{v} est la distance d'arrêt d'une particule, v la vitesse moyenne de la particule à travers un orifice de diamètre $d f_n$ (Renoux and Boulaud 1998). Lorsque $St = 1$ les particules sont bien focalisées le long de la ligne centrale du flux de gaz (Johnston 2000). Par contre, si $St \ll 1$ alors les particules suivent la trajectoire du gaz porteur. A l'opposé, si $St \gg 1$ alors les particules sont indépendantes du gaz porteur et ont leurs propres trajectoires qui dépendent essentiellement de leurs inerties.

La focalisation des particules est influencée par leurs formes. En effet, Kan et Johnston (2000) ont montré avec des particules de chlorure de sodium (NaCl) que les formes sphériques sont transmises quatre à sept fois plus efficacement que les particules à formes non sphériques (Kane and Johnston 2000). Ainsi, compte tenu de la très grande variabilité de la géométrie des particules atmosphériques, la focalisation de chacune d'entre elles est quasi-impossible ce qui explique que la quantification des aérosols atmosphériques reste un défi scientifique.

II-1-b- Influence sur les propriétés physico-chimiques.

La composition chimique des particules a autant de poids dans les études qualitatives, dans la caractérisation des aérosols, que dans les études quantitatives. D'où l'importance d'avoir

un système d'introduction n'induisant pas une évaporation, une condensation ou une contamination pour éviter toute erreur sur la taille de l'aérosol, sur la composition chimique ou sur la concentration massique des différents composés. En entrant dans le spectromètre de masse, les particules passent d'une pression atmosphérique (de l'ordre de 1013 mbar) à une pression de l'ordre de 2 mbar ce qui provoque un brusque refroidissement des particules et du flux gazeux par détente adiabatique. Ce refroidissement peut conduire à une condensation d'eau et/ou de composés organiques à la surface des particules. Toutefois, ce phénomène est limité par la baisse de la pression favorable au maintien des espèces volatiles dans la phase gazeuse. Ceci peut même conduire à la volatilisation des espèces semi-volatiles initialement associées à la phase condensée. Ce dernier phénomène sera d'autant plus important que le temps de séjour des particules dans le spectromètre de masse sera long.

II-1-c Systèmes d'introductions

Les systèmes d'introduction des particules les plus utilisés sont les orifices critiques, les capillaires et les lentilles aérodynamiques.

Les orifices critiques : Ils sont caractérisés par une focalisation des particules en un seul point. Ils consistent en un simple trou de diamètre généralement inférieur au millimètre au travers duquel les gaz et les aérosols passent avant de pénétrer dans le spectromètre de masse. Très simple à mettre en place, ils permettent d'introduire des particules de taille inférieure à 10 nm et génèrent un faible temps de résidence au sein du système d'introduction. Cependant, ils présentent aussi des inconvénients qui sont :

- la grande distance qui sépare l'orifice critique du point de l'analyse et l'absence des chaînes analytiques (succession d'orifice) augmentent la divergence des analytes
- la variabilité des taux de transmission en fonction de la taille des particules impose d'ajuster la pression en amont de l'orifice pour permettre une transmission efficace de chaque diamètre de particules (De La Mora and Riesco-Chueca 1988).

Les capillaires : le système de capillaires est basé sur la caractérisation des particules par deux nombre de stokes, un pour son entrée dans le capillaire (St_e) et un second pour sa sortie (St_s). A l'entrée, si $St_e \ll 1$ alors les particules suivent les lignes de courant du gaz porteur. Par contre, si $St_e \gg 1$ alors les particules n'entrent pas ou sont déposées sur les parois internes du capillaire. En sortie du capillaire, les particules caractérisées par un $St_s \gg 1$ continuent leurs trajets et sont focalisées dans l'analyseur du spectromètre de masse alors que les particules ayant un $St_s \ll 1$ seront entraînées par le gaz vecteur vers les pompes

à vide et seront donc éliminées (Johnston 2000). Les atouts majeurs de cette technique sont : 1- de permettre la transmission d'une large gamme de tailles de particules y compris celles supérieures à 100 nm 2- de limiter la divergence surtout lorsque plusieurs capillaires sont utilisés (Israel and Friedlander 1967).

Les inconvénients majeurs qui ont limité leur utilisation dans les spectromètres de masse pour aérosols sont d'abord d'ordre pratique puisque les capillaires se bouchent rapidement mais aussi d'ordre technique puisqu'ils ne permettent pas de différencier efficacement les tailles de particule selon leurs vitesses.

Les lentilles aérodynamiques : développées par le groupe de McMurry à l'Université du Minnesota (Liu et al. 1995a)(Liu et al. 1995b), sont constituées d'une succession de disques perforés ayant des orifices de diamètres décroissants (Cf. Figure 6). En raison de leur performance, ces lentilles sont très utilisées en amont des spectromètres de masse pour aérosols (Jayne et al. 2000) (Petrucci et al. 2000)(Schreiner et al. 1998) (Zelenyuk and Imre 2005).

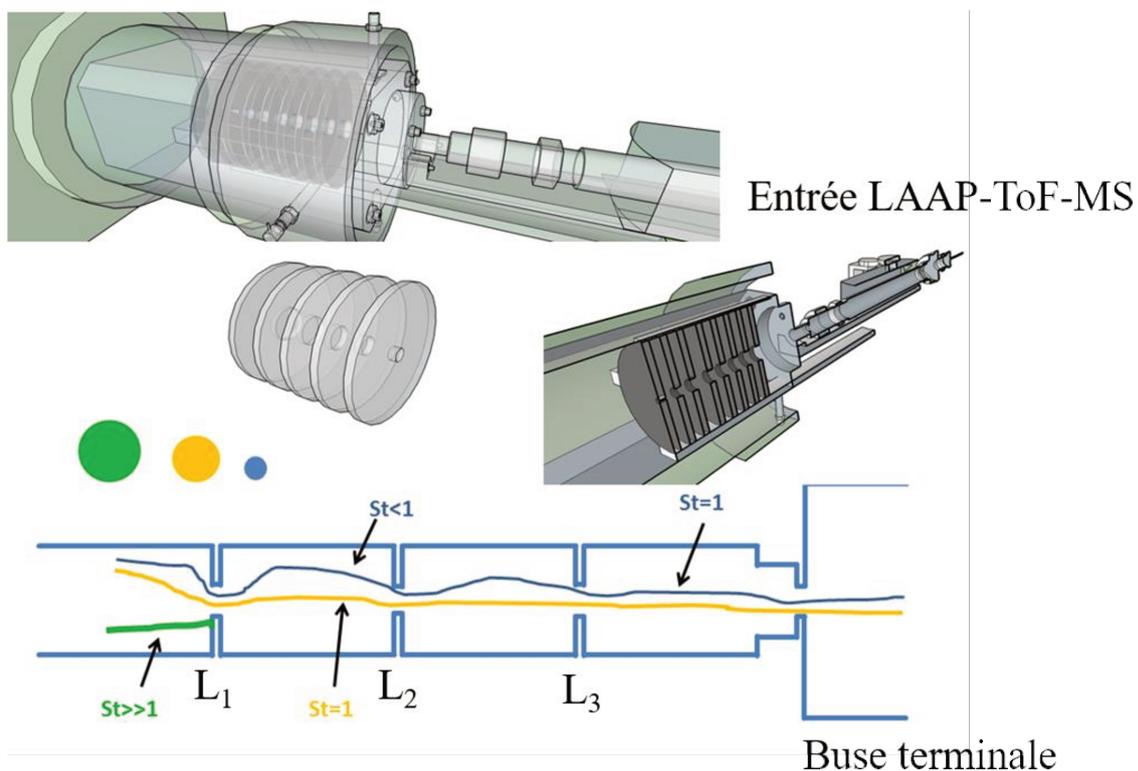


Figure 6: Représentations des lentilles aérodynamiques

Elles assurent le passage des particules présentes dans l'atmosphère, donc à pression atmosphérique, vers un milieu sous vide. Ce passage se fait en plusieurs étapes, en passant successivement à travers plusieurs orifices ayant entre eux de faibles différences de

pression. Après le passage des particules à travers une succession de contractions (avant chaque lentille) et d'expansions (après chaque lentille) et grâce à l'inertie des particules, ces dernières sont déviées des lignes de courant du gaz porteur.

Comme pour les capillaires, le St régit la focalisation des particules. Les particules possédant un St égal à 1 au niveau de la première lentille passent à travers celle-ci et sont focalisées au centre de l'ouverture, alors que les plus petites particules, possédant un $St < 1$ sont entraînées par les lignes de courant du gaz porteur. La seconde lentille possédant un orifice de plus petit diamètre permet aux particules de plus petites tailles d'être focalisées au centre des ouvertures et les plus grosses particules, déjà focalisées par la première lentille continuent leur course tout en refocalisant les particules qui ont légèrement dévié par diffusion (Figure 6). A la sortie de la dernière lentille, le faisceau de particules est focalisé et accéléré en fonction de leur taille grâce à une buse terminale. Les lentilles aérodynamiques permettent de focaliser différentes gammes de taille selon le nombre de disques, les diamètres des orifices, la distance entre les disques etc... Ce système est le plus couramment utilisé en raison de sa capacité à focaliser le faisceau de particules avec une divergence largement inférieure à celle obtenue par les orifices et les capillaires.

II-2- Détection des particules

II-2-a- Mesure de la taille des particules.

Trois principes pour mesurer en ligne la taille des aérosols sont notamment utilisés dans les études atmosphériques :

- **Mesure du diamètre de mobilité électrique** : L'aérosol préalablement chargé, généralement par une source radioactive, est introduit dans une colonne où il est soumis à une force électrique et une force d'écoulement. La force électrique provoquée par un champ électrique ($F=qE$) résulte d'une tension appliquée entre le corps de la colonne et une électrode centrale. Son intensité est contrôlée par la valeur de la tension électrique. La seconde force est cinétique. Elle est due à l'écoulement du flux gazeux au sein de la colonne. Pour une valeur de la tension appliquée à la colonne, seuls les aérosols ayant le rapport masse/charge correspondant pourra ressortir de la colonne. En jouant sur la valeur du champ électrique, il est possible de sélectionner successivement des particules de rapports masse/charge différents. Cet outil a cependant quelques inconvénients. D'abord, seules les particules de même polarité (positive ou négative) peuvent être sélectionnées simultanément. Ceci a pour conséquence une baisse de la

concentration en particules à la sortie par rapport à la concentration totale (positives + négatives) de particule. Par ailleurs, dans une gamme de taille donnée, on retrouve toujours des particules de masse deux fois plus grande mais doublement chargées ce qui conduit à une surestimation de la concentration de cette classe de taille.

Les deux autres principes de mesure reposent sur l'étude de l'interaction entre la lumière et un faisceau laser.

- **Mesure du diamètre géométrique** : La lumière est diffusée lors de son interaction avec une particule. L'intensité de cette lumière diffusée dans une direction donnée dépend de la taille de la particule. En se basant sur ce principe, il est donc possible de déterminer la taille de la particule à partir de la mesure de l'intensité de la lumière diffusée à la limitation majeure associée à ce principe est que l'indice de réfraction des particules influence le modèle de diffraction. Les instruments sont généralement calibrés avec des particules sphériques comme les PSL (polystyrène latex) qui n'ont pas le même indice de réfraction que les particules atmosphériques. Cette imperfection dans l'étalonnage induit une surestimation (ou une sous-estimation) de la taille réelle de l'aérosol (Liu and Daum 2000).
- **Mesure du diamètre aérodynamique** : La méthode est nommée mesure à double détection puisque le principe consiste à ce que les particules soient détectées par deux faisceaux lasers distant de quelques centimètres ce qui permet de mesurer le temps de vol des particules entre les deux faisceaux laser. Ce temps de vol est proportionnel à la vitesse de déplacement des particules qui est elle-même proportionnelle à leur diamètre aérodynamique (d_{ae}). Les avantages de cette méthode sont surtout sa sensibilité, sa simplicité et sa robustesse.

Contrairement à la méthode électrique, les méthodes optiques ne permettent que difficilement la détection des particules de diamètres inférieurs à 200 nm. Cet inconvénient est lié à la difficulté de convertir une lumière d'intensité faible en un signal électronique.

II-2-b- Principe de détection par un laser

Le principe de la détection des particules, nommé aussi détection optique, est basé sur la détection par un photomultiplicateur (PMT) de la lumière diffractée par les particules lors de leur passage dans un faisceau de lumière monochromatique.

Lorsque la taille de la particule est très inférieure à la longueur d'onde (diffusion Rayleigh), la lumière est diffusée selon un angle Θ (°) par rapport à l'angle d'incidence de la lumière selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{a^6}{\lambda^4} \quad \text{Équation 2}$$

Où a (mm) est le rayon de la particule et λ (mm) est la longueur d'onde du faisceau monochromatique.

Lorsque le rayon de la particule sphérique se situe entre 0,1 et 10 fois la longueur d'onde de la lumière, la diffusion de la lumière est décrite par la théorie de Mie (diffusion de Mie). L'Équation 3 qui est une fonction complexe du second ordre, décrit l'intensité de la lumière diffractée selon la théorie de Mie.

$$I(\theta, a, m) = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \cdot |S(\theta, a, m)|^2 \quad \text{Équation 3}$$

Où r (mm) est la distance entre la source et la particule, m l'indice de réfraction de la particule et I l'intensité de la lumière diffusée.

Pour des particules de taille supérieure au micromètre, l'optique géométrique décrit le comportement de la lumière diffusée, qui varie en fonction du carré du diamètre de la particule (d_p^2) (Figure 7).

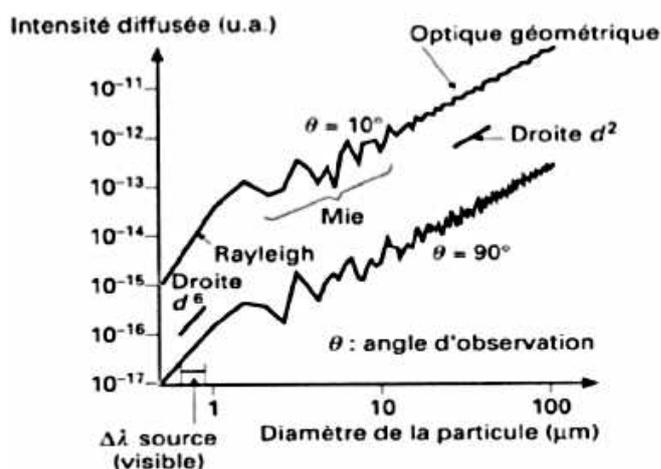


Figure 7 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du diamètre de la particule et de l'angle θ d'observation pour une longueur d'onde donnée (d'après Renoux and Boulaud 1998).

Tenant compte des particules atmosphériques d'intérêt (de diamètres $> 10\mu\text{m}$) et des longueurs d'onde des lasers adaptées à cette mission, la diffraction de la lumière suit la théorie de Mie.

D'après l'Équation 3, l'intensité de la lumière diffusée est fonction de l'angle d'observation (θ), de la taille de la particule (a) et de son indice de réfraction (m). La Figure 8 illustre clairement la différence d'intensité de la lumière diffusée selon l'angle d'observation.

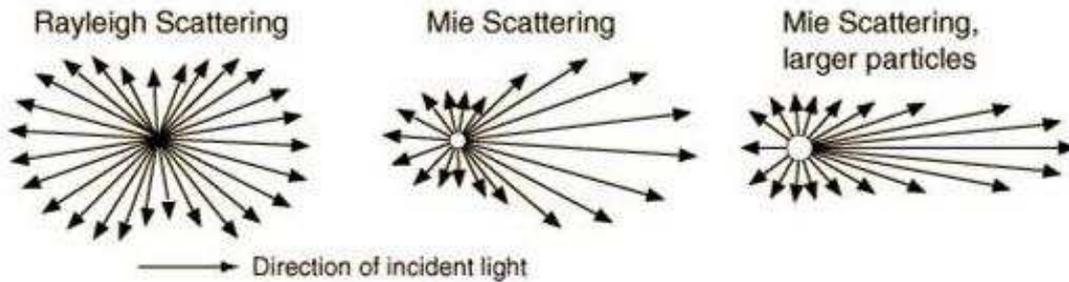


Figure 8: Enveloppe des diffusions de Rayleigh et de Mie

La majorité des compteurs optiques utilisent la lumière diffusée vers l'avant (selon la direction de la lumière incidente) car son intensité est plus importante et moins sensible aux variations d'indices de réfraction des particules. Pour visualiser l'effet de la taille et de l'angle d'observation sur l'intensité de la lumière, des calculs de distributions théoriques ont été réalisés avec le logiciel MiePlotv4503 (Figure 9).

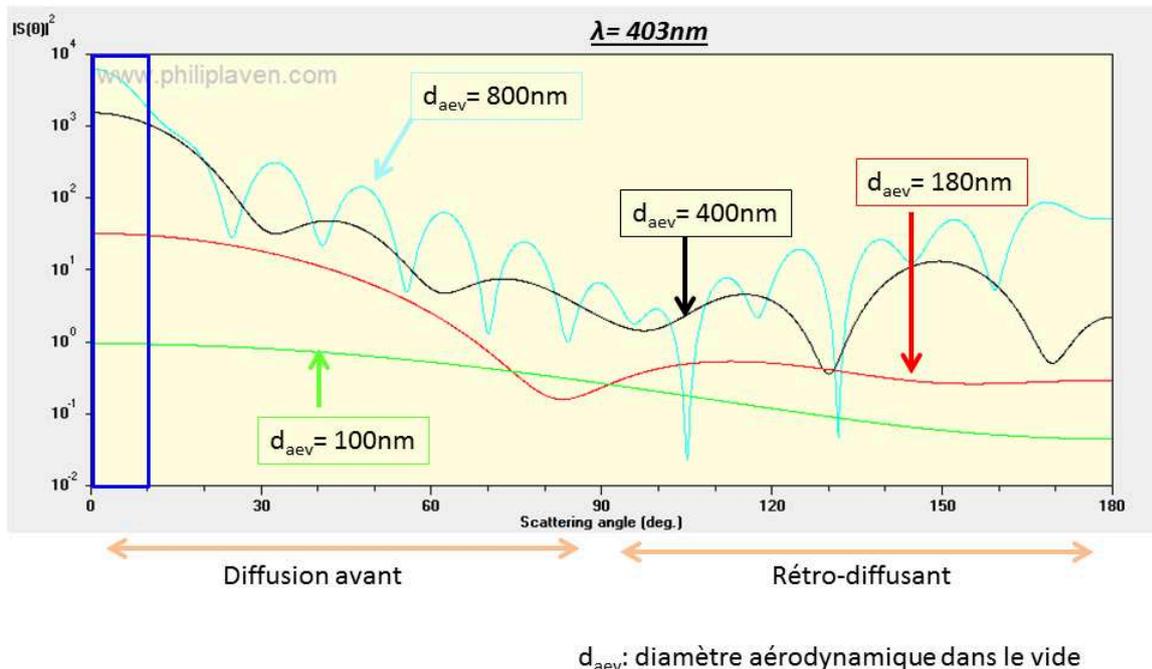


Figure 9: Variation logarithmique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle d'observation pour des particules de 100 nm, 180 nm, 400 nm et 800 nm à une longueur d'onde de 403 nm (Calculs réalisés avec le logiciel MiePlotv4503). d_{aev} correspond au diamètre aérodynamique dans le vide.

D'après la Figure 9, l'intensité en fonction de l'angle d'observation reste maximale pour un angle θ égal à zéro. En comparant l'intensité du signal obtenu selon un angle d'observation $< 10^\circ$ pour différentes tailles de particules, une lumière ponctuelle à $\lambda = 403$ nm est diffusée beaucoup plus efficacement par les particules ayant un diamètre supérieur ou égal à la longueur d'onde que les particules ayant un diamètre inférieur. La comparaison des intensités de lumière diffusées vers l'avant et vers l'arrière fait état de faibles différences pour les plus petites particules (100 nm) ce qui atteste de l'intérêt d'observer la lumière sous un angle solide plus grand grâce à des miroirs elliptiques (Zelenyuk and Imre 2005; Su et al. 2004).

La Figure 9 relève l'inconvénient de la détection optique liée à la difficulté de détection des particules de tailles < 200 nm. D'après des calculs réalisés à l'aide du logiciel MiePlotv4503 sur des particules de 100 nm de diamètre, on montre que l'intensité de la lumière diffusée augmente jusqu'à un facteur 100 lorsque les longueurs d'onde de la lumière incidente décroissent de 400 à 200 nm (Cf. Figure 10). Actuellement la plus faible longueur d'onde existante sur le marché pour des lasers adaptable à la détection des particules est de 403 nm.

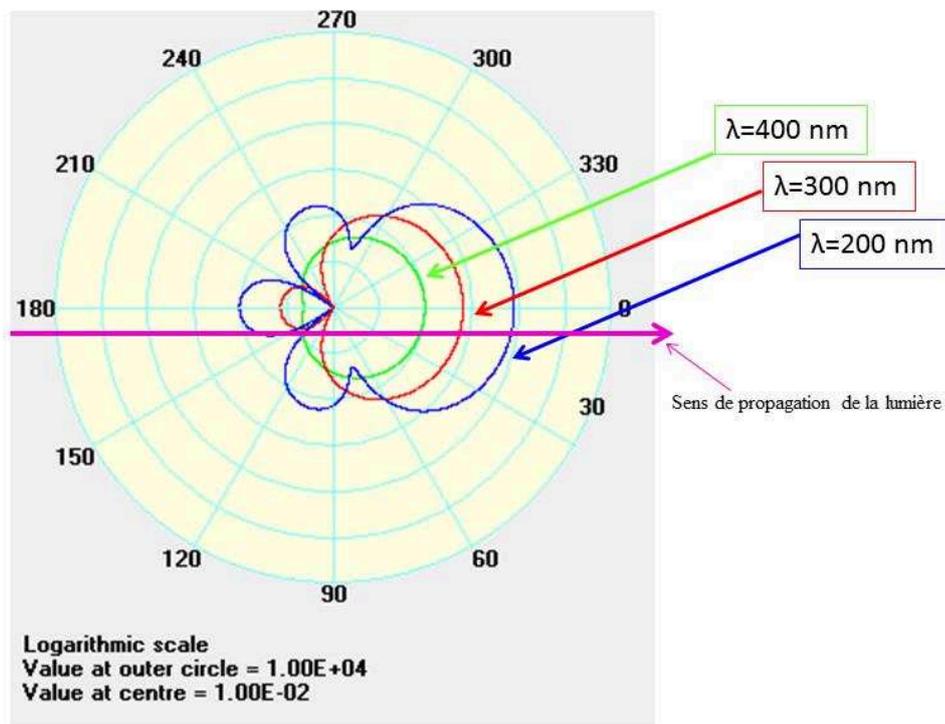


Figure 10: Variation de l'intensité de la lumière diffusée par une particule de 100 nm en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente (Calculs réalisés avec le logiciel MiePlotv4503).

II-2-c- Différentes configurations d'une détection optique

Dans un spectromètre de masse à aérosol, la détection optique des particules peut avoir deux objectifs :

- synchroniser l'arrivée de la particule dans la source d'ionisation du spectromètre de masse avec le déclenchement du dispositif d'ablation de la particule et d'ionisation des composés ablatés.
- déterminer la taille de la particule qui sera ionisée.

Selon l'objectif recherché, deux configurations sont proposées et schématisées sur la Figure 11 :

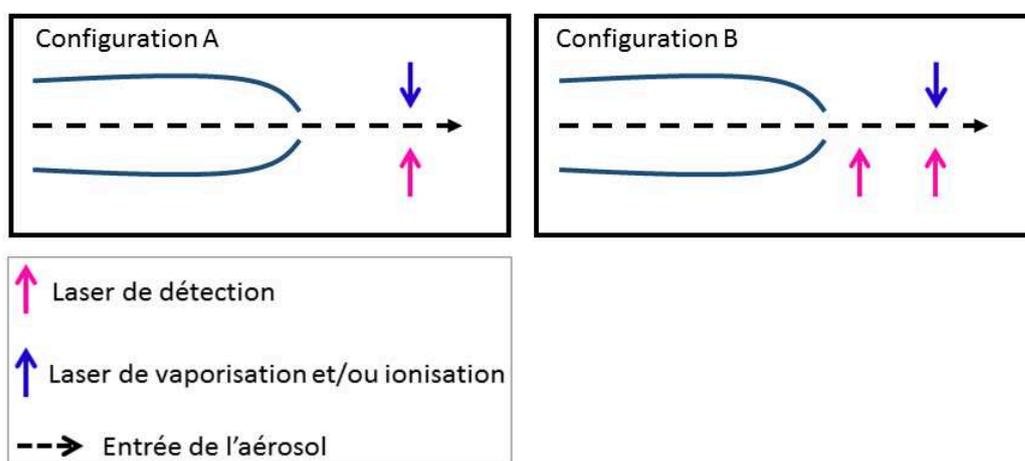


Figure 11: Schéma des différentes configurations de détection optique (Johnston 2000).

Configuration A : Cette configuration consiste à détecter les particules avec un faisceau laser ce qui déclenche un tir du laser excimer sur la zone de détection afin de volatiliser et d'ioniser la particule.

Configuration B : Consiste à mesurer la taille aérodynamique de la particule et à synchroniser l'arrivée de la particule avec le déclenchement du dispositif d'ablation.

Suite à l'étape de détection optique, la particule doit être vaporisée avant d'être analysée par spectrométrie de masse. Ce travail doit être réalisé en minimisant la fragmentation moléculaire. Cette ionisation peut être réalisée simultanément à l'étape de vaporisation, à l'aide d'un laser à impulsion. D'où le nom d'étape de Désorption-Ionisation assistées par Laser (vaporisation / ionisation) ou de Laser Desorption Ionisation en langue anglaise (LDI).

II-3- Vaporisation et l'ionisation des particules.

II-3-a- Principe de fonctionnement dans le cas des deux étapes simultanées

Initialement, l'étape de vaporisation / ionisation simultanée induite par laser était indifféremment désignée dans la littérature par les termes d'ablation ou de désorption. Cependant, divers travaux (Van Wuijckhuijse et al. 2005; Cotter and Tabet 1983; Heinen 1981) ont montré que la désorption était la voie majoritaire menant à la formation des ions, ce qui conduit aujourd'hui à préférer le terme de désorption. Sachant que la désorption correspond à une voie thermique, nous développons l'idée de l'ablation alors que le terme ablation désigne un processus faisant intervenir des ondes de choc mécanique (Grigoropoulos et al. 2007). L'interaction lumière - matière se déroule selon trois principaux processus : photothermique, photochimique et photophysique (Bauerle et al. 2005).

On parle de processus photothermiques lorsqu'un électron libre du matériau absorbe l'énergie du faisceau laser, les collisions provoquées par l'oscillation de l'électron excité transfèrent l'énergie aux autres molécules de la matrice. Le temps de transfert de cette énergie calorifique au sein de la matrice est de l'ordre de quelques picosecondes, ce qui représente 1/1000 du temps total d'une l'impulsion laser nanoseconde. Comme le montre la Figure 12 A, le volume du matériau impliqué dans ce transfert de chaleur va alors fondre puis être vaporisé, formant au voisinage de la surface un panache d'ablation.

Le processus photochimique est un phénomène qui implique un photon du faisceau laser ayant une énergie suffisante pour briser une liaison chimique (Grigoropoulos et al. 2007), (Dahotre and Harimkar 2008) (Figure 12 B). Cette rupture de la liaison chimique s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui chauffe la surface mais aussi de l'éjection d'une fraction du matériau. Ce processus est surtout observé en absence d'électron libre comme pour le cas des molécules organiques saturées, en particulier lorsque l'ablation se fait dans l'UV et que l'énergie des photons est supérieure à celle de la majorité des liaisons covalentes.

Le processus photophysique, correspond à un couplage entre les deux autres processus. On parle d'un processus photophysique lorsqu'un processus photochimique engendre des électrons libres qui vont participer à un processus photothermique.

Dans le cas de l'ablation nanoseconde, l'ablation commence avant que l'impulsion laser ne se termine, ce qui engendre une interaction entre le laser et la panache d'ablation. Cette

interaction induit une ionisation des gaz selon des mécanismes complexes (Morgan et al. 1975), (Radziemski and Cremers 1989)(Singh and Narayan 1990) (Zeldovich and Raizer 2002).

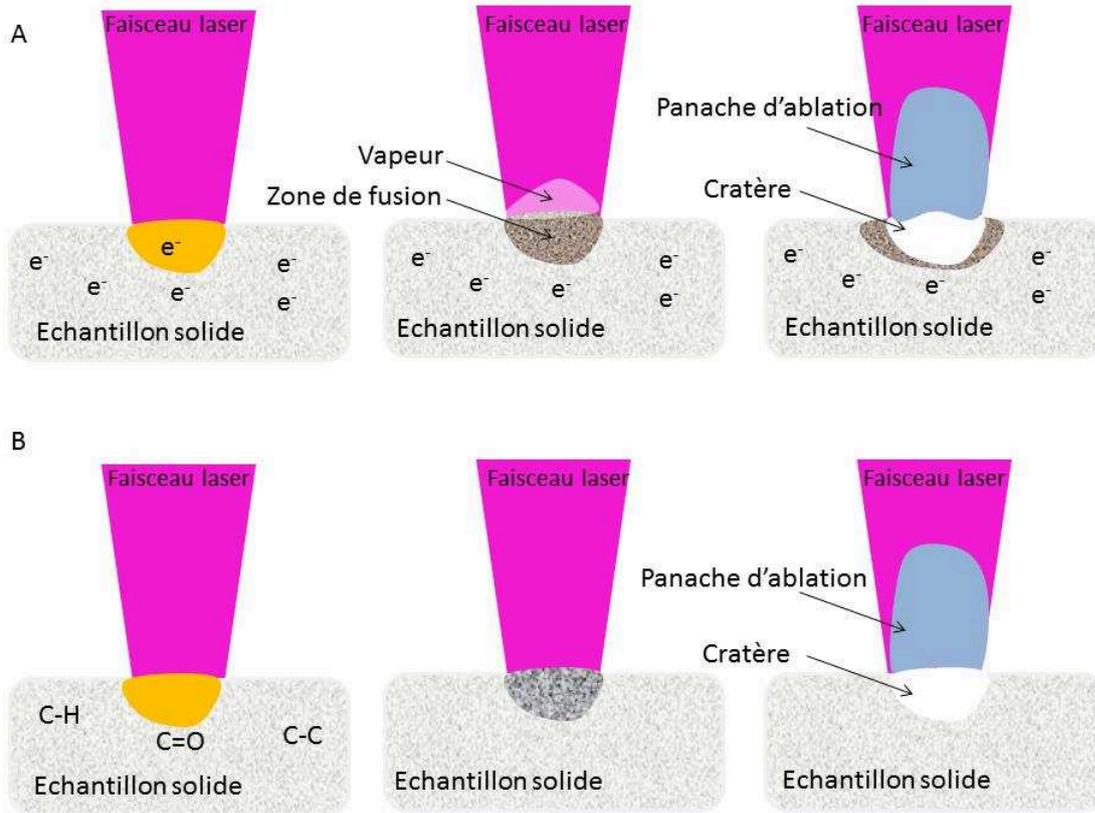


Figure 12: Schématisation des processus d'ablation A) photothermique et B) photochimique en régime nanoseconde sur un échantillon solide (Lyon et al. 2016).

Dans ce cas de figure, les mécanismes de transfert de charges qui ont lieu au sein de la panache d'ablation peuvent être considérés comme faisant partie intégrante du processus de désorption (Reilly et al. 2000, Zhou et al. 2006). On utilise alors le terme de désorption-ionisation assistées par Laser.

II-3-b- Grandeurs énergétiques du laser

Sachant que le faisceau laser est unidirectionnel et que la lumière produite est monochromatique, il est possible de définir les grandeurs énergétiques du laser.

Selon la relation de Planck-Einstein, l'énergie des photons (E_{photon} , exprimé en J) émise par un laser est inversement proportionnelle à la longueur d'onde et peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Équation 4}$$

Où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$), c la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et λ (m) la longueur d'onde du laser.

Le flux énergétique ou la puissance est l'énergie apportée par le faisceau laser par unité de temps. Il peut s'écrire comme suit :

$$P = E_{\text{photon}} \cdot \frac{n}{\Delta t} \quad \text{Équation 5}$$

Où n est le nombre de photons émis à chaque impulsion laser qui est directement lié à la puissance du laser et à la durée de l'impulsion. Δt (s) est la durée de l'impulsion et P (W ou $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$) la puissance du laser également appelée puissance de crête.

On peut également définir l'énergie totale (E_t , exprimé en J) d'une impulsion l'aide de l'Équation 6,

$$E_t = E_{\text{photon}} \cdot n \quad \text{Équation 6}$$

Mais aussi la densité de puissance qui correspond à la puissance du laser délivrée par unité de surface ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) augmente avec la focalisation du laser.

II-3-c- Composition chimique et énergie d'ionisation.

Dans le cas de la LDI, il a été montré que l'efficacité d'ionisation est fortement dépendante de la longueur d'onde des photons incidents (Thomson et al. 1997), de la durée de l'impulsion (Thomson and Murphy 1993) et de la composition chimique (Thomson et al. 1997) (Thomson and Murphy 1993).

Dans leurs études menées depuis 1993, Thomson et al ont montré que pour une même longueur d'onde incidente, le seuil énergétique de formation des ions est largement dépendant de la nature de la molécule considérée (Cf. Tableau 2).

Partie A : Contexte scientifique.

Tableau 2: Seuil énergétique d'ionisation de quelques molécules (MW. cm⁻²) (Thomson et al. 1997)

Type de particule (250 nm)	Le seuil de formation d'ions (MW. cm ⁻²) $\lambda = 193$ nm	
	Ionisation positive	Ionisation négative
Acide benzoïque	10	18
KI	7,2	9,9
NaCl	86	136
(NH ₄ NO ₃) ₂ SO ₄	23	57

Pour comprendre l'influence de la composition chimique dans ce contexte, il faut prendre en considération l'énergie d'ionisation (EI) des atomes ou l'énergie de dissociation (ED) des liaisons atomiques.

L'énergie d'ionisation (EI) correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un atome ou une molécule à l'état gazeux pour lui arracher un électron. Par contre, l'énergie de dissociation (EI) est l'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique entre deux atomes. Cette énergie est dépendante de la force de la liaison, c'est-à-dire de son enthalpie, qui est directement liée à la longueur des liaisons sachant que plus celles-ci sont longues plus l'énergie de dissociation est faible. Ainsi, la force d'une liaison peut être déterminée en utilisant le rayon métallique, ionique ou covalent de chaque atome partenaire de la liaison (Tableau 3).

Tableau 3: Valeurs des énergies de dissociation de quelques liaisons et énergie d'ionisation de quelques atomes.

Liaison	Energie de dissociation (ev)	Atome	Energie d'ionisation (ev)
C-H	4,25	Mg	7,65
C-C	3,60 – 3,69	Pb	7,42
O-H	4,77	Fe	7,9
O=O	5,15	Ca	6,11

Les EI et ED sont parfois supérieurs à l'énergie d'un seul photon mais l'ionisation peut se produire par l'action quasi-simultanée de plusieurs photons. On parle alors d'absorption multi-photonique lorsqu'un atome absorbe successivement plusieurs photons sans que celui-ci n'ait le temps de se relaxer. Pour que ce phénomène puisse se produire, une forte densité photonique est nécessaire (Morgan et al. 1975).

II-4-d- Vaporisation et ionisation découplé.

Une pré-vaporisation douce des particules permet d'abord le passage à l'état gazeux des molécules d'intérêt puis une deuxième étape ionise ces molécules gazeuses. Ce découplage des deux étapes, permet de réduire les interactions entre les ions et les molécules, ce qui permet en retour de réduire le phénomène de transfert de charges qui conduit à des fragmentations parasites. Ce mode de fonctionnement découplé des étapes de vaporisation et d'ionisation est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit d'effectuer une spéciation chimique de la particule car il fragmente moins les molécules organiques, comme il permet aussi de réduire la densité de puissance et ainsi produire que des molécules neutres.

Pour la mise en œuvre de ce découplage, deux modes opératoires de volatilisation sont classiquement mis en œuvre sur les analyseurs commerciaux : la volatilisation par chauffage à l'aide d'un laser infra-rouge (IR) et la vaporisation thermique ou « thermodésorption » par laquelle la volatilisation des particules est obtenue après qu'elles se soient impactées sur une plaque chauffée.

Ce dernier mode opératoire n'est pas compatible avec une analyse mono-particulaire car il est impossible d'impacter individuellement les particules sur la plaque chauffée. De plus, elle ne permet pas la volatilisation des espèces réfractaires. En raison de ces limitations, le principe de fonctionnement de la vaporisation thermique ne sera pas développé ici.

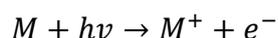
Avec la vaporisation laser, le chauffage s'effectue à l'échelle du faisceau laser ce qui est compatible avec les analyses mono-particulaires. Par ailleurs, la désorption est obtenue par un chauffage ponctuel de la particule qui provoque des ondes de choc de pression et permet la volatilisation des composés réfractaires (Paltauf and Dyer 2003; Zhigilei et al. 2003). Toutefois, la ponctualité du chauffage ne permet pas d'obtenir une vaporisation homogène de la particule (Nash et al. 2005).

Au niveau de l'ionisation, de très nombreuses méthodes ont été proposées pour la spectrométrie de masse. Seules celles qui sont les plus compatibles avec la volatilisation induite par laser seront rapidement décrites ici.

L'attachement électronique (EA) consiste à chauffer une plaque métallique à l'aide d'un faisceau laser UV ce qui provoque la libération d'électrons à faible énergie (<1 eV). Cette technique est utilisée uniquement pour l'ionisation des espèces accepteuses d'électrons comme les molécules organiques (LaFranchi et al. 2004).

Le rayonnement synchrotron consiste à ioniser par un rayonnement électromagnétique (faisceau de photons) émis par des électrons se déplaçant dans un champ magnétique. Étant donné qu'il est possible d'ajuster l'énergie des photons, cette méthode est bien adaptée pour les composés organiques puisque c'est possible de limiter leur fragmentation. Alors vue l'intérêt de régler l'énergie des photons selon le type de molécule à ioniser, cette technique se limite à des expériences de laboratoire (Bleakney 1929).

La photoionisation est la plus adaptée comme post vaporisation au sein de la technique laser two steps desorption/ionisation (L2DI). La méthode consiste à ioniser par impulsion laser. Des lampes à excimer émettant dans le Vaccum Ultra Violet (VUV) sont très utilisées vue leur courte longueur d'onde, l'énergie des photons peut dépasser le seuil d'ionisation d'une molécule organique, on appelle ce processus « single photon ionisation » SPI (Northway et al. 2007; Van Bramer and Johnston 1992). Donc c'est une ionisation avec un seul photon (dépend également de la longueur d'onde) ce qui limite la fragmentation selon l'équation suivante :



II-4- la spectrométrie de masse

Après détection et volatilisation de la particule et ionisation des gaz résultants, les ions générés sont analysés par un analyseur de masse.

Le choix de l'analyseur doit être établi en fonction des résultats attendus en tenant compte notamment de la masse molaire des molécules étudiées et de la résolution en masse souhaitée. Cette résolution (R) est définie comme étant la capacité à distinguer deux ions de masses voisines. Elle peut s'écrire :

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad \text{Équation 7}$$

où m est la masse de l'ion et Δm la largeur à mi-hauteur du pic de masse associé.

Les principaux analyseurs utilisés pour les spectromètres de masse aérosols sont les quadripôles, les trappes ioniques et les analyseurs à temps de vol (ToF).

II-4-a- Les analyseurs quadripolaires

Le principe de fonctionnement a été décrit en 1953 par Paul et Steinwedel et appliqué à la spectrométrie de masse cinq ans plus tard (Paul et Steinwedel 1953). L'analyseur quadripolaire est formé de quatre électrodes de sections hyperboliques ou cylindriques (Cf.

Figure 13). Les électrodes opposées et distantes de $2r_0$ sont reliées entre elles et soumises au même potentiel. Les électrodes adjacentes sont portées à des potentiels de même valeurs mais de signes opposés de sorte que l'écart de potentiel soit égal à Φ_0 .

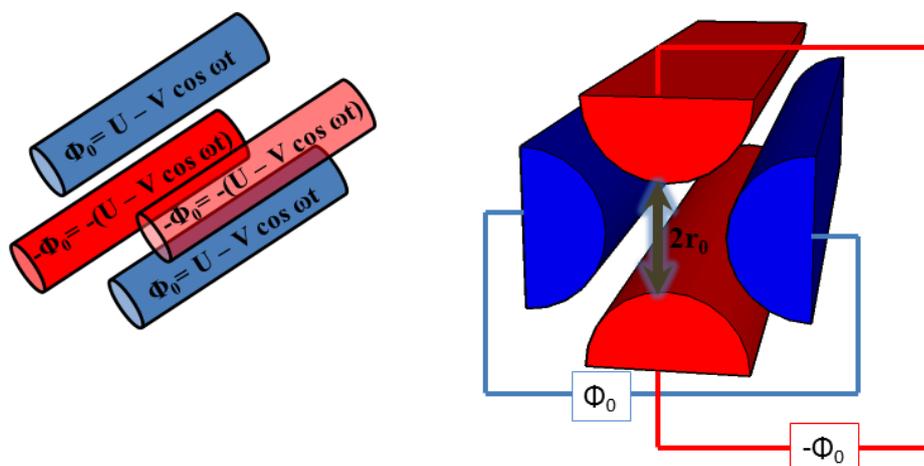


Figure 13: Schéma du principe d'un analyseur quadripolaire.

Les potentiels sont composés de la somme d'une tension continue (U) et d'une tension alternative (V) de haute fréquence ω ($\omega=2\pi f$) tel que :

$$\Phi_0 = U - V \cos \omega t \quad \text{Équation 8}$$

En appliquant ce champ électrique entre chaque paire d'électrodes, un champ électrostatique quadripolaire est créé. En entrant dans le quadripôle, les ions conservent leur vitesse longitudinale et sont guidés par le quadripôle dans la direction voulue. Pour une valeur du rapport U/V , seuls les ions de valeur m/z définie auront une trajectoire stable et traverseront le quadripôle sans être désactivés par contact avec l'un des pôles. Ils arriveront alors jusqu'au détecteur et y seront détectés. Les quadripôles ont de nombreuses qualités telles que la robustesse des dispositifs de contrôle des tensions (U et V), la faiblesse des tensions utilisées (de l'ordre de 200 V). Ces diverses propriétés en font des analyseurs de choix pour le développement d'analyseurs en ligne sur le terrain.

Mais les quadripôles ont également des limitations, dont la principale est leur résolution unitaire en masse qui, même si elle peut être améliorée en augmentant la longueur des barres (Hoffmann et al. 2002) reste trop faible pour identifier les ions à partir de leur masse.

II-4-b- La trappe ionique

La trappe ionique, également nommée "piège à ion" en raison de la proximité de son mode de fonctionnement avec celui du quadripôle, a été inventé par Paul et Steinweled (Paul et Steinweled, 1953), avant d'être commercialisée une vingtaine d'année plus tard par la

société Finnigan. Sur les trappes ioniques, les quatre électrodes des quadripôles sont remplacées par une électrode annulaire recouverte de part et d'autre par une électrode hyperbolique nommée calotte (Figure 14).

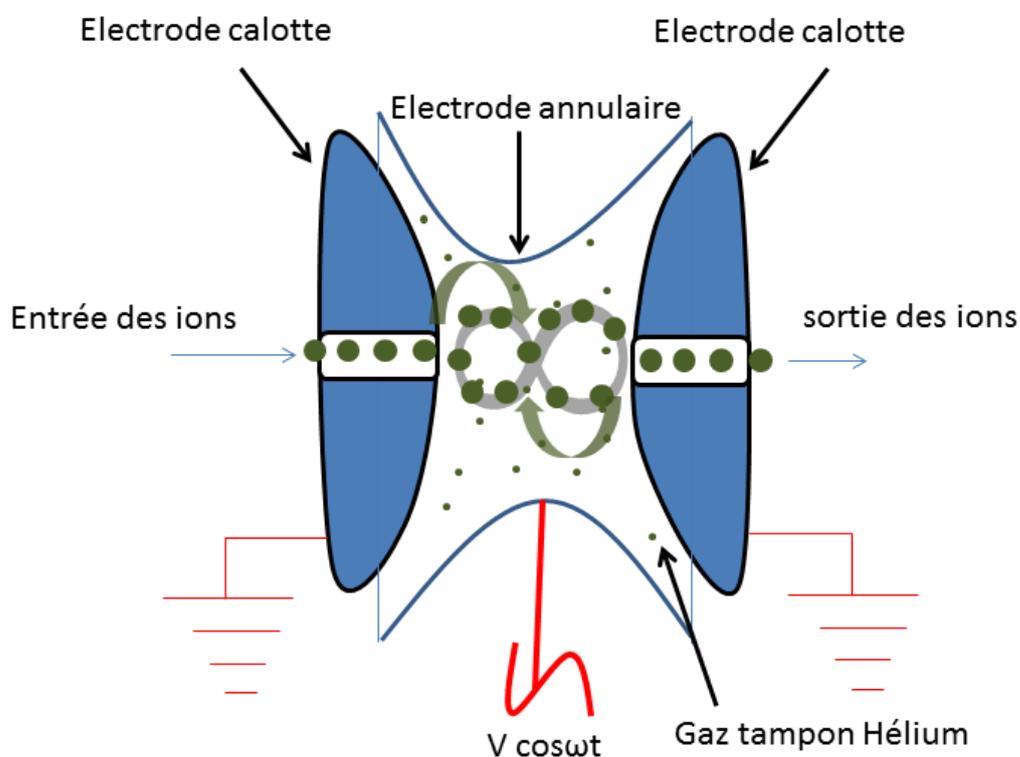


Figure 14: Schéma de principe de la trappe ionique ou piège à ion quadripolaire.

L'entrée et la sortie des ions se font au travers d'un orifice percé dans les électrodes calotte. En appliquant aux électrodes calotte un potentiel $+\Phi_0$ et un potentiel $-\Phi_0$ à l'électrode annulaire, un champ quadripolaire se crée. Un potentiel de radiofréquence constant mais d'amplitude variable est appliqué sur l'électrode annulaire afin de piéger les ions. Les trajectoires stables des ions au sein du champ quadripolaire résultant sont tridimensionnelles et forment une sorte de huit dans l'espace. En augmentant d'une façon progressive l'amplitude de la radiofréquence, les ions sont déstabilisés de façon successive et expulsés de la trappe.

La résolution de la trappe ionique est légèrement supérieure à celle de l'analyseur quadripolaire, mais le temps de balayage est le même. Sa principale limitation, concerne la distorsion des spectres de masse obtenus dès lors que les concentrations d'ions accumulées dans le piège deviennent élevées. Malgré cela, plusieurs auteurs ont utilisé les trappes à ions sur des spectromètres de masse pour aérosols (Lazar et al. 1999; Reilly et al. 1997; Yang et al. 1996).

II-4-c- Les analyseurs à temps de vol

Le principe de l'analyseur à temps de vol consiste à mesurer le temps que met un ion accéléré dans un champ électrique, pour parcourir une distance fixe et arriver au détecteur. Cet analyseur est constitué de plaques d'extraction d'une zone d'accélération des ions et d'un tube de vol libre (Guilhaus et al. 1997) (Cf. Figure 15). Une tension accélératrice est appliquée entre les plaques d'extraction et d'accélération afin de donner à tous les ions de même charge la même énergie potentielle quel que soit leur masse. La valeur de cette énergie potentielle (E_p) peut être déterminée avec l'équation suivante :

$$E_p = qU \quad \text{Équation 9}$$

où q est la charge de l'ion considéré et U la différence de potentiel électrique entre les plaques accélératrices. En quittant la zone d'accélération et en pénétrant dans le tube de vol libre de tout champ, l'énergie potentielle des ions se transforme en énergie cinétique (E_{cin}) et on peut alors écrire :

$$E_p = E_{cin} = qU = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Équation 10}$$

où m (kg) et v sont respectivement la masse et la vitesse de l'ion. Tous les ions ont la même énergie cinétique, de sorte que deux ions de masses différentes auront des vitesses différentes. Les ions parcourront la distance d du tube de vol libre en un temps t qui ne dépendra que de leur rapport m/z . Sachant que la vitesse d'un ion peut être exprimée d'après l'Équation 10 ci-dessus, elle correspond également au rapport entre le temps de vol (t) pour parcourir la distance d , alors on peut écrire que :

$$t^2 = \frac{m}{z} \times \left(\frac{d^2}{2eU} \right) \quad \text{Équation 11}$$

Le temps de vol d'un ion ne dépend que de son rapport m/z puisque tous les autres termes sont constants. Ainsi, les ions de faible rapport m/z posséderont les vitesses les plus élevées et auront les temps de vol les plus courts. Pour chaque groupe d'ions de même rapport m/z , un signal sera enregistré au niveau du détecteur sous la forme d'une intensité de courant en fonction du temps.

Le signe de la tension appliquée à la plaque d'extraction détermine la polarité des ions analysés. Pour analyser les cations et les anions simultanément, il faut coupler deux tubes de vols orientés dans des directions opposées, et ainsi chaque tube permettra l'analyse des ions d'une polarité donnée. Cette configuration est nommée Bi-polar ToF-MS.

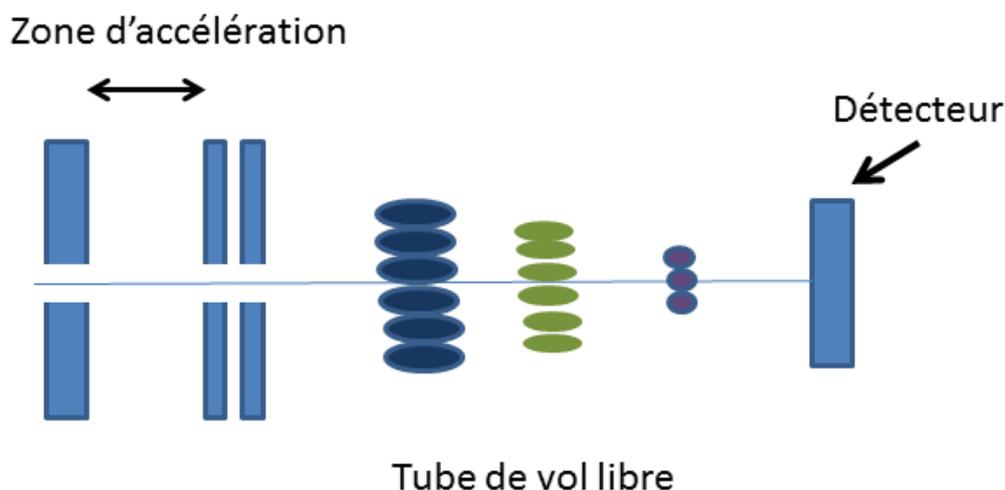


Figure 15: Schéma d'un analyseur à temps de vol linéaire.

Compte tenu de la simplicité du principe de fonctionnement des temps de vol, ce type d'analyseur est d'une grande robustesse. Il permet de détecter tous les ions formés (même ceux de faible masse), et l'absence de balayage en masse permet d'obtenir un spectre en quelques dizaines de microsecondes avec une résolution très supérieure à l'unité. De plus, l'analyseur à temps de vol possède une transmission ionique proche de 100% qui garantit une sensibilité élevée. Ces avantages font du ToF-MS l'analyseur le plus utilisé sur les spectromètres de masse pour aérosol. C'est particulièrement le cas sur les analyseurs mono-particulaires pour lesquels la vitesse de mesure et la sensibilité sont des facteurs essentiels au regard des faibles masses à détecter.

La résolution d'un ToF-MS linéaire est de l'ordre de $R= 300-400$ (définie par l'Équation 7), mais elle diminue pour les masses élevées. Pour l'améliorer, il est possible d'utiliser un réflectron (Mamyryn et al. 1973) qui est un miroir électrostatique imposant un champ électrique de direction opposée à celle du champ accélérateur initial, et donc aux mouvements des ions (Cf. Figure 16). Ces derniers voient ainsi leur trajectoire modifiée : ils pénètrent dans le réflectron et en ressortent avec une vitesse longitudinale de sens opposé à leur vitesse initiale. L'effet du réflectron sur la résolution est double :

- 1) le réflectron permet d'allonger la distance de vol sans pour autant augmenter la taille de l'analyseur. Les temps de vol étant plus long, les différences entre les ions de m/z différents sont plus prononcées.
- 2) Deux ions identiques peuvent avoir de légères différences d'énergie cinétique par exemple parce qu'ils n'occupaient pas des positions similaires dans la zone d'accélération lors du déclenchement de l'impulsion électrique d'accélération. Les

ions possédant le plus d'énergie sont les plus rapides et arrivent les premiers au niveau du réflectron. Ils vont y pénétrer plus profondément (trajet rouge Figure 16) que les ions à énergies faibles (trajet bleu sur la Figure 16). L'augmentation de la distance de vol des ions à forte énergie compense leur excès de vitesse. De cette façon, les ions de même m/z sont focalisés ce qui augmente la résolution du ToF-MS.

- 3) Les ions peuvent aussi être formés au même endroit et néanmoins possèdent une E_{cin} différente.

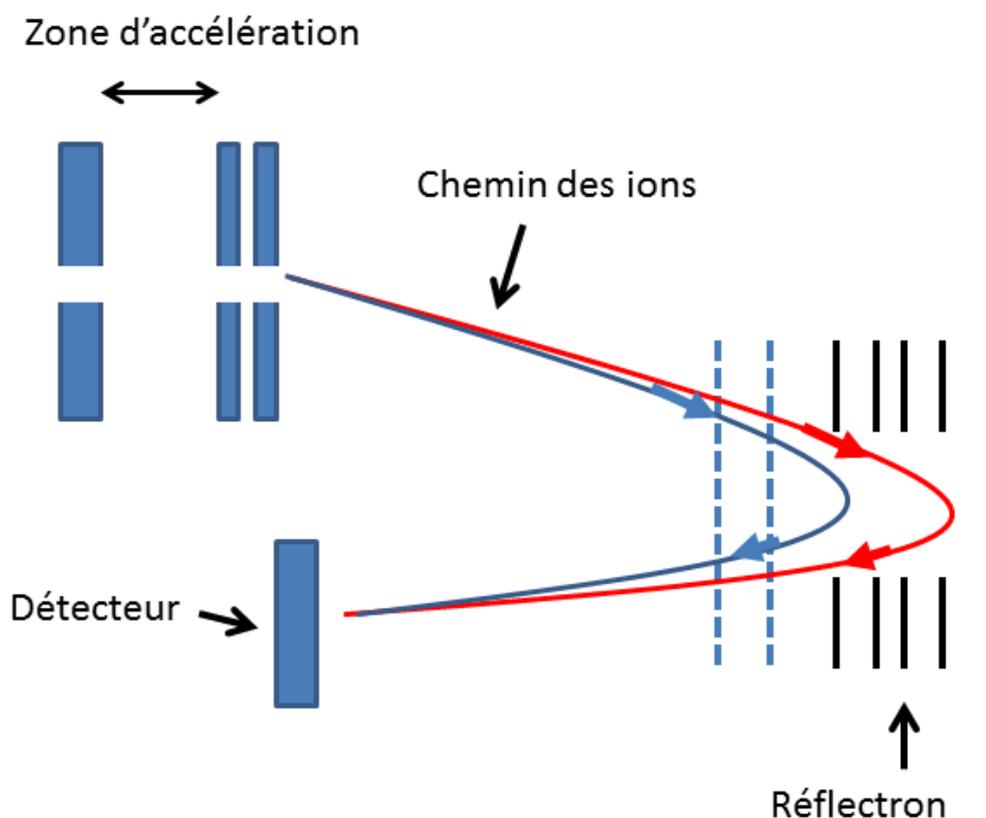


Figure 16: Analyseur a temps de vol, mode réflectrons

II-5- Les Spectromètres de masse aérosol

Différents types de spectromètres de masse pour aérosol ont été développés et commercialisés. En fonction des attendus des analyses, ils ont été assemblés en choisissant pour chaque compartiment du spectromètre (introduction, détection et volatilisation des particules, ionisation et analyse en masse des espèces chimique) la technologie la plus adaptée. Certains de ces spectromètres de masse ont été pensés pour permettre une analyse mono-particulaire (Cf Tableau 4). Ils ont en commun l'utilisation d'un laser d'ionisation.

Tableau 4: Les spectromètres de masse pour aérosol dédié à l'analyse mono-particulaire.

Nom de l'instrument	Longueur d'onde du laser d'ionisation (nm)	Références
RSMS (Rapid Single-Particle Mass Spectrometer)	248	(Neubauer et al. 1995)
The Particle Blaster	308	(Reents et al. 1995)
The Particle Blaster	248	(Murphy and Thomson 1995)
PALMS (Particle Analysis by Laser Mass Spectrometer)	248 ; 193 ; 157	(Middlebrook et al. 1997)
SPLAT-MS (Single Particle Laser Ablation Time of flight Mass Spectrometer)	193	(Zelenyuk and Imre 2005)
ATOFMS (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer)	266	(Gard et al. 1997)
SPLAM (Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometer)	248	(Gaie-Levrel et al. 2012) (Gaie-Levrel 2009)

Dans le cadre de cette thèse, un nouvel instrument pour l'analyse mono-particulaire a été testé et validé pour l'analyse des nanoparticules manufacturées présentes dans l'atmosphère.

Partie B : Caractérisation du LAAP-ToF-MS

I-Description du LAAP-ToF-MS

Le LAAP-ToF-MS (Laser Ablation Aerosol Particle - Time of Flight - Mass Spectrometer) est un analyseur de particules atmosphériques. Il a été développé et acquis dans le cadre du projet Equipex NANO-ID. Le schéma de fonctionnement de l'instrument est représenté dans la Figure 17.

Cet instrument permet une mesure individuelle de la composition chimique des particules (single particle measurement). Comme décrit dans le chapitre précédent (Partie A-II), il comporte quatre parties principales (Cf. Figure 17) :

1. un dispositif d'introduction qui permet l'aspiration en continue des particules atmosphériques dans le LAAP-ToF-MS,
2. un système de détection et de détermination de la taille des particules,
3. un système d'ionisation,
4. un spectromètre de masse.

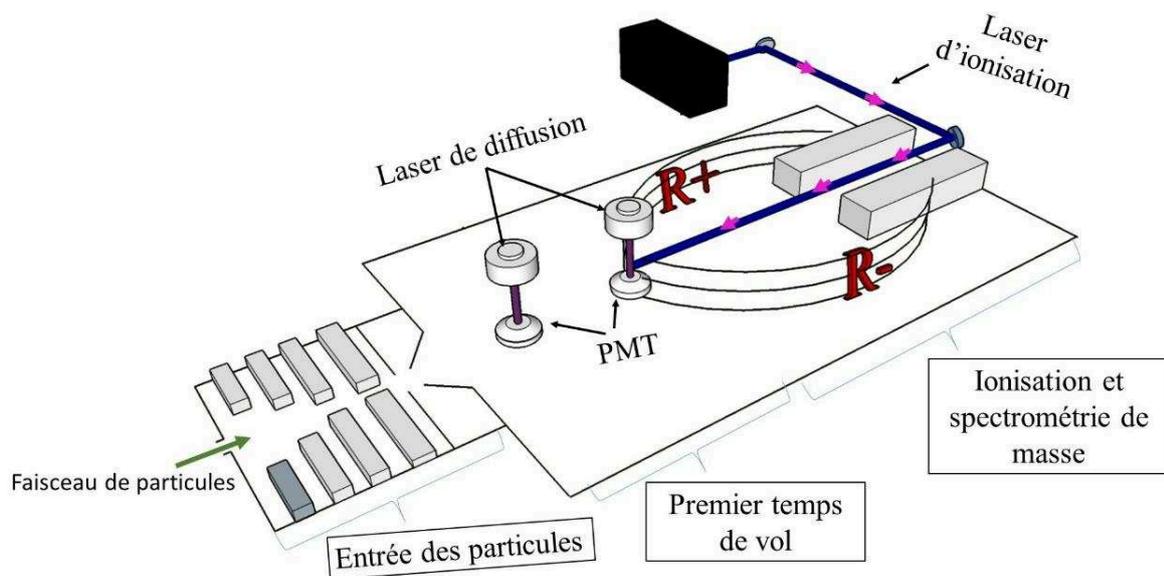


Figure 17: schéma expérimental du LAAP-ToF-MS

I-1- Entrée des particules

Les particules entrent dans l'instrument grâce à un orifice critique de 100 μm avec un débit de 0,1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Elles passent dans des lentilles de focalisation ce qui permet de transformer le nuage des aérosols en un faisceau d'aérosols. Les caractéristiques physiques des lentilles aérodynamiques utilisées dans le LAAP-TOF sont la propriété intellectuelle d'AeroMegt

GmbH et ne sont donc pas disponibles. Au cours de ce travail, j'ai utilisé deux jeux de lentilles aérodynamiques. Le premier jeu de lentilles était initialement installé sur l'instrument, il permettait de focaliser les particules de diamètre compris entre 80 nm et 700 nm. Cette gamme de taille était en cohérence avec les capacités du LAAP-ToF à détecter les particules. Afin de détecter des particules de taille inférieure à 100 nm nous avons équipé le LAAP-ToF d'un dispositif de grossissement des nanoparticules qui conduit à la formation de particules de diamètre supérieur à 1 μm . Afin d'optimiser la transmission de ces grosses particules, les lentilles ont été remplacées par des lentilles PM2.5, permettant de focaliser les particules ayant des diamètres compris entre 80 nm et 2500 nm.

I-2- Premier temps de vol

Après focalisation, le faisceau de particules pénètre dans la zone de détection optique du LAAP-ToF-MS qui permet de détecter la présence d'une particule, mais aussi d'en déterminer la taille. Ce travail s'effectue avec deux lasers ayant une longueur d'onde de 403 nm d'une puissance réglable entre 400 et 450 mW et de 2 tubes photomultiplicateurs (PMT) possédant chacun 3 fibres optiques.

Comme expliqué dans la partie A II-2, le principe de détection est basé sur la théorie de Mie qui décrit la diffusion de la lumière suite à une interaction entre un faisceau lumineux et une particule. La longueur d'onde des diodes laser utilisées est favorable à une détection des particules ayant des diamètres de l'ordre de 400 nm et une limite basse de 150 nm.

Avec ce dispositif de détection des particules, trois modes de travail sont possibles :

- Le mode "déclenchement automatique" (Auto-trigger) : Il ne fait intervenir aucune détection optique et ne permet donc pas de déterminer le diamètre des particules. Le laser d'ionisation (décrit dans la partie B I-3) se déclenche alors à une fréquence prédéfinie qui est réglable entre 1 et 100 Hz. Ce mode de travail permet de s'affranchir du système optique de détection des particules qui sont alors ionisées avec la même probabilité quel que soit leur taille. Toutefois, le déclenchement aléatoire du laser d'ionisation fait que les rendements d'ionisation soient très faibles dues au très faible pourcentage de coïncidence entre le déclenchement du laser et le passage de la particule (de l'ordre d'une à deux particules ionisées pour 10 000 déclenchements du laser). Cette faible efficacité de détection associée à l'absence d'information sur la taille des particules fait que ce mode soit très peu utilisé.

- Le mode "second laser seulement" (second laser only) : Dans cette configuration, seule la seconde diode laser (la plus éloignée des lentilles de focalisation) est active. La détection d'une particule par cette diode déclenche le tir du laser d'ionisation avec un délai de 4 μ s. Cet asservissement de l'ionisation permet d'améliorer les pourcentages de coïncidence qui sont de l'ordre de 9 particules ionisées pour 10 particules détectées par la diode. Mais ce mode aussi ne donne pas accès à des informations sur la taille des particules.
- le mode "deux laser" (Both Laser) : Lorsque les deux diodes laser sont actives, le diamètre aérodynamique est déterminé par le temps de vol (nommé P-ToF) de la particule entre les deux diodes. De plus, le passage de la particule devant la seconde diode déclenche le tir du laser d'ionisation comme décrit ci-dessus pour le mode "second laser seulement". Dans cette configuration, on associe des informations sur la physique de la particule et une optimisation de la coïncidence entre la présence d'une particule et le tir d'ionisation. Toutefois, les particules dont la trajectoire est légèrement divergente peuvent être détectées par une seule diode. Le rendement de détection optique des particules sera donc plus faible qu'en mode "second laser seulement" (puisque la particule devrait être détectée obligatoirement par les deux diodes).

Les avantages et inconvénients de chacun de ces modes sont résumés dans la Tableau 5.

L'efficacité de détection d'un mode peut être définie par deux grandeurs :

L'efficacité de détection des diodes (E%) qui correspond au pourcentage de particules détectées par une ou deux diodes (selon le mode) par rapport au nombre de particules à l'entrée de l'instrument

L'efficacité d'ionisation (HR%) qui correspond au nombre de particules ionisées par rapport au nombre de particules détectées.

Alors l'efficacité de détection (D%) (Équation 12) correspond au nombre de particules ionisées par rapport au nombre de particule à l'entrée de l'instrument.

Équation 12

$$D\% = E\% \cdot HR\%$$

Tableau 5: avantage et désavantage de chacun des modes de fonctionnement du LAAP-ToF-MS

	Avantages	Inconvénients
Déclenchement automatique	Analyse de toutes les particules sans distinction de taille	Très faible efficacité de détection (D%) Absence d'information sur la taille des particules
Second laser seulement	Meilleure efficacité de détection des diodes (E%), Bonne efficacité d'ionisation (HR%).	Détection des particules > 150 nm, Absence d'information sur la taille des particules
Deux lasers	Détermination de la taille aérodynamique des particules, Bonne efficacité d'ionisation (HR%).	Détection des particules > 150 nm, Efficacité de détection des diodes inférieur à celui du mode "second laser seulement"

I-3- laser d'ionisation et spectrométrie de masse.

Un laser excimère aussi nommé exciplexe est un laser produisant de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet (UV). Il est souvent utilisé en chirurgie oculaire et en photolithographie dans l'industrie des semi-conducteurs. Les termes "excimère" et "exciplexe" viennent respectivement de la contraction de « excited dimer » et « excited complexe ». Le laser contient un gaz rare (argon, krypton ou xénon) parfois additionné d'un halogène (fluor, chlore ou brome) en mélange dans un gaz inerte tel que l'hélium. Sous l'action d'une stimulation électrique, le gaz rare et l'halogène se combine pour former un complexe (ou dimère) qui n'est stable qu'à l'état excité. Son retour à l'état fondamental s'accompagne d'une intense impulsion lumineuse de quelques nanosecondes dans l'ultraviolet.

Le laser excimère du LAAP-ToF-MS (modèle EX5 GAM), travail avec un mélange d'Argon (3,1%) et de fluor (0,13%) dilués dans du néon pour produire une lumière à une longueur d'onde de 193 nm. L'énergie délivrée à chaque impulsion par ce laser n'est pas constante, donc on parle d'une énergie maximale de 10 mJ et d'une énergie moyenne par pulse en pratique de 4 mJ.

Sachant que la durée de l'émission lumineuse du laser (Δt) est de 10 ns d'après l'équation 2, on peut déterminer la puissance (en W) qui est de 1000 kW pour une énergie maximale. Dans nos études, on a utilisé un voltage constant de 15 kV.

La taille du faisceau à la sortie du laser est de 18 mm². Par contre, la surface d'intérêt ou la surface irradiée est de 0,48 mm². D'où la densité de puissance (maximale) sera de l'ordre de 2.10⁸ W.cm⁻² après focalisation (Partie A-II-3-b).

Suite à l'ablation et l'ionisation, les ions générés sont analysés par un spectromètre de masse. Dans notre cas, le spectromètre de masse utilisé est un temps de vol bipolaire, ce qui permet l'analyse des ions positifs et négatifs. La résolution du spectromètre est de $m/\Delta m = 600$ fwhm.

II- Les performances du LAAP-ToF-MS

II-1- Introduction

Dans ce chapitre, les performances du LAAP-ToF-MS sont étudiées grâce à des mesures en laboratoire sur des aérosols modèles et sont ensuite confirmées par des mesures de particules atmosphériques réelles. .

Les résultats de cette étude sont présentés ci-après dans un article publié dans la revue « Atmospheric Measurement Techniques » AMT en 2016 : Gemayel, R., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Hayeck, N., Van Elteren, J. T., Wortham, H., and Gligorovski, S.: The performance and the characterization of laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometry (LAAP-ToF-MS), Atmos. Meas. Tech., 9, 1947-1959, doi:10.5194/amt-9-1947-2016, 2016.

II-2- Présentation des instruments complémentaires

Dans le but d'étudier les effets des caractéristiques des aérosols sur les performances du LAAP-ToF-MS, des montages ont été réalisés et d'autres instruments que le LAAP-ToF-MS ont servi pour la génération, la dilution et la caractérisation des particules.

II-2-a- Génération des particules

Afin de réaliser les études en laboratoire, les particules sont générées en continue avec un atomiseur (modèle 3076, TSI). Le schéma de principe de cet équipement est représenté dans la Figure 18.

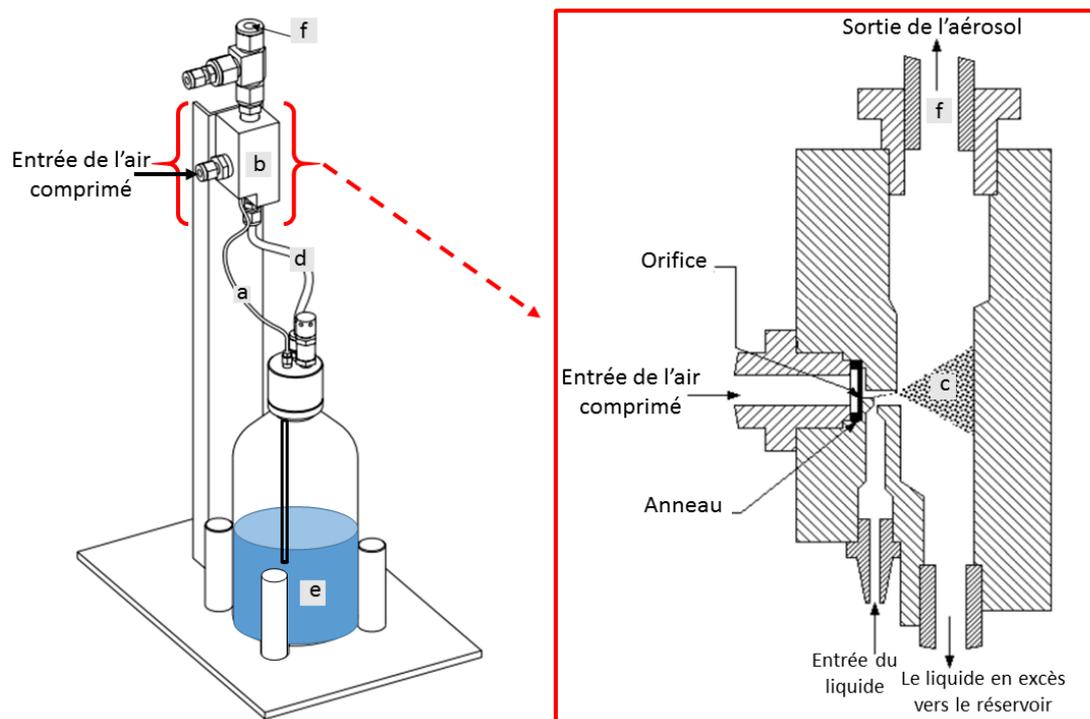


Figure 18: Atomiseur à sortie constante, modèle 3076.

De l'air comprimé préalablement filtré et séché pénètre dans l'atomiseur et se détend en passant au travers d'un orifice critique pour former un flux de gaz passant à une vitesse élevée devant l'extrémité d'un capillaire. Une dépression est ainsi créée dans le capillaire (a) qui aspire la solution (e) dans laquelle il est plongé. La goutte qui se forme en sortie du capillaire est pulvérisée par le flux d'air en un fin brouillard (c). Les plus grosses gouttelettes sont éliminées par sédimentation et par impaction sur la paroi opposée au jet. Le liquide en excès s'écoule par une tubulure (d) jusqu'au flacon contenant la solution (e). Les fines gouttelettes sont aspirées vers la sortie de l'atomiseur (f) placée vers le haut de celui-ci afin d'éviter les gouttelettes qui sédimentent.

Après passage dans l'atomiseur, le flux gazeux contenant les gouttelettes passe par un tube asséchant contenant en son centre du gel de silice (Figure 19 et Figure 20). Il permet d'assécher l'air et par voie de conséquence d'évaporer l'eau des gouttelettes. En sortie du tube asséchant, toute l'eau s'est évaporée et on obtient des particules sèches polydispersées (une dispersion gaussienne pour une gamme de taille ayant des bornes maximales comprises entre 10 nm et 2500 nm la dispersion est dépendante de la nature chimique des particules) constituées par les espèces non volatiles qui étaient initialement présentes dans l'eau sous forme dissoute ou de suspension.

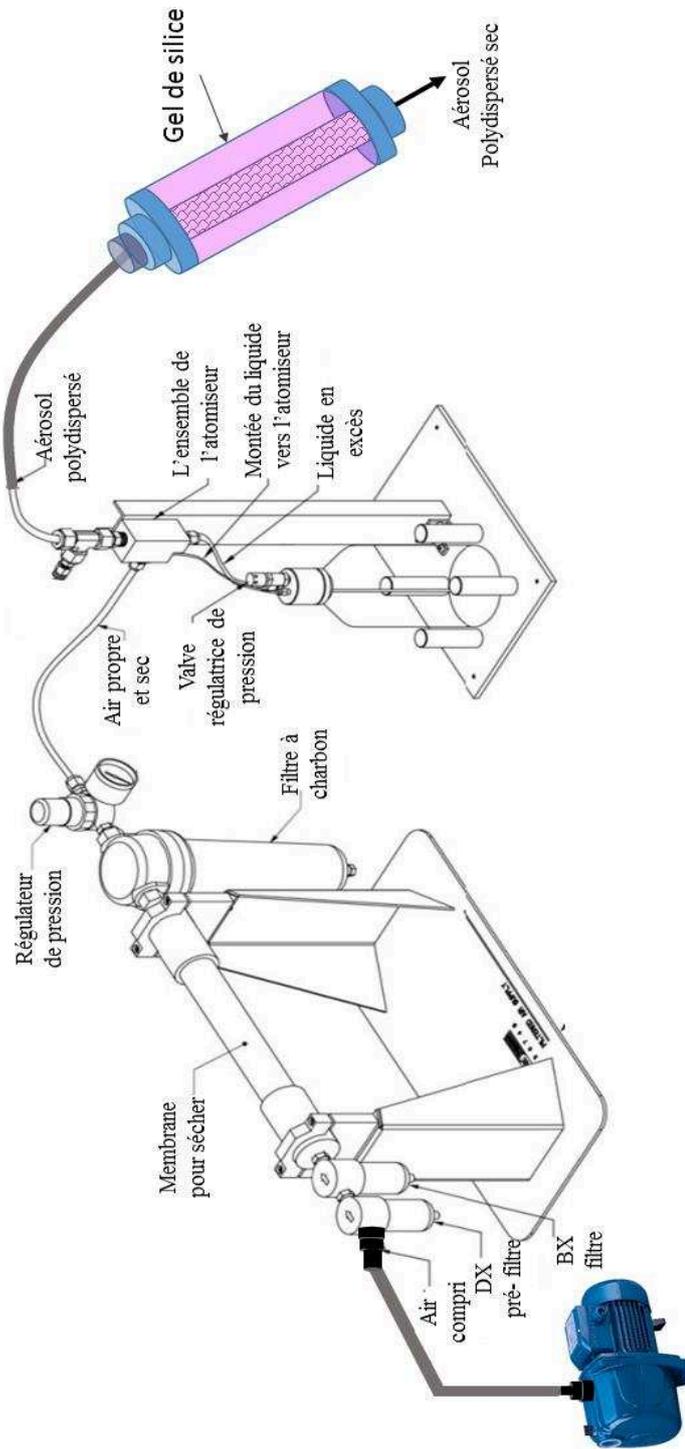


Figure 19: Le système complet pour la génération des particules

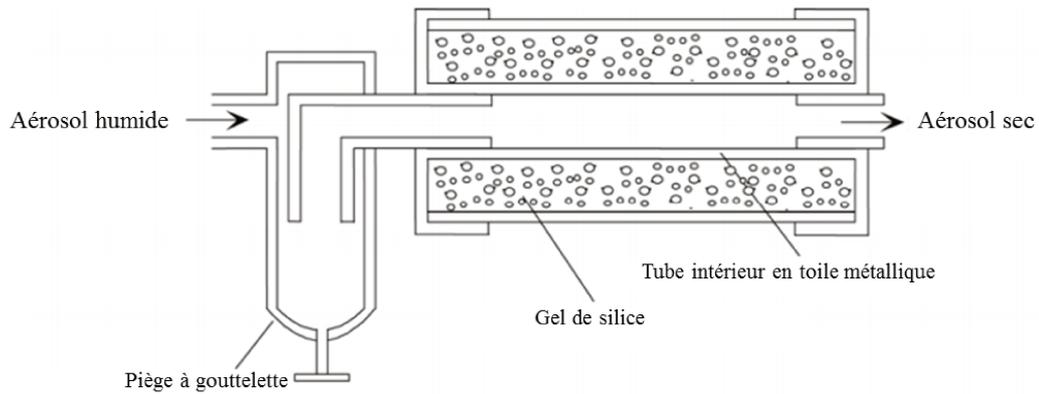


Figure 20: Asséchant par diffusion en gel de silice.

II-2-b- Régulateur de concentration

La concentration en particules en sortie du générateur de particules est fortement dépendante de la nature et de la concentration des espèces non volatiles présentes dans l'eau nébulisée mais peut atteindre des concentrations supérieures à $1000 \text{ particules.cm}^{-3}$. Dans la mesure où la concentration en particules a un effet sur la détection, il est souhaitable au de travailler avec des concentrations réalistes proches des concentrations réelles Pour atteindre la concentration de travail, nous avons utilisé le système de dilution présenté sur la Figure 21.

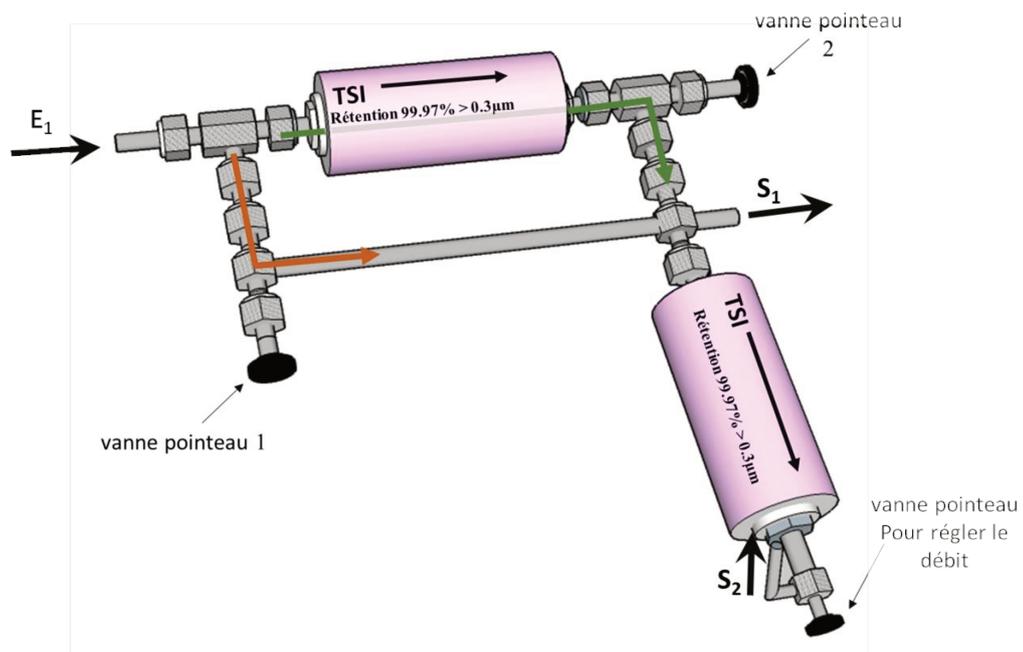


Figure 21: Contrôleur de concentration des particules.

Le flux de particules (E_1) sortant du système de génération et entrant dans régulateur de concentration est divisé en deux flux de débits réglables. Par la première voie (en orange sur la Figure 21), la concentration en particules est inchangée et correspond à la concentration en sortie de générateur. Par la seconde voie (en vert sur la Figure 21), les particules sont retenues par un filtre avec une efficacité de 99,97% pour les particules de diamètre supérieur à 0,3 μm . Les flux de chacune de ces deux voies sont contrôlés par des vannes pointeaux et se rejoignent en sortie de diluteur (S_1). L'ajustement de ces deux flux l'un par rapport à l'autre permet d'obtenir tous les niveaux de concentration entre 0 (100% du flux initial passe par le filtre) et la concentration de sortie du générateur de particule (0% du flux passe par le filtre). Si on souhaite que le débit sortant par S_1 soit plus faible que le débit entrant par E_1 , alors une fraction du flux de sortie est dirigée vers la sortie S_2 . Afin d'éviter l'exposition de l'expérimentateur aux particules, cette sortie S_2 est équipée d'un filtre.

II-2-c- OPC

L'OPC « optical particle counter » est un compteur de particules en temps réel capable de mesurer la granulométrie des aérosols. Il est généralement utilisé pour mesurer des particules de diamètre compris entre 0,3 et 20 μm . Son principe de mesure est basé sur la diffraction de la lumière par les particules. Lorsqu'une particule traverse un faisceau de lumière, une fraction de la lumière est diffractée et l'intensité du flux lumineux diffracté dépend du diamètre de la particule.

Dans notre étude, les mesures de l'OPC ont été comparées aux distributions granulométriques obtenue par le LAAP-ToF-MS. Cette comparaison n'est pas directe puisqu'il faut au préalable convertir les diamètres géométriques obtenus par l'OPC en diamètres aérodynamiques mesurés par le LAAP-ToF-MS.

II-2-d- SMPS

Le SMPS “Scanning Mobility Particle Sizer” est un instrument composé de deux parties dont chacune peut être utilisée individuellement. Ces deux parties sont le CPC « Condensation Particle counter » et la colonne DMA « Differential mobility analyzer ».

CPC

Le CPC est un compteur optique de particules. Pour améliorer et homogénéiser l'efficacité de détection sur toute la gamme de taille des particules (10-1000 nm), les particules sont grossies (pour atteindre un diamètre moyen de 10 μm) par condensation de vapeurs de butanol ou d'eau à leurs surfaces. Dans cet objectif, l'air contenant les particules passe dans

un tube aux parois poreuses immergées dans du butanol liquide. Le tube étant chauffé, une forte pression partielle (de l'ordre de 10 kPa) en vapeur de butanol règne à l'intérieur du tube (Cf. Figure 22). Le flux de gaz chargé en vapeur de butanol pénètre ensuite dans un refroidisseur (condenseur) ce qui provoque une sursaturation en butanol et donc une condensation à la surface des particules. Enfin, la détection se fait avec le même principe optique qu'avec l'OPC (Cf. B II-2-c). En raison du grossissement artificiel des particules avant détection, le CPC ne donne pas accès à la granulométrie des particules. Par contre, ce détecteur permet de détecter des particules beaucoup plus petites que l'OPC (diamètre minimum de détection de 300 nm pour l'OPC contre 10 nm pour le CPC).

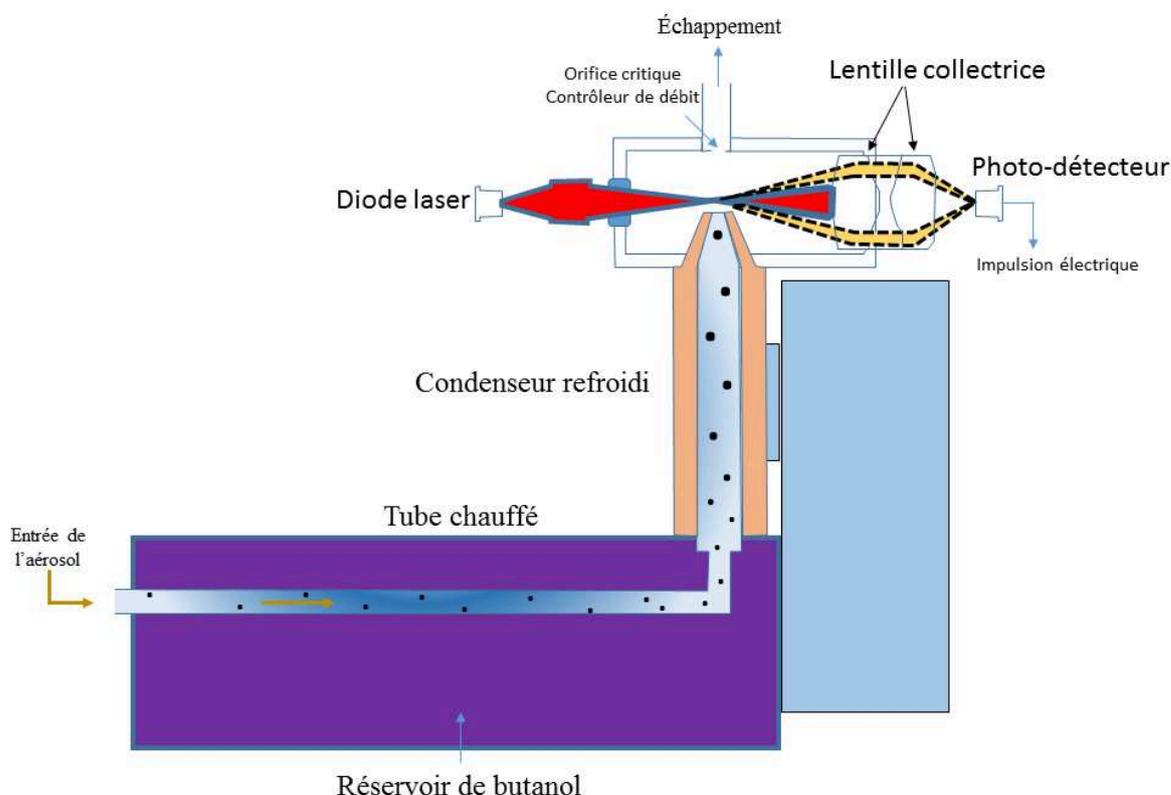


Figure 22: schéma d'un CPC.

DMA

Une colonne DMA est un dispositif qui permet de séparer les particules chargées en fonction de leur taille en étudiant leur mobilité dans un champ électrique (Intra and Tippayawong 2008). Afin d'obtenir une charge électrique homogène sur toutes les particules, ces dernières passent d'abord par un "neutraliseur" classiquement constitué par une source radioactive (Cf. Figure 23). Contrairement à ce que le terme peut laisser entendre, il ne neutralise pas les charges, mais apporte plutôt une distribution de charge connue et homogène selon la distribution de Boltzmann. L'aérosol chargé pénètre dans la

colonne DMA où il est soumis à une force électrique ($F=qE$) due à une tension appliquée entre une électrode centrale et les parois de la DMA. Pour une valeur donnée de la tension (0 et 12 kV), il existe une taille de particule qui aura la trajectoire idéale lui permettant de sortir de la colonne DMA. En faisant varier la valeur de la tension électrique, on fait varier la taille des particules pouvant sortir de la DMA. Deux modes de travail sont possibles :

- En balayant la tension appliquée sur la DMA, il est possible d'obtenir la distribution granulométrique de l'aérosol pour une gamme de taille comprise entre 15 et 700 nm. Un balayage est obtenu en 4 minutes environ.
- Avec une tension fixe, une seule classe de taille est présente en sortie de DMA ce qui permet de transformer un aérosol polydispersé en un aérosol monodispersé.

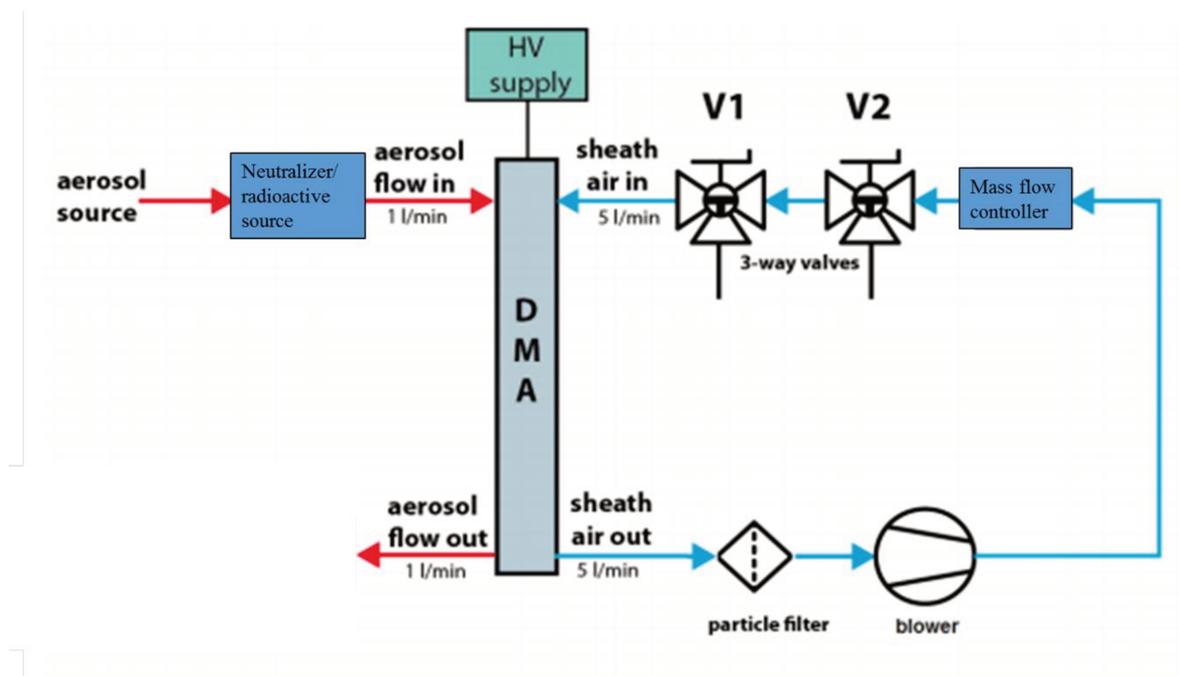


Figure 23: Représentation schématique d'une colonne DMA (Atmospheric Physics lab work).

II-3- Les performances et les caractéristiques du "laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometry" (LAAP-ToF-MS).



The performance and the characterization of laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometry (LAAP-ToF-MS)

Rachel Gemayel¹, Stig Hellebust^{1,a}, Brice Temime-Roussel¹, Nathalie Hayeck^{1,b}, Johannes T. Van Elteren², Henri Wortham¹, and Sasho Gligorovski¹

¹Aix Marseille Université, CNRS, LCE UMR 7376, 13331, Marseille, France

²National Institute of Chemistry, Slovenia, Laboratory for Analytical Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

^anow at: Central Statistics Office, Cork, Ireland

^bnow at: Université de Lyon 1, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, 69626, France

Correspondence to: Rachel Gemayel (rachel.gemayel@etu.univ-amu.fr)
and Sasho Gligorovski (saso.gligorovski@univ-amu.fr)

Received: 18 November 2015 – Published in Atmos. Meas. Tech. Discuss.: 20 January 2016

Revised: 6 April 2016 – Accepted: 13 April 2016 – Published: 2 May 2016

Abstract. Hyphenated laser ablation–mass spectrometry instruments have been recognized as useful analytical tools for the detection and chemical characterization of aerosol particles. Here we describe the performances of a laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometer (LAAP-ToF-MS) which was designed for aerodynamic particle sizing using two 405 nm scattering lasers and characterization of the chemical composition of single aerosol particle via ablation/ionization by a 193 nm excimer laser and detection in a bipolar time-of-flight mass spectrometer with a mass resolving power of $m/\Delta m > 600$.

We describe a laboratory based optimization strategy for the development of an analytical methodology for characterization of atmospheric particles using the LAAP-ToF-MS instrument in combination with a particle generator, a differential mobility analyzer and an optical particle counter. We investigated the influence of particle number concentration, particle size and particle composition on the detection efficiency. The detection efficiency is a product of the scattering efficiency of the laser diodes and the ionization efficiency or hit rate of the excimer laser. The scattering efficiency was found to vary between 0.6 and 1.9% with an average of 1.1%; the relative standard deviation (RSD) was 17.0%. The hit rate exhibited good repeatability with an average value of 63% and an RSD of 18%. In addition to laboratory tests,

the LAAP-ToF-MS was used to sample ambient air during a period of 6 days at the campus of Aix-Marseille University, situated in the city center of Marseille, France. The optimized LAAP-ToF-MS methodology enables high temporal resolution measurements of the chemical composition of ambient particles, provides new insights into environmental science, and a new investigative tool for atmospheric chemistry and physics, aerosol science and health impact studies.

1 Introduction

Atmospheric aerosols, defined as an assembly of solid or liquid particles suspended in a gas (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000), have a large impact on human health (Dockery and Pope, 2006) and global climate (Poeschl, 2005). Ambient aerosols typically span a size range from 3 nm to 10 μm in diameter. Between these particles, those with a diameter larger than 5 μm are rapidly removed by gravitational settling while aerosols with a diameter in the nanometer range, depending on the chemical composition and local meteorology, may drift in the atmosphere for a prolonged period of time. Most of the elements that are vaporized during various human activities (e.g., coal combustion) tend to condense and form fine particles with a high surface-to-volume ratio which can

be transported over long distances (Canagaratna et al., 2007). In addition, the smaller particles exhibit more adverse health effects compared to the larger particles since they are more likely to penetrate the human lung and even enter the blood stream (Dockery and Pope, 2006). A recent study (Lelieveld et al., 2015) has shown that outdoor air pollution leads to 3.3 million premature deaths per year worldwide, predominantly in Asia, mostly due to PM_{2.5} (particulate matter). This figure could double by 2050 if emissions continue to rise at the current rate.

A detailed understanding of the particle sizes and the chemical composition of atmospheric particles is of paramount importance to understand their impact on health and climate. Hence, there is a need for the development of appropriate analytical methods for on-line, time-resolved measurements of atmospheric particles. In the last decade several hyphenated laser ablation – mass spectrometry instruments have been developed (see for instance Gaie-Levrel et al. (2012) with the aim of chemically characterizing aerosol particles. Murphy (2007) has reviewed the development and implementation of single particle laser mass spectrometers. These instruments appear promising for aerodynamic sizing of particles and characterization of their chemical composition. The advantage of using laser ionization compared to methods based on thermal desorption, such as that applied in the aerosol mass spectrometer (AMS), is the ability to analyze both non-refractory (e.g., organics, ammonium nitrate) and refractory (e.g., mineral dust, soot) components of individual atmospheric aerosol particles (Pratt and Prather, 2011). However, a deeper investigation is required in order to promote the laser ionization technique as a suitable experimental device for the elemental quantification of individual aerosol particles. The recently launched Laser Ablation Aerosol Particle Time-of-Flight Mass Spectrometer (LAAP-ToF-MS), based on laser desorption and ionization, provides information on the aerodynamic diameter and chemical composition of individual aerosol particles. LAAP-ToF-MS is intended for on-line and continuous measurement of atmospheric particles with an analysis time in the order of milliseconds per particle.

Here we present a laboratory-based study of the LAAP-ToF-MS instrument performance and a novel approach to developing an analytical methodology for continuous monitoring of particle size distribution and their composition using this instrument. It will allow both qualitative information on single particles and quantitative information about ambient particle ensembles to be obtained simultaneously.

2 Experimental

2.1 Description of the LAAP-ToF-MS instrument

The LAAP-ToF-MS instrument (AeroMegt, GmbH) features an aerodynamic particle lens inlet, a particle-sizing region using two scattering lasers, a bipolar time-of-flight mass

spectrometer and an excimer laser as ablation/ionization laser. The particle inlet is comprised of an aerodynamic lens with a transmission for particles with an aerodynamic diameter between 80 and 600 nm. The working principle of the LAAP-ToF-MS is shown in Fig. 1a.

The aerosol particles leave the differential pumping stages (inlet) and enter into the detection region where they pass through the region irradiated with light ($\lambda = 405$ nm), emitted by two continuous wave (cw) lasers (scattering lasers) with a power range between 100 and 450 mW, facilitating particle sizing by light scattering. The flight path between the two laser beams has a length of 11.5 cm. The time between the two scattering events, i.e. the particle's time of flight, is recorded and used to calculate the aerodynamic particle size. In addition, the second scattering event triggers the excimer laser that fires and ablates the drifting particle in its path. The ionization laser is a 193 nm ArF* excimer laser (GAM Laser Inc.) with a maximum energy of 10 mJ per pulse (pulse duration ~ 10 ns) enabling ablation of single particles every 4 μ s. The LAAP-ToF-MS is operational in three modes of fast triggering. (i) The first mode provides information about the particle size and chemical composition of individual aerosol particles; in this mode the excimer laser is triggered by two consecutive light scattering events in both diodes. (ii) In the second mode the excimer laser is triggered by the second scattering laser only, allowing the calculation of high particle hit rates, without providing size information on the particles. (iii) In the third mode the excimer laser is fired without a trigger pulse at constant frequency in the range between 1 and 100 Hz and particles will be ablated arbitrarily if they happen to be in the path of the laser beam. In this study, only the performance of the first mode will be described. In this mode it is possible to study the chemical composition as a function of the particle size (Buzea et al., 2007).

After ablation, the charged ions are extracted into a bipolar time-of-flight mass spectrometer (Tofwerk, BTOF) with a resolving power of $m/\Delta m \geq 600$ FWHM (Full Width at Half Maximum) for both ion polarities. The ions are extracted into their corresponding flight region (positive or negative ions) and detected by microchannel plate detectors (MCPs). Positive and negative ions are detected independently; both mass spectra (positive and negative), as well as the related scattering signals, are recorded together and can be further analyzed.

2.2 Experimental setup

2.2.1 Laboratory experiments

Two types of particles were used for laboratory experiments, spherical particles of Polystyrene Latex beads (PSL, Duke Scientific Corp) with a factor shape equal to 1 and a density of 1.05 g mL^{-1} , and ammonium nitrate particles (ACROS organics) with a factor shape equal to 0.8 and a density of 1.7 g mL^{-1} . These particles were generated by an atomizer

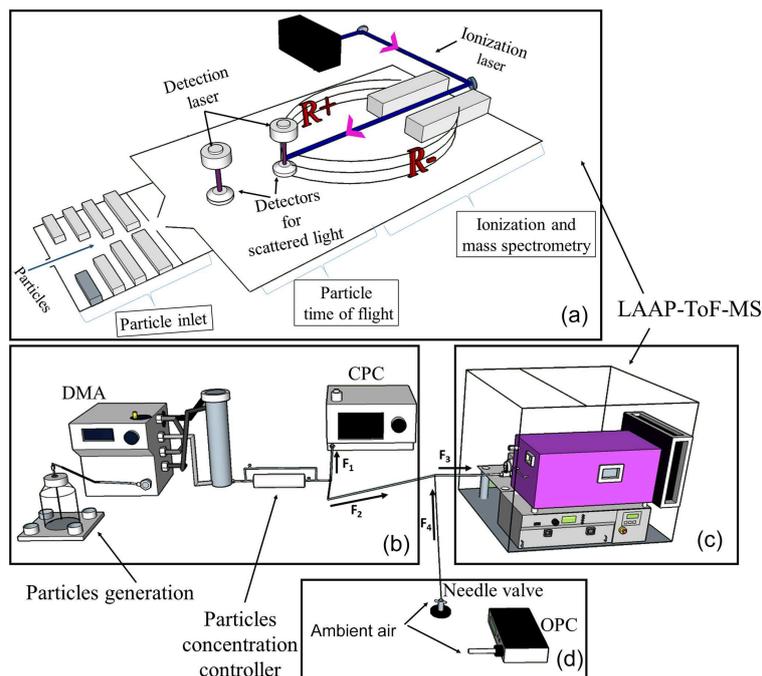


Figure 1. (a) Schematic diagram of the working principle of LAAP-ToF-MS, (b–c) Experimental configuration aimed to investigate the influence of particle density, size effect and detection efficiency, and (c–d) Experimental configuration for aerosol particle measurement.

(model 3076, TSI, US). A diffusion dryer (model 3306, TSI, US) was used to decrease the humidity so it does not affect the hit rate and the particle size. The number concentration is regulated by a concentration controller. To control the number concentration in the sample flow, the particle flow is split into two, one flow path passing through the particle filter while the second one goes through a normal tube. The two flows are then merged at the outlet of the concentration controller. By increasing the fraction of the flow passing through the filter, the particle number concentration decreases.

The experimental configurations were designed to investigate the instrument's performance in the first mode of operation, with particle sizing. The first outline (Fig. 1b–c) was employed to study the repeatability, the size calibration and the effect of the particle size and the particle number concentration on the hit rate of the excimer laser (HR) and the scattering efficiency of the scattering lasers (E). The differential mobility analyzer (DMA 3081, TSI, US, impactor size 0.071 cm, sample flow = 0.3 L min⁻¹ (liter per minute), sheath flow = 3.0 L min⁻¹) was placed downstream of the particle generation assembly and was set to select particles in the required size range between 15 and 773 nm. The sized particle stream leaving the DMA was split under a condensation particle counter (CPC 3776, TSI) ($F_1 = 0.3$ L min⁻¹) and the LAAP-ToF-MS ($F_2 = F_3 = 0.08$ L min⁻¹), to obtain independent measurements of the number of particles per second and the particles' number in the DMA-selected size range, respectively, allowing calculation of the scattering efficiency and the detection rate.

2.2.2 Ambient measurements

The second configuration (Fig. 1d–c) was used for the measurement of atmospheric particles. This second configuration was designed to assess the potential effect of chemical composition on the hit rate and the scattering efficiency of real particles and to assess the effect of the number concentration. The chemical composition, particle size and the number evolution of the ambient particles were measured continuously by the LAAP-ToF-MS and an optical particle counter (OPC 1.109, Grimm, Germany).

3 Results and discussion

3.1 Detection efficiency

The first step in the analysis of the processed raw data is to evaluate the detection efficiency and to test the repeatability of the performed analysis. To this end we need to introduce three different concepts of instrumental efficiency. The detection efficiency (D_E) is defined as a product of the scattering efficiency of the laser diodes (E) and the ionization efficiency of the excimer laser, also known as hit rate (HR):

$$D_E (\%) = E \times \text{HR}. \quad (1)$$

The scattering efficiency of the laser diodes is defined as the ratio between the frequency of the detected particles by LAAP-ToF-MS and the number of particles detected by the

CPC per unit of time:

$$E (\%) = \frac{N \times 100}{c \times U \times t}, \quad (2)$$

where N is the number of particles detected by the laser diodes of the LAAP-ToF-MS, c is the number concentration [cm^{-3}], U is the aerosol sampling flow rate [80 mL min^{-1}] and t is the time [minutes]. The hit rate represents the ratio between the number of ablated/ionized particles and the number of particles detected by the laser diodes:

$$\text{HR} (\%) = \frac{N_i \times 100}{N}, \quad (3)$$

where N_i is the number of ablated particles by the excimer laser, which are, in turn, measured by ToF-MS yielding the associated mass spectra. The hit rate depends on the threshold setting discriminating between the useful spectra and total spectra. The intensities of real spectra depend on how successful the laser ablation is. Laser ablation is a process that is hard to replicate because the particles are randomly ablated. Thus, each particle ablation event is different: (1) particles can be completely missed by the laser pulse, (2) there can be partially ablated particles, and there can be (3) completely ablated particles. The threshold is considered as a better discriminant than other measures, such as spectral variance around the baseline, because it allows low-intensity spectra to be included in the useful category, while excluding spectra without distinct peaks, but which may have noisy baselines. Inspection of excluded spectra is necessary for assessing the correct value of the discriminant, i.e. the threshold.

3.2 Repeatability

Laboratory experiments

The repeatability of the LAAP-ToF-MS instrument was tested by continuous analysis of polystyrene latex (PSL) particles with a diameter of 450 nm and a number concentration of $39 \pm 5 \text{ particles cm}^{-3}$. The period of repeatability tests is limited by the use of silica gel for particles drying which is efficient for 53 h maximum. The repeatability test for both the scattering efficiency and the hit rate, during the total time period of 53 h, is shown in Fig. 2.

Every point in this figure corresponds to an average of detected particles during a period of 3 min, which is a minimum time interval necessary to attain sufficient number of detected particles. The scattering efficiency varies between 0.6 and 1.9 % with an average of 1.1 %. The relative standard deviation (RSD) is 17 % over the entire period of 53 h of analysis. The hit rate exhibits good repeatability with an average value of 63 % and the RSD is 18 %. The scattering efficiency may decrease due to larger particles passing through the critical orifice leading to a lower flow rate in the inlet. The argon fluoride gas lifetime is another important parameter which influences the hit rate. To test this parameter we generated

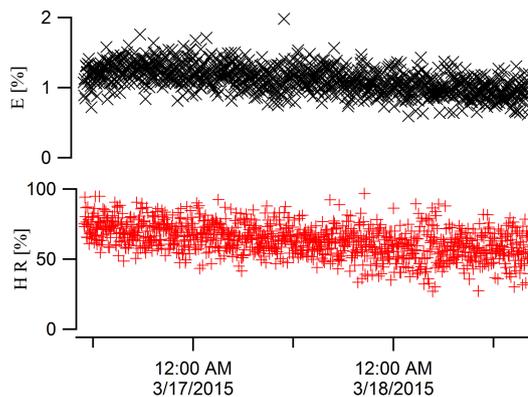


Figure 2. Repeatability of the scattering efficiency (E) and the hit rate (HR), during a time period of 53 h.

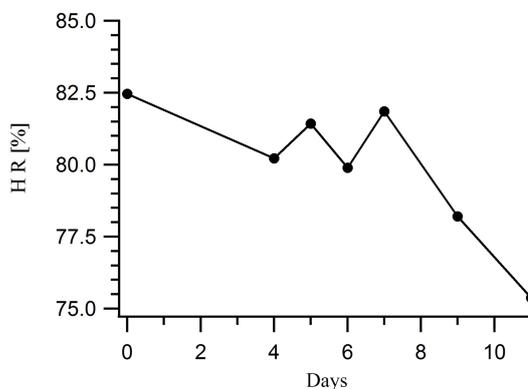


Figure 3. The influence of the ArF gas life time on the evolution of the laser hit rate (HR) over the time.

PSL particles with a diameter of 450 nm seven times for few minutes each and then measured the hit rate. The first measurement was made immediately after refilling the excimer laser and the time difference between the first measurement and the last one was 12 days. Figure 3 shows the variation of the hit rate with time. During the first week the hit rate is considered constant, and from the eighth day it begins to decrease. Four weeks after refilling the excimer laser the hit rate has dropped down to zero upon daily use of the laser. According to the Laser Gam Ex5 specifications, laser energy drops to 50 % after a shelf life of 12 days or after 12 million pulses of ArF excimer laser. It seems that the shelf life is the limiting factor when using the laser in association with single particle mass spectrometer, at least in the diode trigger modes. Therefore, the data shown in Fig. 3 correspond only to the first 12 days.

The alignments of the scattering laser, aerodynamics lenses and the ionization laser are done manually. Therefore, the average of scattering efficiency and the hit rate are not the same as above for the experiments discussed in the rest of this article. However, the values of repeatability are expressed as relative standard deviation, which is not based on

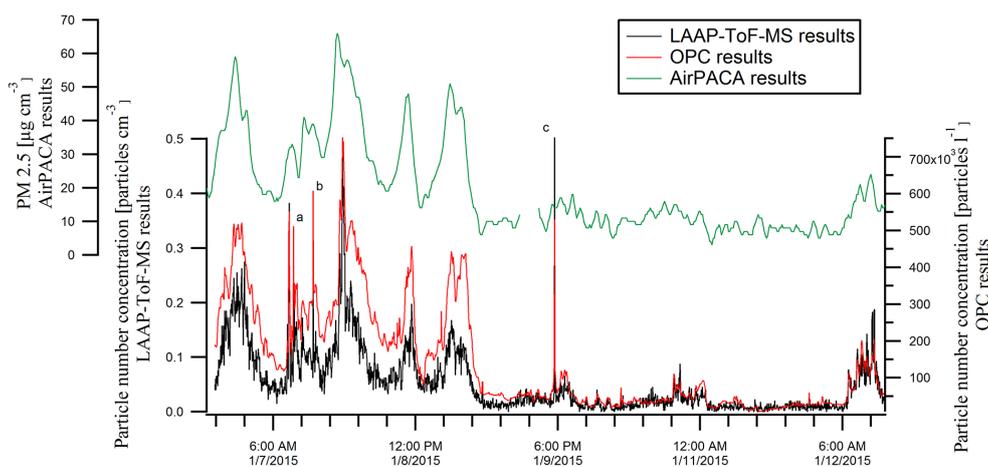


Figure 4. The total particle number concentration detected by LAAP-ToF-MS and OPC as a function of time; indicated are peaks corresponding to smoking events (a and b) and to generation of TiO_2 (c). The total $\text{PM}_{2.5}$ results according to Air PACA are depicted in green.

the alignment. Therefore, for a good repeatability of the scattering efficiency during a field campaign it is important to filter out large particles to maintain a constant flow in the inlet for as long as possible, while for a good repeatability of the hit rate it is strongly recommended that the excimer laser is refilled once a week.

3.3 Ambient measurements

Ambient aerosol measurements were performed on the campus of Aix-Marseille University, situated in the city center of Marseille, France. The ambient air was simultaneously sampled by LAAP-ToF-MS and OPC for a period of 6 days. A total of 62 813 bipolar mass spectra of single particles with different sizes were recorded, among which 36433 spectra were useful. This corresponded to a hit rate of 58 %. The number of particles detected every 5 min by OPC, in the range between 265 nm and 3 μm (aerodynamic diameter), is shown in Fig. 4. The total number of particles in the range between 200 nm and 3 μm (aerodynamic diameter), detected every 5 min by LAAP-ToF-MS is also depicted.

As shown in Fig. 4, there are three peak events detected during this monitoring campaign. Two of these particle number concentration spikes (a and b), with maxima of 510.9 and 607.5 particles cm^{-3} , were detected on 7 January 2015 at 10:17 a.m. and 02:27 p.m., respectively, correspond to smoking events near the building. The third peak (c), detected on 9 January 2015 is related to the generation of TiO_2 particles that we intentionally introduced to the ambient air. Although, these phenomena only lasted a few minutes they were detected by LAAP-ToF-MS. As can be observed from Fig. 4 there is a strong agreement between the three peaks detected by OPC and LAAP-ToF-MS. Figure 4 also shows good agreement between the particle number concentrations detected by LAAP-ToF-MS and the results obtained by the air monitoring station (Air PACA) which is located at 1.6 km

distance from our sampling site. The results of Air PACA shown in Fig. 4 correspond to the particle mass concentrations of $\text{PM}_{2.5}$. The absence of the three peaks detected by LAAP-ToF-MS is logical since these peaks were caused by events happening on the sampling site, as described above.

The LAAP-ToF-MS measurements permit the identification and the monitoring of several types of ions. Figure 10 shows the standard deviation of all superimposed positive and negative ions mass spectra.

The negative ion mass spectra contain peaks associated with elemental carbon ($^{24}\text{C}_2^-$), nitrate ($^{46}\text{NO}_2^-$) and sulfate ($^{97}\text{HSO}_4^-$). The presence of cyanide ($^{26}\text{CN}^-$), ($^{17}\text{OH}^-$), ($^{35}\text{Cl}^-$) can also be observed in Fig. 5. In the positive ion spectra, the identified ion peaks are associated with elemental carbon ($^{12}\text{C}_1^+$, $^{24}\text{C}_2^+$, $^{36}\text{C}_3^+$) and nitrate ($^{30}\text{NO}^+$). Also potassium ($^{39}\text{K}^+$) and to a lesser extent sodium ($^{23}\text{Na}^+$) and silicon ($^{28}\text{Si}^+$) are present. The two specific ions related to TiO_2 ($^{48}\text{Ti}^+$ and $^{64}\text{TiO}^+$) were also observed. Other metal ions such as lead, cerium and tin were also detected. The source apportionment of these elements is outside the scope of this article.

3.4 Parameters influencing the detection efficiency

The detection efficiency of the particles can be influenced by the particle number concentration in the sample flow, the size of the particles and the chemical composition which can vary during the analysis. For this purpose, five different number concentrations of ferric sulfate particles ranging between 50 and 1200 particles cm^{-3} were analyzed to evaluate the number concentration effect. On the other hand five different sizes of PSL particles (350, 450, 500, 600, 700 nm) were analyzed at the same particle number concentration, 20 particles cm^{-3} , to assess the particle size effect. Several repeat particle analyses were performed for each particle size and particle number concentration.

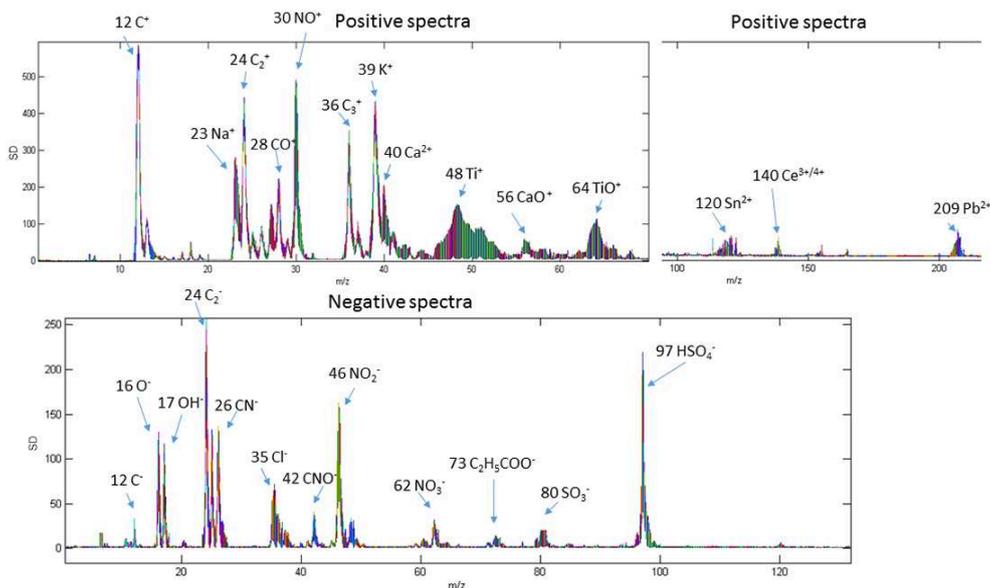


Figure 5. The standard deviation of all positive and negative ion mass spectra.

3.4.1 Size effect

Laboratory experiments

To test the influence of particle size on the efficiency of the scattering lasers and the hit rate of the excimer laser, five different sizes of PSL particles (350, 450, 500, 600, 700 nm) were analyzed at constant particle concentration of $20 \text{ particles cm}^{-3}$. For this particle concentration, particles smaller than 350 nm are undetectable. The RSD for each particle size, obtained from several replicate analyses, was compared to the coefficient of variation corresponding to different particle sizes. The particle size influences both the laser scattering efficiency and the hit rate, and therefore the detection efficiency of LAAP-ToF-MS (Fig. 6), as well.

Figure 6 shows that the hit rate decreases with the particle diameter, from 93 to 83 % when the diameter decreases from 600 to 350 nm. This behavior can be explained by the fact that smaller particles drift with higher velocity. Thus, the ions generated by the ionization laser have a higher kinetic energy resulting in aberrations (Murphy, 2007). A maximum efficiency of 2.5 % for the laser scattering diodes was observed for particles with a diameter of 450 nm and a lower efficiency for smaller particles. When the size of the individual particles becomes equivalent to or greater than the wavelength of the laser ($\lambda = 403 \text{ nm}$), the scattering becomes a complex function with maxima and minima with respect to the incident angle according to Mie theory (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). As the diameter of the particle drops below the wavelength of the scattering laser the scatter intensity decreases rapidly, inversely proportional to the sixth power of the particle diameter ($1/d^6$).

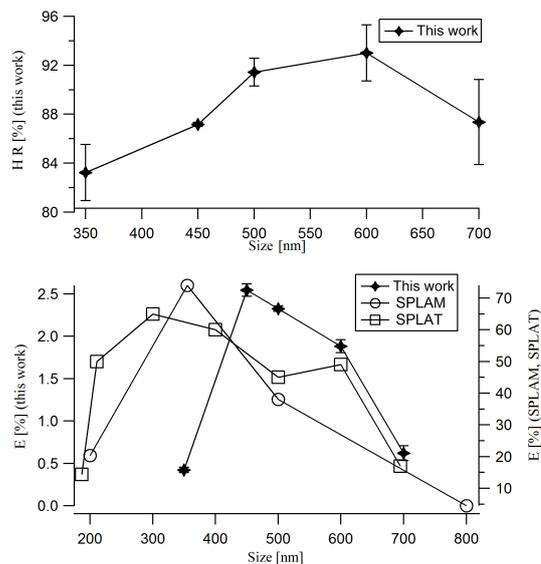


Figure 6. The scattering efficiency and the hit rate as a function of the size of various PSL particles (350, 450, 500, 600, and 700 nm) at a particle number concentration of 20 cm^{-3} . The SPLAT and SPLAM scattering detection efficiency results are given for comparison purpose.

The scattering efficiency decreases again for particles with a d_{va} diameter greater than 600 nm as only the particles in the range between 80 and 600 nm are transmitted at 100 % by the aerodynamic lenses.

A comparison between the scattering efficiencies of LAAP-ToF-MS, the single particle laser ablation mass spectrometer (SPLAM) (Gaie-Levrel et al., 2012) and the sin-

gle particle laser ablation time-of-flight mass spectrometer (SPLAT) (Zelenyuk and Imre, 2005) has been undertaken (Fig. 6). The scattering efficiency of SPLAT decreases slightly for particles higher than 300 nm compared to SPLAM or LAAP-ToF-MS. The scattering efficiency shows the same behavior for LAAP-ToF-MS and SPLAM which can be ascribed to the same operating wavelengths of the scattering lasers ($\lambda = 405$ nm for SPLAM). However, the scattering efficiency of SPLAM is much higher than that of LAAP-ToF-MS, which can be explained by the much smaller distance (d_d) between the two scattering lasers within SPLAM, i.e. 4.1 vs. 11.5 cm for LAAP-ToF-MS. Another advantage of SPLAM compared to the LAAP-ToF-MS is the higher value of C_{\max} which is ascribed to the small d_d . The distance between the two scattering lasers influences the C_{\max} for a particle size of 350 nm and a velocity of 103 m s^{-1} , the C_{\max} of LAAP-ToF-MS is $618 \text{ particles cm}^{-3}$ whereas the C_{\max} of SPLAM for the same particle size and a velocity of 100 m s^{-1} is $1.7 \times 10^3 \text{ particles cm}^{-3}$. The ratio between the d_d of SPLAM and LAAP-ToF-MS is 2.87 and is similar to the ratio between the C_{\max} of SPLAM and LAAP-ToF-MS (2.75), which explains that divergence of the particle beam increases with d_d and is more pronounced for smaller particle sizes. In comparison to SPLAM, which uses ionization laser at $\lambda = 248$ nm, the ablation of the particles by LAAP-ToF-MS occurs at 193 nm which means that even metals can be ionized. A big advantage of LAAP-ToF-MS compared to SPLAM or SPLAT is the much higher hit rate. For LAAP-ToF-MS the effective hit rate is 90 % for PSL particles and 58 % for atmospheric particles, while the hit rate of SPLAT is only 8 % for atmospheric particles. Also, LAAP-ToF-MS is an easily transportable tool for fast field deployment.

Finally, a comparison was carried out with another similar instrument named Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) (Gard et al., 1997). This instrument operates at 266 nm unlike the LAAP-TOF-MS ($\lambda = 193$ nm). The lower wavelength of the ionization laser enables the analysis of trace metals. There are few papers in the literature referring to the development of ATOFMS associated with detection of different size of particles (Allen et al., 2000; Su et al., 2004; Zauscher et al., 2011). For example, the detection efficiency of ATOFMS is highest for the ambient particles with diameter of $1.8 \mu\text{m}$ and decreases for about 3 orders of magnitude for the lowest size that is 320 nm (Allen et al., 2000). Su et al. (2004) reported that ATOFMS is able to detect small size particles ranging between 70 and 300 nm with detection efficiency varying between 0.3 and 44.5 %.

In any case, it should be noted that size has an impact on the detection efficiency as we mentioned above.

Ambient measurements

We assessed the size effect of ambient aerosols on the hit rate and on the scattering efficiency. For each size in the range

between 10 nm and $2.5 \mu\text{m}$ (aerodynamic diameter) we are showing (Fig. 7) the total number of particles detected by the LAAP-ToF-MS during the measurements by the scattering lasers and also the total number of ionized particles during the measurements.

The optimum particle size for detection is in the range between 400 and 600 nm (aerodynamic diameter), in the same range as the wavelength of ionization ($\lambda = 403$ nm). The Fig. 7b shows the time evolution of the particle concentration. It can be seen that in the ambient air the maximum particle number concentration corresponds to the lowest size range ($d_{va} < 300$ nm). The comparison between the results of the Fig. 7a and the results of the Fig. 7b confirm the conclusions from laboratory tests that the scattering efficiency is affected by the size of particles and its maximum is influenced according to the Mie theory.

In addition, Fig. 7a shows that the hit rate for ambient aerosol as function of the size range is different from the laboratory results. This difference can be ascribed to the effect of chemical composition which is detailed in Sect. 3.4.3.

Figure 7c shows the evolution of the number of spectra in each size range every 5 min during the measurements. Since the scattering efficiency and the hit rate are affected by the particle size, so is the detection efficiency (Fig. 7c). Most of the usable spectra are in the range between 400 and 500 nm. The effect of particle size is overcome by clustering the spectra obtained for each size range and multiplying the number of ionized particle by the detection efficiency ($D\% = E \times \text{HR}$) corresponding to each size range.

3.4.2 Effect of the distance between the two scattering laser

Laboratory experiments

We investigated the transmission efficiency between the first and the second scattering laser, considering that the two laser diodes have the same characteristics. However, the first scattering laser exhibits a much higher efficiency (E_{d1}) than the second scattering laser (E_{d2}). This observation is a consequence of the divergence of the particles between the two laser diodes. In order to understand the magnitude of the particle divergence we researched into the relationship between the ratio of scattering efficiencies E_{d2}/E_{d1} (%) and the particle size. Figure 8 displays a parabolic dependency of the ratio of the scattering efficiencies with the size of the PSL particles generated, indicating that velocity indeed plays an important role.

Smaller particles with a diameter of 350 nm exhibit higher velocities and diverge much more than bigger particles with a size of 600 nm. This curve also explains the lower scattering efficiency of particles with a diameter of 350 nm displayed in Fig. 8.

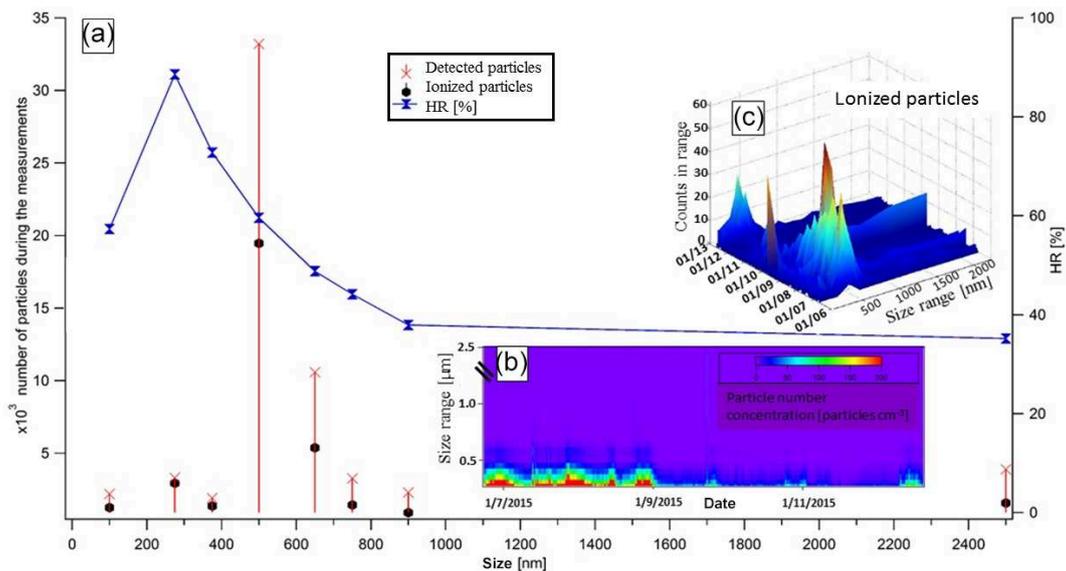


Figure 7. (a) Total number of particles detected and ionized during the ambient measurements in different size range and the hit rate corresponding to each size range (aerodynamic diameter). (b) The evolution of the particle number concentration of the ambient aerosol detected by the OPC during the measurements for different size range depicted between 275 and 2500 nm (aerodynamic diameter). (c) The evolution of the number of particles ionized during the ambient measurements in different size range depicted between 10 and 2500 nm.

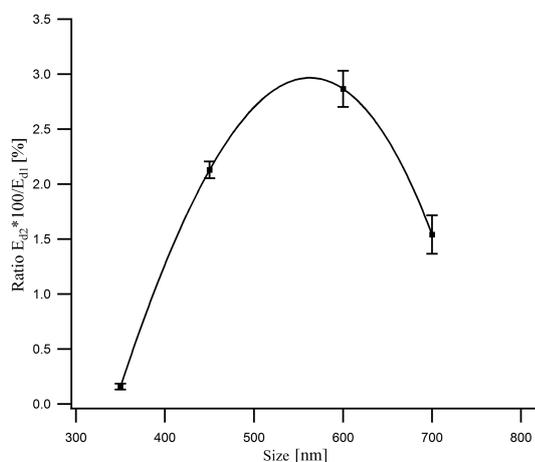


Figure 8. The ratio E_{d2}/E_{d1} (%) as a function of the PSL particle size.

In this study there are no information about the values of detection limit in number concentration for each particle size, because this limit is different for each type of particle.

Liu et al. (1995) have demonstrated that the morphology of the particles is a very important parameter that influences the divergence of particles during their drift between the two scattering lasers. In fact, the divergence of the particles increases for non-spherical particles implying a reduction of the scattering efficiency of the laser diodes.

3.4.3 Chemical composition

Laboratory experiments

The ionization efficiency of the excimer laser depends on the chemical composition of the particles (Pratt and Prather, 2011). Experiments were carried out with two types of particles containing ammonium nitrate and ammonium sulfate in order to assess the effect of chemical composition on LAAP-ToF-MS performance. Although, both particles have the same density ($1.74 \pm 0.03 \text{ g cm}^{-3}$) and the same shape factor (0.8), the hit rate is completely different. Because sulfate resists ionization (Kane and Johnston, 2001), the hit rate decreases from 60 % for the ammonium nitrate particles to 21 % for the ammonium sulfate particles. The hit rate also strongly depends on the alignment of the ionization laser and on the delay time. A change in the chemical particle composition induces a change in the refractive index. Yoo et al. (1996) evaluated the influence of the refractive index on the scattering efficiency of laser diodes. The higher the refractive index, the smaller the particles that can be measured. Moffet and Prather (2005) developed a method to calibrate the light scattering signal collected from individual particles using the Mie theory to calculate the partial scattering cross-section as a function of the particle diameter. The particle density was used to fit the partial scattering cross-section to the Mie theory (Moffet and Prather, 2005).

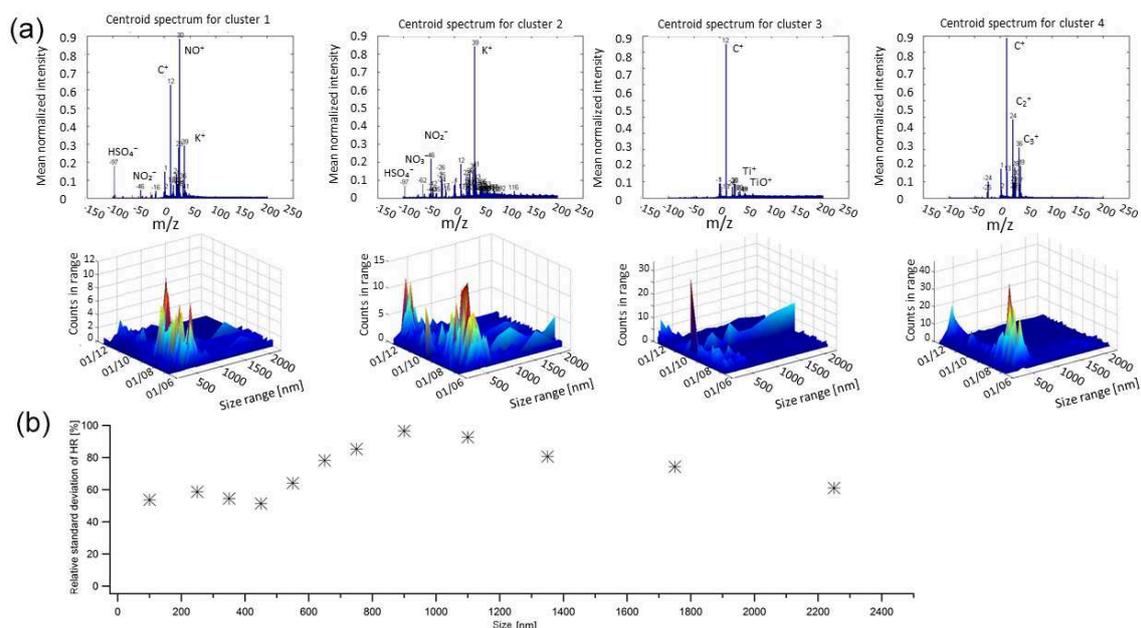


Figure 9. (a) Different clusters of particles and their evolution during the measurements in different size range between 10 and 2500 nm. (b) The standard deviation of the total hit rate calculated every 5 min during the measurements for each size range.

Ambient measurements

The complete set of spectra can be clustered using the software MATLAB version 2013b into different chemical classes of particles.

Figure 9a illustrates four of these clusters and their repartition every 5 min in different size range. These clusters were chosen as example to show different kind of inorganic particles, and one cluster with major carbonaceous ions. The inorganic particles are those containing sulfate and nitrate that are considered as secondary particles and particles containing TiO₂ that are rather considered as primary particle (Delmas et al., 2005). It can be observed that nitrosium ion NO⁺ ($m/z = 30$) is abundant in the first cluster and potassium ion K⁺ ($m/z = 39$) is abundant in the second cluster. The third cluster represents particles with high signals of carbon, and in the fourth cluster characteristic peak of carbon C⁺ ($m/z = 12$), C₂⁺ ($m/z = 24$), C₃⁺ ($m/z = 36$) dominate.

Every cluster has its own repartition, which is defined as a number of particles detected every 5 min in different size range. Thus, the chemical composition of the particles detected during the measurements is not constant. To show the effect of chemical composition on the hit rate we calculated the hit rate of particles with different size range every 5 min during the entire time of the measurements. Then we calculated the RSD of the hit rate for each size range. The RSD varies between 51 % for the aerodynamic size range between 400 and 500 nm to 96 % for aerodynamic size range between 800 and 1000 nm (Fig. 9b). Comparing the RSD of ambient particles to the RSD calculated of spherical PSL particles during the laboratory tests (Sect. 3.2, repeatability 18 %), it

can be concluded that chemical composition of particles affects the hit rate.

The effect of chemical composition on the hit rate was assessed for particles ranging between 400 and 500 nm (aerodynamic diameter). Figure 10a shows the evolution of the scattering efficiency and the hit rate for the detected particles between 400 and 500 nm (aerodynamic diameter).

It can be seen that the hit rate and the scattering efficiency are not constant all the time. As was already seen for a single type of particles the instrument exhibits good repeatability. Therefore the variation in HR (%) and E (%) is mainly the consequence of the variation of the chemical composition. In Fig. 10a and c the variation of the number of three types of particles is represented. The first type (Fig. 10b) represents the particles having an aerodynamic size between 400 and 500 nm and containing sulfate (cluster 1 and 2). The second type represents the particles having an aerodynamic size between 400 and 500 nm and containing a TiO₂ (cluster 3). The third type (Fig. 10c) (cluster 4) represents the carbonaceous particles having a size between 400 and 500 nm. The increase and decrease of the percentage of particles containing sulfate is illustrated by the peak and trough (points G) depicted in Fig. 10b. The points G' depicted in Fig. 10a correspond to a decrease of hit rate according to the peak of sulfate and an increase of hit rate caused by the decrease of the percentage of sulfate. The point A in Fig. 10b shows the highest percentage of sulfate in parallel to a low hit rate shown in Fig. 10a. The point S which corresponds to a maximum concentration of TiO₂ (Fig. 10b) shows a very low value of scattering efficiency and hit rate (Fig. 10a). Regarding the points P , R and

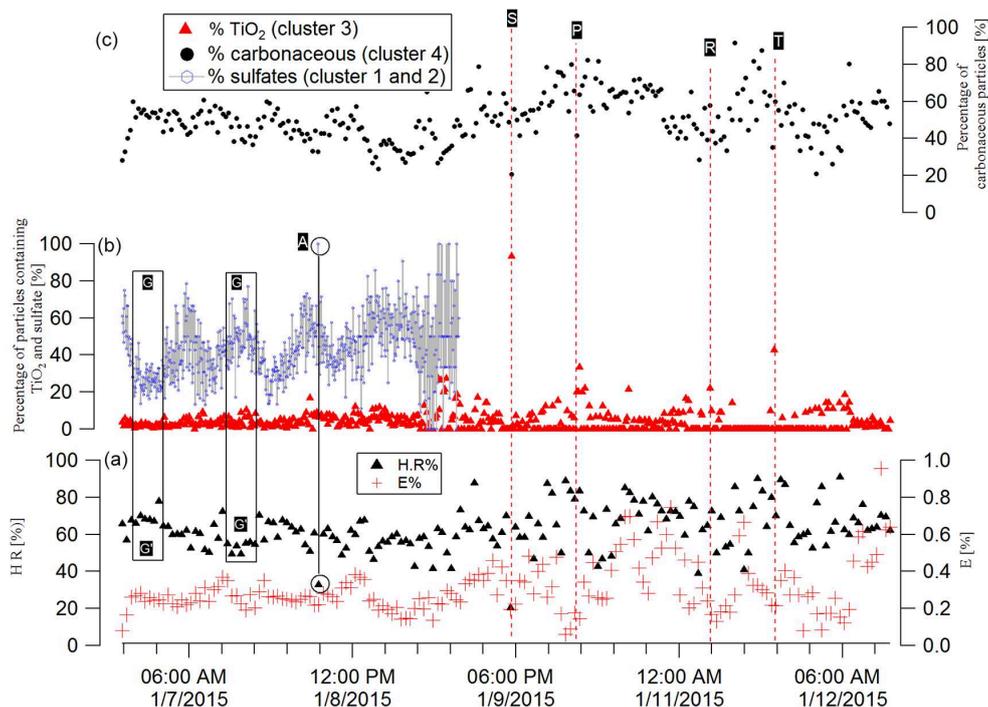


Figure 10. (a) The scattering laser E (%) and the evolution of the hit rate HR (%) of the LAAP-ToF-MS for particles having a size between 400 and 500 nm. (b) The evolution of the sulphate particles and the particles containing TiO_2 . (c) The evolution of the elemental carbon particles. A , G and G' represent the influence of the percentage of sulphate particles on the HR (%). S corresponds to the maximum concentration of TiO_2 and very low values of scattering efficiency and hit rate. P , R and T represent the influence of the percentage of carbonaceous particles on the scattering efficiency.

T the number of carbonaceous particles decreases while the number of TiO_2 particles increases. For these three points the scattering efficiency decreases, as well. The evolution of the carbonaceous particles before and after S exhibits a similar behavior as the hit rate. Despite the effect that other particles could induce on these parameters, the comparison made in Fig. 10 emphasizes the importance of chemical composition toward the hit rate and the scattering efficiency.

Therefore, a simple separation by size range and a correction of the detection efficiency according to the size can no longer lead to the real concentration number because of the variation of the chemical composition. Thus, the average of the detection efficiency calculated for each size range is no longer adequate for a time interval of few minutes. Therefore, it is necessary to have a particle counter (like an OPC) to calculate the detection efficiency ($D_{n,t}$) for each size range for every time interval. On the other hand, the total amount of particles must be separated in different classes (C_i) based on their chemical composition. These classes must be separated in different size ranges ($C_{i,n}$). Every $C_{i,n}$, according to its distribution during the time, must be multiplied by its corresponding $D_{n,t}$. The description of this method is out of scope of this article and therefore will be detailed and validated by comparison to another instrument elsewhere.

Size calibration

Ambient measurements showed that a significant amount of particles could be related to particles with a diameter less than 350 nm, which is not the case for experiments with the spherical PSL particles during the calibration of the instrument. This can be explained by the fact that particles in ambient air have different optical characteristics, enabling them to scatter the light more efficiently at the scattering wavelength used in this instrument ($\lambda = 405$ nm). Therefore, in order to precisely determine the diameter of the particles we carried out measurements related to the size calibration of the particles.

When a particle drifts through the particle-time-of-flight (P-ToF) chamber, it crosses the beam of two light scattering lasers. Upon passing the first laser beam, the scattered light from the particle is detected by the first photomultiplier tube (PMT). As explained above in the description of LAAP-ToF-MS, the flight time of an individual particle between the first and second scattering lasers is used to determine its velocity and associated vacuum-aerodynamic diameter. For the given beam separation distance of 11.5 cm between the two scatterings lasers the particle velocity was determined and plotted against the aerodynamic particle diameter (Fig. 11).

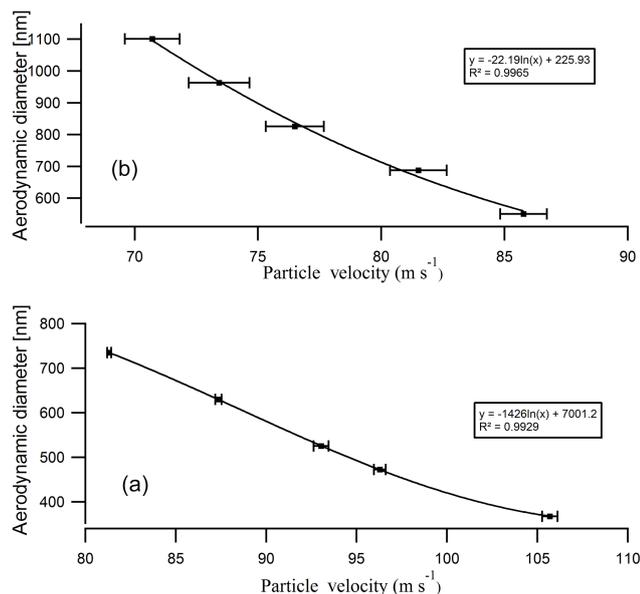


Figure 11. Plot of aerodynamic particle size versus particle velocity for (a) PSL particles and (b) ammonium nitrate particles.

Figure 11 shows the calibration curve for aerodynamic particle sizing measurements carried out for five certified sizes of PSL particles (a) and five different sizes of ammonium nitrate particles (b).

The experimental data were fitted with a first order exponential decay curve. The smallest PSL particles that can be precisely size-calibrated have a diameter of 350 nm. However, the fitting equation depicted in Fig. 11 can serve to roughly estimate the size of atmospheric particles with an aerodynamic diameter smaller than 350 nm.

3.4.4 Particle number concentration effect

Laboratory experiments

Prior to study the effect of number concentration, an upper limit of the particle number concentration (C_{\max}) has been determined for each size to ensure that below this limit only a single particle is present in the space between the two scattering lasers. The obtained results presented in Fig. 12 indicate that C_{\max} is linear and inversely proportional to the particle size.

For a particle size of 350 nm, which is the smallest particle size that has been tested, C_{\max} is ≈ 618 particles cm^{-3} . For higher particle number concentrations, more particles are present in the space between the two scattering lasers which indicates that smaller particulate matter with $d < 200$ nm can be detected but the obtained information corresponds to two different particles detected in very small frame of time. In other words, the spectrum obtained relates to a single, real particle, but the size information does not. Hence, the E (%) should decrease because the data of one single particle is

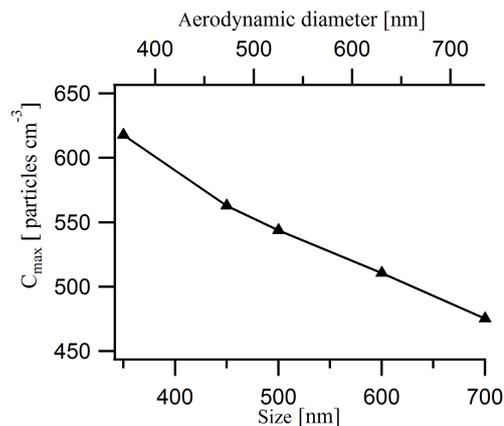


Figure 12. Variation of C_{\max} for particles with different aerodynamic diameters.

recorded instead of two. In order to study the effect of a concentration higher than C_{\max} on the E (%), ferric sulfate particles (450 nm) were generated at 5 different concentrations between 50 and 1200 particles cm^{-3} . The higher level 1200 was chosen according to the value of C_{\max} found at 562 particles cm^{-3} for particles with diameter of 450 nm. The influence of particle concentration on the detection efficiency was assessed by comparison of the obtained RSD values based on at least three independent measurements.

Concerning the scattering efficiency E (%), it was expected that it decreases, but the RSD between the different concentrations is lower than the RSD between the repetitions for the same concentration, so the E (%) is considered constant. To study the effect of concentration number higher than C_{\max} on the detection of particles lower than 200 nm to which the scattering lasers are blind, the percentage of these particles for the different concentration numbers studied was assessed (Fig. 13). Once the concentration is higher than the C_{\max} , 562 particles cm^{-3} , the percentage of the particles with size lower than 200 nm increases from 1% for a concentration number of 40 particles cm^{-3} to 19% for a concentration number of 612 particles cm^{-3} . This means that the detected particle with diameter lower than 200 nm corresponds to the detection of two different particles by the two scattering lasers.

Ambient measurements

The detected particles in the range between 250 and 350 nm (aerodynamic diameter) could be the result of two phenomena. The first one is the presence of a total concentration number higher than the C_{\max} for all the particle sizes and the second one is the increase of the refraction index of the particles. A comparison of the results obtained by the OPC and the LAAP-ToF-MS, that has been undertaken for the particles ranging between 250 and 350 nm shows the reason why these particles were detected. The comparison of the re-

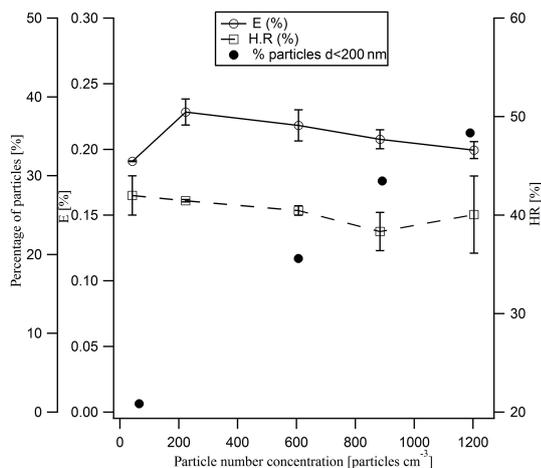


Figure 13. The hit rate and the scattering efficiency of 450 nm ferric sulfate particles as a function of the particle number concentration and the percentage of the particles having a size lower than 200 nm for different concentrations of generated particles.

sults is depicted in Fig. 14a where a similar evolution of the number of particles is shown for the two types of measurements. The figure indicates that the particles between 250 and 350 nm detected by the LAAP-ToF-MS are not a consequence of the total concentration of particles which was higher than the C_{\max} during the 6 days of measurements.

Considering that the scattering laser is blind with respect to the particles with $d_{va} < 200$ nm and that the aerodynamic lenses cannot transmit particles with $d_{va} < 80$ nm, the effect of C_{\max} was evaluated as shown in Fig. 14b. Particles having an aerodynamic diameter between 0 and 80 and 0 and 200 nm were detected mainly when the number concentration of particles increased (Fig. 14b).

4 Conclusions

A recently developed LAAP-ToF-MS instrument has been calibrated and characterized.

In this work the performance of LAAP-TOF-MS has been characterized on standard spherical particles under controlled laboratory conditions and on ambient particles.

Prolonged on-line measurements revealed that the detection efficiency of LAAP-ToF-MS and the hit rate exhibits good repeatability with RSD of 17 and 18 %, respectively.

A comparison between the detection efficiency of LAAP-ToF-MS and the scattering efficiency of single particle laser ablation mass spectrometer (SPLAM) showed that the detection efficiency as a function of particle size is very similar.

A maximum detection efficiency of 2.5 % was observed for particles with a diameter of 450 nm with a decreasing efficiency towards smaller sized particles. Therefore, to further increase the accuracy of the data it is essential to improve the detection efficiency for smaller particle sizes.

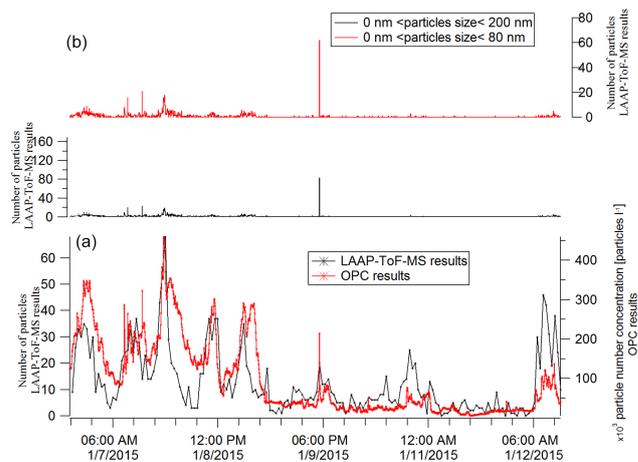


Figure 14. (a) The number of particles sizes between 200–300 nm detected by the LAAP-ToF-MS every 50 min and the number concentration detected every 5 min by the OPC for the particles sizes 250–300 nm. (b) the number of particles having a size between 0–200 and 0–80 nm detected by the LAAP-ToF-MS every 5 min.

Many parameters such as particle number concentration in the sample flow, the size of the particles, and the chemical composition, could change during a field campaign and affect the detection efficiency of the LAAP-ToF-MS. For this reason, the changing in the performances of this instrument caused by the parameters cited above was studied using laboratory and atmospheric particles. The temporal evolution of the particles was validated during the ambient aerosol measurements performed at the campus of Aix-Marseille University, situated in the city center of Marseille, France. The obtained results are in good agreement with the data obtained by optical particle counter and the $PM_{2.5}$ data obtained by the local air monitoring station. Also several metal ions were detected during this field campaign such as lead, cerium, titanium and tin.

Therefore, LAAP-ToF-MS is a suitable instrument for on-line monitoring of atmospheric particles that can provide information on size distribution, number concentration and chemical composition of the detected particles.

Acknowledgements. This work is a contribution to the LABEX SERENADE (no. ANR-11-LABX-0064) funded by the “Investissements d’Avenir”, French Government program of the French National Research Agency (ANR) through the A*Midex project (No. ANR-11-IDEX-0001-02).

The authors gratefully acknowledge the support of this work by French National Agency of Research within the ANR-10-EQPX-39-01.

Edited by: P. Herckes

References

- Allen, J. O., Fergenson, D. P., Gard, E. E., Hughes, L. S., Morrical, B. D., Kleeman, M. J., Gross, D. S., Gälli, M. E., Prather, K. A., and Cass, G. R.: Particle Detection Efficiencies of Aerosol Time of Flight Mass Spectrometers under Ambient Sampling Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 211–217, 2000.
- Buzea, C., Pascheco, I. L., and Robbie, K. *Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity, Biointerphases*, 2, 17–172, 2007.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Qi Zhang, Q., Onasch, B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A. M., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., and Worsnop, D. R.: Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 185–222, 2007.
- Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V. H.: *physique et chimie de l'atmosphère*, edited by: Belin, Paris, France, 2005.
- Dockery, D. W. and Pope, C. A.: Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines That Connect, *J. Air. Waste. Manage.*, 56, 709–742, 2006.
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J.: *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and Experimental Techniques*, Academic press, CA, USA, 2000.
- Gaie-Levrel, F., Perrier, S., Perraudin, E., Stoll, C., Grand, N., and Schwell, M.: Development and characterization of a single particle laser ablation mass spectrometer (SPLAM) for organic aerosol studies, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 225–241, doi:10.5194/amt-5-225-2012, 2012.
- Gard, E., Mayer, J. E., Morrical, B. D., Dienes, T., Fergenson, D. P., and Prather, A. K.: Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS, *Anal. Chem.*, 69, 4083–4091, 1997.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D. and Pozze, A.: The Contribution of Outdoor Air Pollution Sources to Premature Mortality on a Global Scale, *Nature International Weekly Journal of Science*, 525, 367–371, 2015.
- Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H.: Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions, *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 314–324, 1995.
- Kane, D. B. and Johnston, M. V.: Enhancing the Detection of Sulfate Particles for Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 73, 5365–5369, 2001.
- Moffet, R. C. and Prather, A. K.: Extending ATOFMS Measurements To Include Refractive Index and Density, *Anal. Chem.*, 77, 6535–6541, 2005.
- Murphy, D.: The Design of Single Particle Laser Mass Spectrometers, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 150–165, 2007.
- Poeschl, U.: Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 44, 7520–7540, 2005.
- Pratt, K. and Prather, K.: *Mass Spectrometry of Atmospheric Aerosols-Recent Developments and Applications. Part II: On-Line Mass Spectrometry Techniques*, *Mass Spectrom. Rev.*, 31, 17–48, 2011.
- Su, Y., Sipin, M., Furutani, H., and Prather, K.: Development and Characterization of an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with Increased Detection Efficiency, *Anal. Chem.*, 76, 712–719, 2004.
- Yoo, S., Chae, S., and Liu, B.: Influence of Particle Refractive Index on the Lower Detection Limit of Light Scattering Aerosol Counters, *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 1–10, 1996.
- Zauscher, M. D., Moore, M. J. K., Lewis, G. S., Hering, S. V., and Prather, K. A.: Size Range Critical for Cloud Formation, *Anal. Chem.*, 2271–2278, 83, 2011.
- Zelenyuk, A. and Imre, D.: Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer: An Introduction to SPLAT, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 554–568, 2005.

Partie C : Développement méthodologique

I- Introduction

Pour utiliser un LAAP-ToF-MS à des fins quantitatives, il faut d'abord que sa fréquence de détection des particules (ce qui inclut la détection et l'ionisation) soit constante dans le temps et représentative de la concentration en nombre des particules présentes dans l'atmosphère analysée. On a vu dans le chapitre précédent que cette fréquence de détection pouvait être influencée par de nombreux paramètres que je rappelle ici : la taille, la forme et la composition chimique des particules. Il faut ensuite, pour chacune des espèces chimiques présentes dans la particule, que le nombre d'ions produits soit proportionnel à la masse de ces espèces chimiques. Malheureusement, ce rendement d'ionisation est influencée par : l'angle d'incidence du laser sur la particule, le profil d'intensité du faisceau laser et la composition chimique de la particule.

Plus en détail, l'angle d'incidence du laser influencera l'efficacité d'ionisation car l'énergie au sein du faisceau n'est pas homogène. L'énergie reçue par la particule dépendra donc de la forme et/ou de la position de la particule par rapport au laser et induira ce qu'il est convenu d'appeler le « shot to shot variability » (Wenzel and Prather 2004). La composition chimique peut influencer les rendements d'ionisation des particules par un double phénomène. Tout d'abord, la composition chimique a un effet sur le niveau d'énergie minimum dont la particule a besoin pour former un plasma. Par ailleurs, l'énergie interne de ce plasma influence l'énergie des collisions qui produiront les ions.

Ce chapitre présente le développement d'une méthode de quantification adaptée au LAAP-ToF-MS qui implique notamment de mieux comprendre les effets de matrice qui ont été peu étudiés à ce jour. Cette méthode vise à minimiser l'hétérogénéité de l'énergie dans le faisceau laser et à surmonter les interférences induites par la composition chimique des particules. Pour appliquer la méthode, tester sa faisabilité et la valider, nous avons procédé par une comparaison du LAAP-ToF-MS à quatre autres instruments : un SMPS, un OPC, un HR-ToF-AMS (High Resolution- Time of Flight- Aerosol Mass Spectrometer) et un MAAP (multi angle absorption photometer). Cette comparaison a eu lieu au cours d'une campagne de terrain en zone urbaine à Marseille (43.30° N, 5.38° E). Etant donné que les principes du SMPS et de l'OPC ont été décrits dans le chapitre précédent, seuls le HR-ToF-MS et le MAAP seront brièvement décrits dans ce chapitre.

La méthode de quantification décrite ici a été optimisée afin d'obtenir la meilleure corrélation possible entre le LAAP-ToF-MS et le HR-ToF-AMS. Dans cet objectif, le travail a consisté à i) normaliser les intensités du signal de chacun des ions par rapport à la somme des courants ioniques totaux (TIC) obtenus pour les ions positifs et négatifs, ii) à identifier des ions spécifiques pour chacune des molécules ou des éléments d'intérêts, iii) à classer les particules par gamme de taille et iiiii) à tenir compte de l'efficacité de détection (la somme de l'efficacité de détection des diodes (ou scattering efficiency E%) et l'efficacité d'ionisation (ou hit rate HR%)) pour le calcul des concentrations. Le développement de cette méthode a fait l'affaire d'un article scientifique publié dans le journal « Talanta ».

II- Présentations des instruments complémentaires

II-1- HR-ToF-AMS

L'*Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) développé par Aerodyne Inc. (Jayne et al. 2000) est une technique pour la mesure de l'aérosol en ligne basée sur la spectrométrie de masse. Elle permet la mesure des concentrations massiques de différentes catégories d'espèces chimiques (bulk measurements). L'AMS a très largement participé à faire évoluer les recherches sur l'aérosol atmosphérique puisqu'il a permis pour la première fois de quantifier en temps réel des composantes organiques et inorganiques (nitrate, sulfate, ammonium, chlorure) dans l'aérosol submicronique. Cet instrument existe sous trois versions différenciées par l'analyseur utilisé qui peut être un quadripôle (Q-AMS) (Jayne et al. 2000), un ToF compacte (C-ToF-AMS) et la version haute résolution (HR-ToF-AMS) (DeCarlo et al. 2006). Le modèle HR-ToF-AMS utilisé dans nos études est présenté dans la Figure 24 .

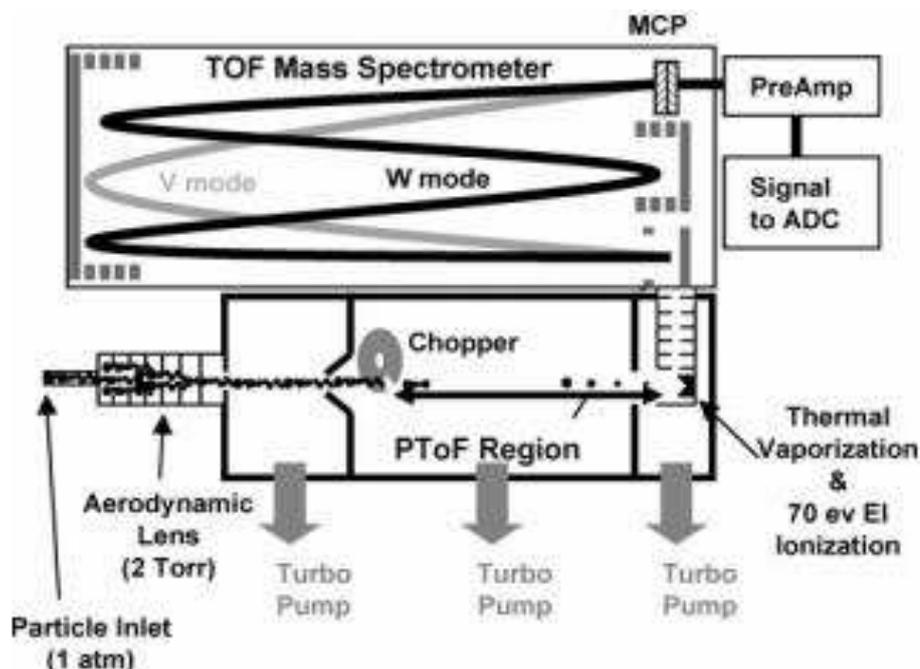


Figure 24: Schéma du High Resolution - Time of Flight - Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) en mode V ou W (DeCarlo et al. 2006)

Le HR-ToF-AMS et le LAAP-ToF-MS, ont plusieurs points en commun. Sur les deux instruments, l'aérosol est focalisé par une série de lentilles atmosphériques qui transforment le nuage d'aérosols en un faisceau d'aérosols de taille inférieure à 1 μm de diamètre. Les lentilles utilisées sur les deux spectromètres sont identiques et ont été décrites dans le chapitre précédent. Après introduction, le diamètre des particules est, dans les deux cas, déterminé par un temps de vol qui donne accès au diamètre aérodynamique de la particule. Toutefois, l'AMS travaille avec un "chopper", un disque fendu, ayant une fréquence de rotation comprise entre 100 Hz et 150 Hz qui permet l'entrée dans le temps de vol à des bouffées d'aérosols tandis que le LAAP-ToF-MS travaille en introduction continue.

Après détermination de la granulométrie, les procédures de volatilisation et d'ionisation sont très différentes entre les deux appareils. Le LAAP-ToF-MS utilise l'ablation et l'ionisation laser ce qui autorise une analyse mono-particulaire et donne accès aux espèces réfractaires telles que les métaux. Avec le HR-ToF-AMS, les aérosols sont volatilisés après impaction sur une surface en tungstène chauffée à 600 °C. Tous les aérosols de même taille aérodynamique sont donc analysés simultanément puisqu'ils arrivent au même instant sur la plaque de volatilisation. L'AMS n'est donc pas accessible et seules les espèces non réfractaires sont analysables. Les gaz produits sont ionisés par impact électronique (MS/IE) 70 eV et enfin séparés par l'analyseur (HR-ToF). Le HR-ToF-AMS peut fonctionner en

différents modes : Mass Spectra (MS) ou en mode Time of Flight (ToF). En mode MS, le « chopper » est alternativement en position « closed » (il empêche la transmission des particules) permettant la mesure du bruit de fond de l'instrument, ou « open » (il transmet les particules en continue). L'analyse en mode MS renvoie le spectre de masse moyen d'une population de particules sur un pas de temps donné sans distinction de taille des particules. Ce mode est utilisé pour une analyse quantitative de l'aérosol. Il est également possible d'opérer le HR-ToF-AMS en mode p-ToF pour accéder à la distribution en taille des particules. Le chopper est alors en position « chopped » où il transmet les particules dans la chambre par paquet. Dans ce cas, les temps d'analyses sont compris entre 1 et 5 minutes. Il offre une haute résolution temporelle que l'on peut assimiler à de l'analyses en temps réel. Ce mode « chopped » est utilisé dans nos études.

II-2- MAAP

Le « multi angle absorption photometer » (MAAP) est une technique qui mesure le carbone élémentaire (ou carbone noir) par des moyens optiques. Le carbone noir est collecté en continu sur une bande de filtres. La mesure de la teneur en carbone noir est déterminée en continu par mesure simultanée de l'absorption optique et de la diffusion de la lumière. Une combinaison de techniques (absorption et diffusion) fournit des mesures plus sensibles et fiables puisque la réflexion et la diffusion de la lumière se font dans des directions multiples suivant les différentes tailles et formes des particules. La Figure 25 présente un schéma et une photo du MAAP.

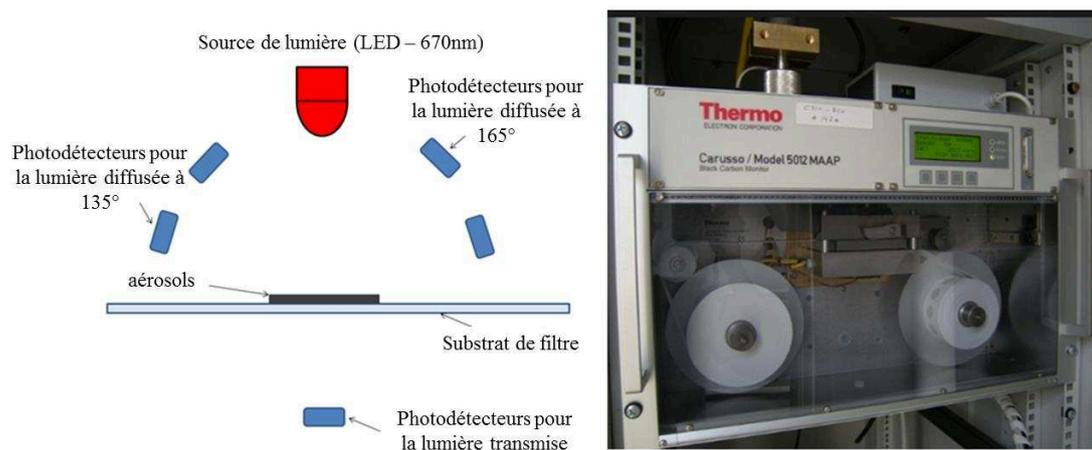


Figure 25: schéma représentatif du MAAP

III- Développement d'une méthode de quantification pour 6 compositions chimiques présentes dans les aérosols atmosphériques.



Development of an analytical methodology for obtaining quantitative mass concentrations from LAAP-ToF-MS measurements



Rachel Gemayel^{a,*}, Brice Temime-Roussel^a, Nathalie Hayeck^{a,1}, Adrien Gandolfo^a, Stig Hellebust^{a,2}, Sasho Gligorovski^{a,b,**}, Henri Wortham^a

^a Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France

^b State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510 640, China

ARTICLE INFO

Keywords:

Single aerosol
Laser ablation, LAAP-ToF-MS
Matrix effect
Quantification

ABSTRACT

Laser ablation aerosol particle-time of flight mass spectrometer (LAAP-ToF-MS) measures the size number of particles, and chemical composition of individual particles in real-time. LAAP-ToF-MS measurements of chemical composition are difficult to quantify, mostly because the instrument sensitivities to various chemical species in the multicomponent atmospheric aerosol particles are unknown. In this study, we investigate a field-based approach for quantitative measurements of ammonium, nitrate, sulfate, OC, and EC, in size-segregated atmospheric aerosols, by LAAP-ToF-MS using concurrent measurements from high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS), and multi-angle absorption photometer (MAAP). An optical particle counter (OPC) and a high-resolution nanoparticle sizer (scanning mobility particle sizer, or SMPS), were used to measure the particle size distributions of the particles in order to correct the number concentrations. The intercomparison reveals that the degree of agreement of the mass concentrations of each compound measured with LAAP-ToF-MS and HR-ToF-AMS/MAAP increases in the following order $\text{NH}_4^+ < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{EC} < \text{OC} < \text{Cl}^-$ with r^2 values in the range of 0.4–0.95 and linear regression slopes ranging between 0.62 and 1.2. The factors that affect the mass concentrations measured by LAAP-ToF-MS are also discussed in details. Yet, the matrix effect remains one of the strongest limiting factor to achieve an absolute quantification of the aerosol chemical composition.

In the future we suggest the development of a methodology based on the calculation of the response factors generated by different types of particles, which could possibly resolve certain difficulties associated with the matrix effect.

1. Introduction

Atmospheric aerosol particles largely influence the air quality in urban and semi urban environments. It is known that high particle mass concentrations can induce hazardous respiratory health effects [1]. Adverse health effects are associated with particles having aerodynamic diameters smaller than 2.5 μm (PM 2.5). Namely, the size range of particles inferior of 2.5 μm is well correlated with the human mortality rates [2]. A recently performed global atmospheric chemistry model [3] aimed to calculate the concentrations of pollutants, reported that 3.3 million people die prematurely every year as a result of air pollution, mostly associated with PM 2.5. These authors [3] predicted that by 2050 the number of particles-induced deaths worldwide could rise to 6.6 million per year.

Also, aerosol particles have a large impact on Earth's climate by scattering and absorbing radiation and by serving as nuclei for cloud formation [4].

Comprehensive knowledge about the physical and chemical properties of aerosols is crucial for properly evaluating the effects of aerosols on human health, air quality and climate changes [5]. Therefore, long-term monitoring of atmospheric particles and quantification of chemically resolved composition in ambient particles is of paramount importance for developing legislative tools and creating clean air action plans. Recently, Gemayel et al. [6] presented the ability of a recently launched commercial single particle mass spectrometer, the laser ablation aerosol particle-time of flight mass spectrometer (LAAP-ToF-MS; Aeromeg GmbH) to detect and analyze atmospheric particles. However, the quantification of the chemical

* Corresponding author.

** Corresponding author at: Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France.

E-mail addresses: rachel.gemayel@etu.univ-amu.fr (R. Gemayel), gligorovski@gig.ac.cn (S. Gligorovski).

¹ Current address: Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France.

² Current address: Dept. Chemistry, University College Cork, College Road, Cork, Ireland.

composition by laser desorption ionization (LDI) technique appears to be a challenging task due to inhomogeneous laser beam profile [7] (the effects of the shot-to-shot single particle ion signal fluctuations), size-dependent particle transmission efficiency and matrix effect on detection and ionization [8]. There is an important number of studies [9–14] which demonstrates that quantification of the chemical composition by LDI techniques is feasible by mathematical and comparative methods. The comparative approach consist to converts the ion intensity produced by LDI into mass concentration. The conversion is based on comparison to another techniques for particle analysis [8,10,15–19].

It has been questioned as to whether laser desorption ionization (LDI) analysis of aerosols can be used to quantitatively assess the amounts of specific chemical species such as organic compounds (OC) and elemental carbon (EC) in ambient particles. Healy et al. and Jeong et al. developed the idea of quantifying aerosol chemical composition based on the specific ion intensities response factors using concurrent quantitative measurements including an Organic/Elemental carbon analyser and a high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) [18,19].

For example, aerosol time of flight mass spectrometer (ATOFMS) has been used in a number of atmospheric measurement campaigns and provides complementary information on aerosol chemistry and particle variability in the environment [20,21]. Single particle mass spectrometers such as ATOFMS provide information on the number concentrations of chemically distinct particle types, showing how these concentrations change over time [22,23]. The same methodology [10,15,24] was also adopted in this study with an additional step based on the calculation of a response factor of the LAAP-ToF-MS for different size ranges in order to quantify several chemical compounds.

In this study we compared the performances of LAAP-ToF-MS against another well-established commercial mass spectrometer, high resolution-time of flight-aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) (Aerodyne research Inc.) with the aim of quantitative determination of chemical compounds within the atmospheric aerosol particles. In addition, a multi-angle absorption photometer (MAAP, Thermo Sci., model 5012) was also employed to analyze the elemental carbon. An optical particle counter (OPC) and a high-resolution nanoparticle sizer (scanning mobility particle sizer, or SMPS), were measuring the particle size distributions of the aerosol particles for the purpose of correcting the number concentrations as measured by the LAAP-ToF-MS. The emerging outcomes of these comprehensive measurements together with the developed methodology to quantify the chemical composition of the atmospheric particles are described below.

2. Methodology

2.1. Sampling sites and instruments

The measurements were performed from 19 January until 29 January 2015 at the campus of Aix Marseille University situated in the city center of Marseille (43.30°N, 5.38°E). The site is influenced by many aerosol sources since the sampling point was located about 300 m from the railway station, 500 m from the highway and 1.3 km from the harbor. For these measurements a single particle laser ablation mass spectrometer, LAAP-ToF-MS [6], was applied for on-line and continuous monitoring of single aerosol particles. The working principle of LAAP-ToF-MS is detailed by Gemayel et al. [6]. Briefly, LAAP-ToF-MS is equipped with aerodynamic lenses which focus particles in the range between 80 nm and 700 nm into a narrow beam. The particle beam passes through a nozzle where the particles are accelerated depending on their size (vacuum aerodynamic diameter, d_{va}). Then the particle beam travels through two light scattering detection stages (laser diodes, wavelength: 405 nm). The vacuum aerodynamic diameter is calculated from the time of flight of the particle between the two detection stages [6]. The second detection stage triggers an excimer laser ($\lambda = 193$ nm; irradiance: approx. 10^9 W cm⁻²) (EX 5, GAM Laser, Inc) to pulse and ablate the particles. The Gaussian profile of the

laser beam, hot spots in the laser beam and shot-to-shot variation in laser pulse characteristics [7,8], are three parameters that strongly affect the ionization and detection of the particles. Therefore, two mathematical quantities are introduced to quantify the detection efficiency, i) the scattering efficiency which corresponds to the ratio between the number of particles detected by the laser diodes and the number of particles entering the instrument and ii) the hit rate which is defined as a ratio between the number of particles ionised by the ionization laser and the number of particles detected by the laser diode [6,25,26]. The generated ions are analyzed in a bipolar time of flight mass spectrometer with the resolution $m/\Delta m > 600$.

In this study, LAAP-ToF-MS was used to measure the size-resolved chemical composition of single particles in the size range between 150 nm and 1 μ m. The dual ion mass spectrum was treated subsequently in MATLAB (R2013b). A HR-ToF-AMS [27,28] was used for real-time measurements of size resolved aerosol chemical composition. A Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP, Thermo Sci., model 5012) [29] was used to measure elemental carbon, an Optical Particle Counter (OPC 1.109, Grimm) and a high resolution nanoparticle sizer Scanning Mobility Particle Sizer (TSI, SMPS 3936) were used to measure the particle size distributions to correct the number concentrations measured by LAAP-ToF-MS. All instruments were connected to the same sampling system consisting of a TSP (Total suspended particulates) inlet located approximately 3 m above the ground level. The sampled air was dried using an aerosol diffusion dryer system maintaining the relative humidity in the line below 30%. The sample air flow was then split and diverted to each of the instruments using a custom built flow splitter. In order to allow a direct comparison between the HR-ToF-AMS the LAAP-ToF-MS and the MAAP, a PM1 cyclone was installed at the inlet of the MAAP.

2.2. Comparison of the analyzed data

In a very recent study, Gemayel et al. [6] reported the low detection efficiency of 2.5% for the laser scattering diodes with respect to the particles having a diameter of 450 nm and even lower detection efficiency for smaller particles. Therefore, it is essential to scale the LAAP-ToF-MS data with those obtained by OPC and SMPS. Then, the next step would be the comparison of the data obtained by LAAP-ToF-MS with the data obtained by HR-ToF-AMS and MAAP. Hence, it is crucial that HR-ToF-AMS and MAAP are able to detect the total particle mass concentrations. SMPS and OPC detect particles in the range 14–650 nm and 0.25–30 μ m, respectively. Therefore, for comparison purpose and scaling the data of LAAP-ToF-MS the particle concentrations in the range between 150 nm and 250 nm measured by SMPS were used in this study. Then for the other size ranges, the particle concentrations measured by the OPC are used.

Different types of diameters are measured by the instruments applied in this study, i.e. electrical-mobility diameter for SMPS, geometrical diameter for OPC and aerodynamic diameter for LAAP-ToF-MS. Therefore, the determination of the detection efficiency requires a homogeneity between the three types of diameters.

DeCarlo et al. reported that geometrical diameter (d_g) is equal to the electrical-mobility diameter (d_{me}) in case of spherical particles (shape factor = 1). In this study, the particles are considered as spherical which implies an equivalence between geometrical and electrical-mobility diameter [30]. Thereby, to convert these two diameters to vacuum aerodynamic diameter (d_{va}) the Eq. (1) is applied

$$d_{va} = d_{me} \times density \times factor_{shape} \quad (1)$$

In this case, the factor shape is also considered equal to 1 and the particle density is assumed to be 1.5 g cm⁻³ [1]. However, one should be aware that use of these values for density and shape factor could induce errors to the quantification. The average of shape factor and the average of density is different even for different periods of the day [31,32]. On the other hand, Liu et al. demonstrated that OPC

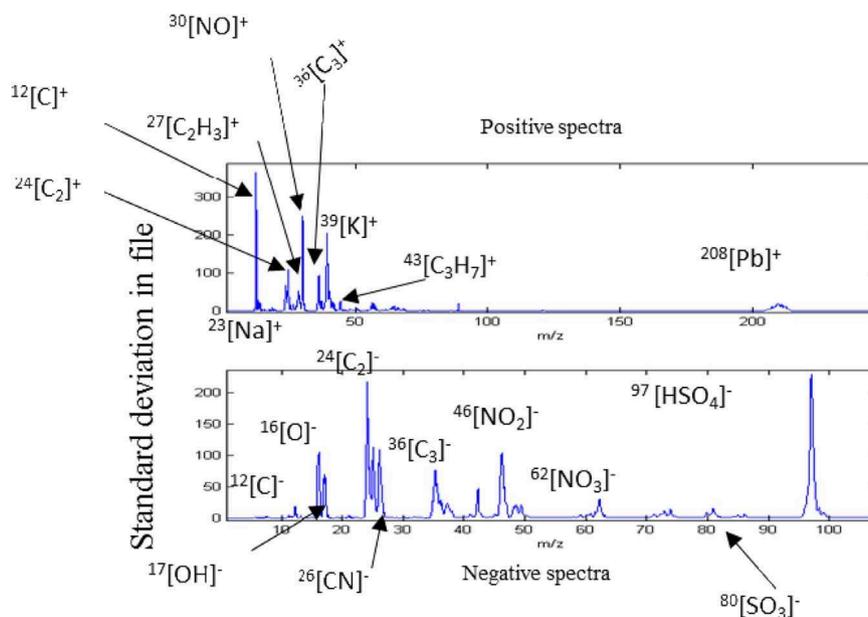


Fig. 1. Average of all the measured spectra during the field campaign.

underestimates the size of ambient particles because they have a refractive index (n) lower than the refractive index of the model particles (in this case polystyrene latex $n = 1.6$) used to calibrate the OPC [33]. The maximum underestimation of the particle size occurs for particles size comparable to the wavelength ($\lambda = 655$ nm) used for the OPC.

2.3. Scaling of the LAAP-ToF-MS data

For data analysis, approximately 112,000 dual-ion single-particle mass spectra (Fig. 1) have been collected for particles in the range between $d_{va} = 225$ nm ($d_{me} = 150$ nm) and $d_{va} = 1.5$ μ m ($d_{me} = 1$ μ m).

A representative spectrum of the total ionised particles is presented in the Fig. 1. In this figure, the standard deviation between the intensities of each m/z during the whole duration of the field campaign is presented in function of m/z for positive and negative ions. The choice of the standard deviation is based on the aim of this study, to present a maximum of detected ions and to emphasize the ions that change during the measurements. These ions correspond mostly to the typical compounds observed in the urban aerosols: sulfate, nitrate, potassium, ammonium, organic compounds (OC), elemental carbon

(EC). Other ions correspond to metals such as iron and lead and ions corresponding to chloride and sodium. The presence of such ions is reasonable considering that the experimental campaign was held near the highway and the harbor. The chloride can be derived from different chemical combinations such as NaCl (sea salt) or ammonium chloride (industrial aerosol). The discussion about the presence of these ions is further elaborated in section “Discussion”. All the collected data are normalized in function of particles size.

Fig. 2 shows the repartition of the number of particles in different size ranges as detected by OPC/SMPS and the number of particles ionised by the LAAP-ToF-MS during all the campaign, for particle size ranges corresponding to the one detected by OPC/SMPS. The number of ionised particles by LAAP-ToF-MS is considered as the number of exploitable spectra. The detection efficiency (D %) of LAAP-ToF-MS is defined as the ratio between the number of particles sized and ionised by LAAP-ToF-MS and the number of particles measured by OPC/SMPS.

The detection efficiency of LAAP-ToF-MS varies in function of particle size ranges. For example, it is very low ca. 0.01% for particle size ranges below 400 nm. Then, starting from 400 nm it increases stepwise reaching about 1% for the size range 580–650 nm, and it

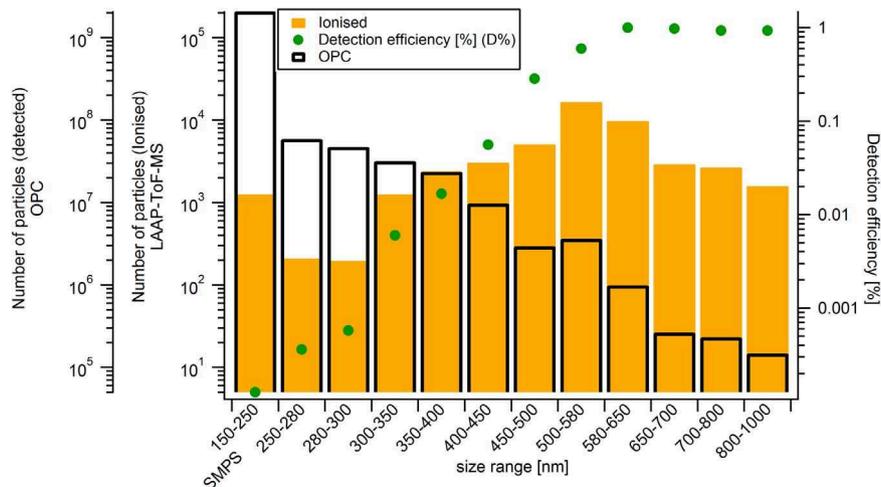


Fig. 2. Comparison between the number of particles ionised by LAAP-ToF-MS and the number of particles detected by OPC during the field campaign and the average detection efficiencies of the LAAP-ToF-MS for different size ranges (d_{me}).

remains constant up to 1 μm .

The relative standard deviation (RSD) for the detection efficiency calculated for each 5 min measurements widely varies depending on the number of detected particles. For example, the number of detected particles is very high for the particle range 500–580 nm, and consequently the RSD on the detection efficiency is about 50%. However, the uncertainty of the detection efficiency is more than 200% for particles size ranges below 400 nm and over 1000 nm.

To reduce the uncertainty of the quantification, the detection efficiency was averaged every 60 min as described in the section below and the totality of the spectra is grouped into eight different size ranges expressed as d_{me} , as follows: 150–250 nm, 250–400 nm, 400–450 nm, 450–500 nm, 500–580 nm, 580–650 nm, 650–1000 nm. The corresponding RSD are listed as follows 103%; 106%; 57%; 51%; 50%; 45% and 73%, respectively. The first range (150–250 nm) corresponds to the size range as detected by the SMPS while the others correspond to the size range detected by the OPC.

2.4. Methodology

Table 1 lists the ion markers chosen to monitor main particle components by the LAAP-ToF-MS. As previously used by single particle mass spectrometer studies (i.e. ATOFMS) [19,24,34–37], the list includes sulfate, ammonium, nitrate, chloride, organic compounds (OC) and elemental carbon (EC).

The first step in reducing uncertainties on detection efficiency consists of reducing the shot-to-shot effect due to the inhomogeneity in the laser beam by normalizing the intensities of the specific marker ions produced by the LAAP-ToF-MS (as listed in Table 1) to the total ion current (TIC) of the corresponding dual ion spectrum (I_i). As a second step, the mean value of the intensity of TIC-normalized marker ions ($^1I_{i,t}$) is calculated for each hour and assigned to different size ranges (different n) ($^1I_{i,n,t}$).

Then the corresponding intensities of different ions ($^1I_{i,n,t}$) measured by LAAP-ToF-MS are divided by the corresponding size-specific detection efficiency (D) calculated for each hour: $^1I_{i,n,t}^D$.

For each particle component and in each particle size range, an average response factor over the whole campaign ($RF_{i,n}$) is determined as

$$RF_{i,n} = \frac{^1I_{i,n}^D}{\bar{C}_{i,n}} \quad (2)$$

where $^1I_{i,n}^D$ is the LAAP-ToF-MS averaged scaled ion intensity and $\bar{C}_{i,n}$ is the mean mass concentration derived from the HR-ToF-AMS data acquired in the P-tof mode [38].

The hourly LAAP-ToF-MS reconstructed mass concentrations were then calculated by dividing the TIC-normalized marker ion intensities scaled by the corresponding size-specific detection efficiency, $^1I_{i,n,t}^D$, by

Table 1
The list of specific ions for ammonium, EC, chloride, nitrate, OC, and sulfate.

No of the chemical composition, i	Chemical composition	Specific ions for the chemical composition	m/Z
$i = 1$	Ammonium	NH_4^+	+ 18
$i = 2$	Elemental carbon	C^+ ; C_2^+ ; C_3^+ ; C_4^+	+ 12; + 24; + 36; + 48
		C^- ; C_2^- ; C_3^- ; C_4^-	- 12; - 24; - 36; - 48
$i = 3$	Chloride	Cl^-	- 35
$i = 4$	Nitrate	NO^+ ; NO_2^- ; NO_3^- ; $\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$	+ 30; - 46; - 62; - 125
$i = 5$	Organics	C_2H_3^+ ; C_2H_5^+ ; C_3H^+ ; C_3H_7^+ ; $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	+ 27; + 29; + 37; + 43; - 59
$i = 6$	Sulfate	SO_3^- ; HSO_4^-	- 80; - 97

the mean size-specific response factor $RF_{i,n}$ and by summing over the whole size range:

$$M_{i,n,t} = \frac{^1I_{i,n,t}^D}{RF_{i,n}} \quad (3)$$

The sum of the mass concentrations calculated over the whole size ranges are defined by $M_{i,\Sigma n,t}$.

The $M_{i,\Sigma n,t}$ are compared to the hourly averaged mass concentrations measured by HR-ToF-AMS for the same chemical moieties listed in Table 1 ($C_{i,\Sigma n,t}$). During this campaign, ammonium concentrations were insufficient to work with the P-ToF mode and thus to express these concentrations in function of size range. On the other hand, the MAAP measurements provide a total concentration of EC for particles ranging between 1 nm and 1000 nm. For the analysis of these two compounds, ammonium and EC an additional step was used to calculate the response factor. The developed methodology is given in the Supplementary Information.

3. Results

3.1. Response factor

The obtained response factors ($RF_{i,n}$) from this study were compared to those obtained by Healy et al. [18] using an ATOFMS which operational principle (laser ablation) is similar to the one by LAAP-ToF-MS. However, the comparison was not an easy task because the characteristics of the ionization laser are not the same (ATOFMS: $\lambda = 266$ nm, $E = 1.3$ mJ; LAAP-ToF-MS: $\lambda = 193$ nm, $E = 4$ mJ). For this reason we compared only the ranking. Another major difference is that the RF in this study were calculated for each size range while the RF in Healy et al. [18] were estimated for a bulk particle ranging between 150 nm and 1067 nm. For this reason, the RF of the most abundant size range (500–580 nm) has been chosen for comparison. The relative importance of the RF obtained by the two instruments (LAAP-ToF-MS and ATOFMS) were equivalent as shown in Fig. 3 B. The RF of the compounds is presented in a decreasing order as follows: EC > sulfate ~ nitrate > organic > ammonium. As a result, in spite of the difference between the two wavelengths used by the two compared instruments (i.e. 193 nm for LAAP-ToF-MS and 266 nm for ATOFMS), both instruments give the same result, i.e., the highest signal is obtained for EC and the lowest for OC and ammonium. Although the amount of chloride ions generated per mass unit is in the same order of magnitude as those of nitrate and sulfate, the chloride was not included in this comparison because it was not measured by ATOFMS [18].

As a second step, the influence of particle size on the absolute RF was examined. As the RF is the ratio between the signal intensity and the mass concentration, a decrease in RF implies that for the same mass concentration the quantity of generated ions decreases. Fig. 3A shows the behavior of the response factor of each chemical compound for different particle sizes. It can be noticed that the RF decreases considerably when the size range increases. As a result, the quantity of generated ions decreases with the particle size but this depends on the considered compound. This result is surprising because the bigger particles should contain higher amount of compounds. Two phenomena could explain this result. First, the light emerging from the excimer laser is independent of the particle size so that, the quantity of energy available per mass unit decreases when the particle size increases [10,39]. The second reason is linked to the particle composition which depends on the size. The composition of the smaller particle facilitates the ionization mechanism [8,10,39]. This effect of the matrix will be discussed more in details below.

3.2. Evolution of the mass concentration

The results of the comparison between the hourly averaged mass concentrations obtained by the HR-ToF-AMS and MAAP with those

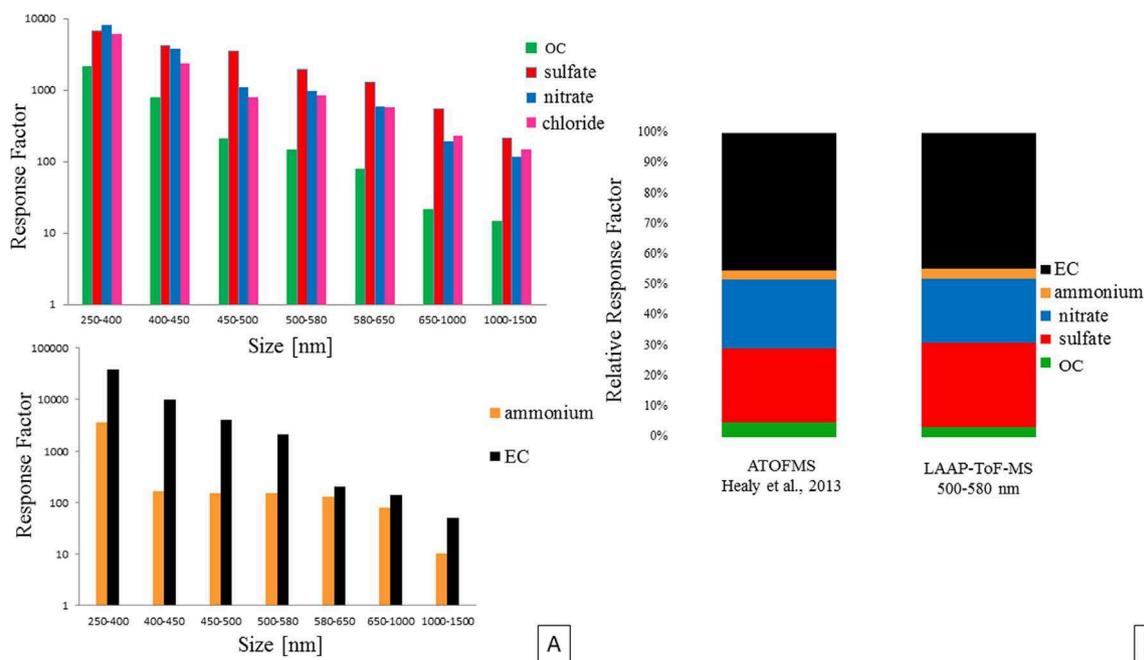


Fig. 3. A) The calculated response factors for LAAP-ToF-MS as a function of particle size range. B) Relative response factors of some ion markers obtained with ATOFMS measurements of bulk particles between 150 et 1067 nm (Healy et al. [18]) and LAAP-ToF-MS measurements of particles in the size range 500–580 nm (this study).

derived from the LAAP-ToF-MS are presented in Fig. 4 and Fig. 5. The time series of the reconstructed mass concentrations from the three instruments are in good agreement.

The difference between the mass concentrations derived from the LAAP-ToF-MS and those given by the HR-ToF-AMS and the MAAP is expressed as an “error” and is calculated according to Eq. (4):

$$error = \frac{LAAP_ToF_MS - HR_ToF_AMS}{HR_ToF_AMS} \times 100 \quad (4)$$

An error equal to zero signifies an excellent agreement between

LAAP-ToF-MS and HR-ToF-AMS/MAAP. An overestimation by the LAAP-ToF-MS is translated by an error above zero, while an underestimation by the LAAP-ToF-MS is interpreted by an error below zero.

To interpret statistically the good agreement between the two instruments, the concentrations of each compound measured with LAAP-ToF-MS versus HR-ToF-AMS/MAAP are reported on Fig. 6. The degree of the agreement increases in the following order $NH_4^+ < SO_4^{2-} < NO_3^- < EC < OC < Cl^-$ with r^2 values in the range of 0.4–0.95 and slopes extrapolated from the linear regressions range between 0.6 and 1.2. This result is satisfying given: i) the uncertainties and assumptions associated to the

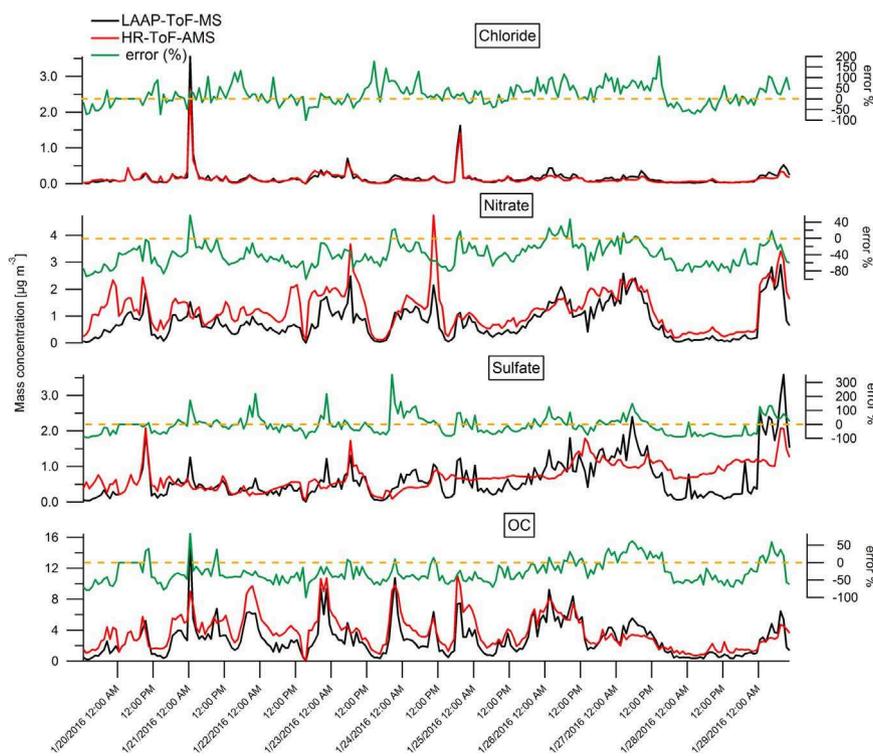


Fig. 4. Comparison of the mass concentrations determined by LAAP-ToF-MS and HR-ToF-AMS and the consecutive errors for OC, sulfate, nitrate and chloride.

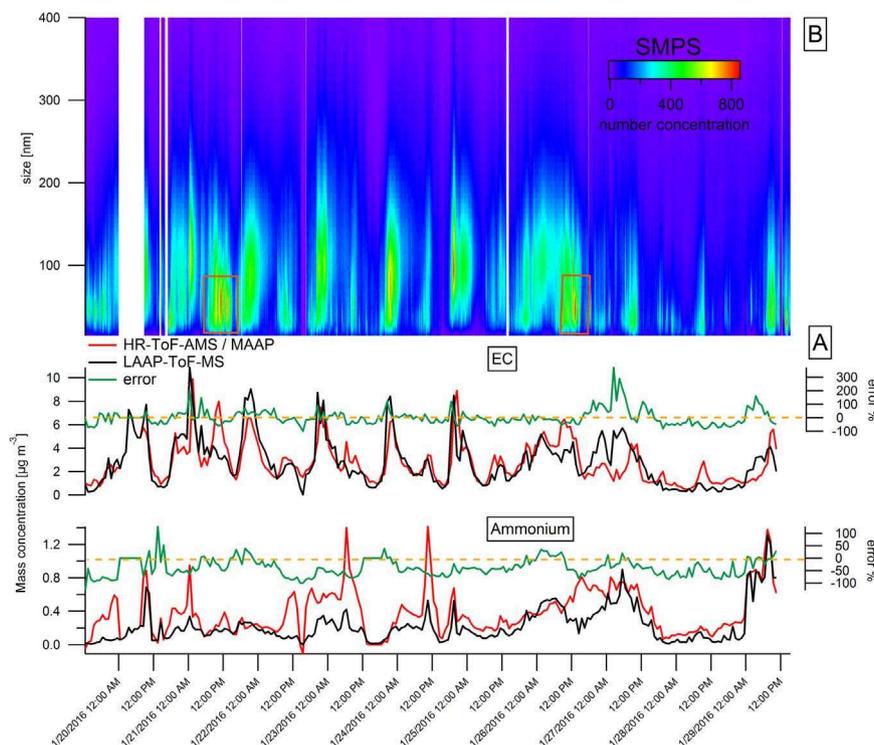


Fig. 5. A) Comparison of the mass concentrations determined by LAAP-ToF-MS and HR-ToF-AMS/ MAAP and the corresponding errors for ammonium and EC B) The number concentration of different size range detected by SMPS.

conversion of ion intensity to mass concentration of chemical species i.e., the factor shape was assumed equal to 1 (spherical particles), the density was considered constant (1.5 g cm^{-3}) and the detection efficiency was based on the particle detection instead on the detection of the given compound considered in this study, ii) the limitations generally attributed to single laser mass spectrometers in association with the matrix effect on desorption and ionization processes.

Three parameters could explain different results obtained during the comparison between LAAP-ToF-MS and HR-ToF-AMS/MAAP: 1) the matrix effect influencing the results using LDI techniques, 2) the detection limit in size (LAAP-ToF-MS:150–1000 nm; MAAP: PM1) and 3) the effect of relative humidity. In this study, the sampled air was dried using an aerosol diffusion dryer system, which considerably reduces the effect of the relative humidity.

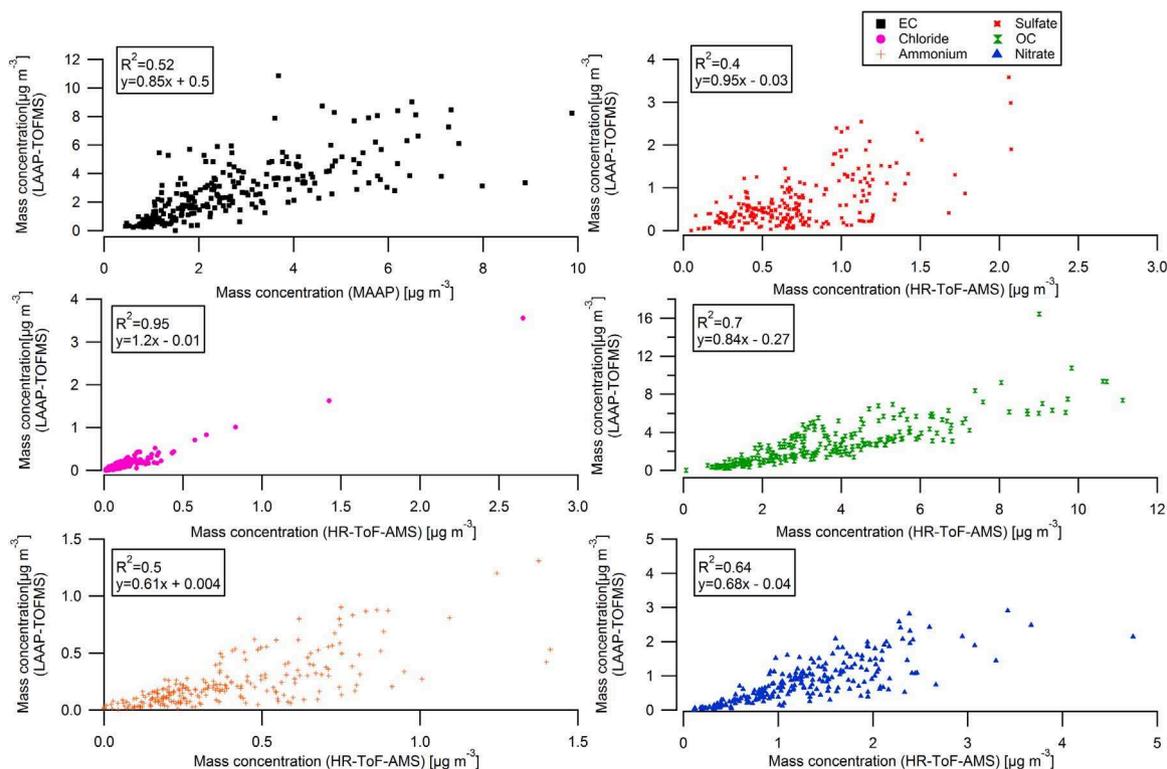


Fig. 6. Intercomparison of mass concentrations determined by LAAP-ToF-MS and HR-ToF-AMS/MAAP for EC, chloride, ammonium, nitrate, sulfate, and OC.

Yet, in comparison to the HR-ToF-AMS/MAAP, LAAP-ToF-MS underestimate the mass concentrations of ammonium, EC, sulfate, OC and nitrate (Fig. 6). Nevertheless, a statistical test (correlation coefficient) carried out on the errors calculated for the various species, indicates that moderate correlations exist between nitrate-sulfate (0.50) and nitrate-OC (0.48), suggesting that these errors are linked mostly to the matrix effect.

4. Discussion

The matrix could have an impact on particles detection by mean of the scattering laser and the ionization rate. Since the effect of the scattering laser is already included in the detection efficiencies values, the attention was focused on the matrix effect on the ionization rate.

This matrix effect in the laser desorption studies is still misinterpreted and under discussion [8,40]. Thomson et al. suggested that the energetic level necessary to obtain an ion production of a constituent strongly depends on other compounds present within the particle under analysis [39]. These authors demonstrated that the ion formation threshold for NH_4NO_3 with a 193 nm ionization laser, presents the lowest value (4.2–5.6 MW cm^{-2}) compared to the combination of other species such as ammonium sulfate (23–57 MW cm^{-2}). On the other hand, Reinard et al. (2008) have shown that numerous interactions exist in the plasma between the ions produced. According to these authors two cases have to be considered [35]:

In plasma with low ion density, few collisions occur between ions, as a result, ions having low electronic affinity will survive and will be dominant. On the other hand, ions with high electronic affinity constitute the lower fraction of the total ion signal [35]. In plasma with high ion density many collisions occur and ions with low electronic affinity are deactivated; the high electronic affinity ions are dominant [35].

In this work, because field experiments were performed and because the analytical results represent hourly averaged values, it is difficult to evaluate the individual relative importance of each phenomenon (the effect of a dense plasma and the effect of the threshold ionization energy that is, the minimum energy required to produce a detectable ion signal).

Therefore, the interactions between mass concentration of one species and the intensity of other species' signal, were evaluated. For this purpose, the correlations between concentration levels of each species (EC, OC, chloride, ammonium, nitrate and sulfate), and the individual errors of other species were assessed. Errors were calculated based on Eq. (4).

These calculations lead to 36 possible combinations for the six considered compounds in this study including the effect of each compound on its own. On a first glance (Fig. 7), it can be noticed, for each species, the absence of a systematic correlation between the mass concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) and its own error (%). This observation immediately discard the possibility of an error associated with the concentrations of the compounds in the sample. Among the 30 remaining combinations, only 8 exhibits statistically relevant correlation coefficients (> 0.4) which are shown in Fig. 7.

4.1. Factors influencing the error on the mass concentrations of OC

One of the limitations of the single aerosol mass spectrometers based on laser ablation is the variation of the ablation efficiency in function of particle size and chemical composition [41,42]. Kane and Johnston evaluated the ablation efficiency with respect to simple laboratory-generated oleic acid particles. However, when ablating polydisperse multicomponent aerosols, such as that found in a real atmosphere, the measurements can be influenced greatly by the presence of additional chemical species in the particle. Therefore, they also measured the ablation efficiency of mixed oleic acid and ammonium nitrate in a ratio of about 10:1 by mass. They demonstrated that

for each size, ablation efficiencies of the mixed particles are greater than pure oleic acid by a factor of 3 and smaller than pure ammonium nitrate [41].

Even though the average ratio between OC and nitrates is about 3 in this study, it is clear that the presence of ammonium and nitrates has improved the ionization of the OC (Fig. 7).

Since nitrate and ammonium are simultaneously present in both studies, it is impossible to identify which species (nitrate or ammonium) is responsible for the variation of the signal.

In this study a dependence of the OC signal (the same order as the one for nitrates) with respect to the concentration of sulfate was observed. Kane and Johnston [41] did not evaluate this influence because they followed only positive ions which does not allow sulfate analysis.

Considering that atmospheric aerosols contain nitrate and sulfate in the form of ammonium nitrate and ammonium sulfate, it can be envisaged that the variation of OC signal is associated with the ammonium rather than nitrate or sulfate. To confirm this hypothesis, additional measurements are necessary with other types of ammonium salts. The ammonium chloride could be a good choice because chloride concentrations does not affect the OC signal.

4.2. Factors influencing the error on the mass concentrations of sulfate

The signal of sulfate is largely influenced by the nitrates, the OC, and EC (Fig. 7). To the best of authors knowledge, the influence of nitrate and EC on the sulfate, as observed in this study, was not previously evaluated in laboratory experiments. Kane and Johnston have studied the influence of OC on the signal of sulfate. These authors have shown that coatings of 1-naphthyl acetate applied on an aerosol of ammonium sulfate, in a volume ratio 3:1, resulted in a 20% increase in the detection of sulfate. In the present study, the ratio OC/ sulfate that is 10:1, is expressed in mass concentration; thus cannot be directly compared to the study by Kane and Johnston. The error of the OC signal varies between -100 and + 200% which results in a total variation of 300%. This dependence with respect to the sulfate exhibits the same trend as the study by Kane and Johnston, with much bigger values in this study (300%) against 20% [42]. The reason for such a big discrepancy is not clear yet.

4.3. Factors influencing the error on the mass concentrations of nitrates

The EC is the only species affecting the error on nitrates signal. This correlation, to the best of authors knowledge was not studied before. On the other hand, in the present study no influence of OC was observed on the nitrates as was also the case in the study by Kane and Johnston [41].

4.4. Factors influencing the error on the mass concentrations of EC

In a very recent study, Ahern et al. have demonstrated that the ionization of organics leads to the formation of ion C_x^+ which interferes with one of the fragments used to follow the signal of EC [42]. Fig. 7 shows that the error on EC is mostly positive ranging between -80% and 380% and that this error is well correlated with the concentration of the organics ($R^2 = 0.42$). Thus, it seems that the presence of organics leads to an overestimation of EC.

On the other hand the specific ions which were chosen for the quantification of EC, are exclusively of type C_x^+ and C_x^- where x ranges between 1 and 4. The fragments C_x ($x > 4$) were not considered, neither positive nor negative, because the signal/noise was too low. Thus, these C_x ($x > 4$) ions could affect the quantitative measurements of EC. Fig. 7 shows that OC affects the error of EC which origin could be the modification in the ionization mode of EC, in presence of organic

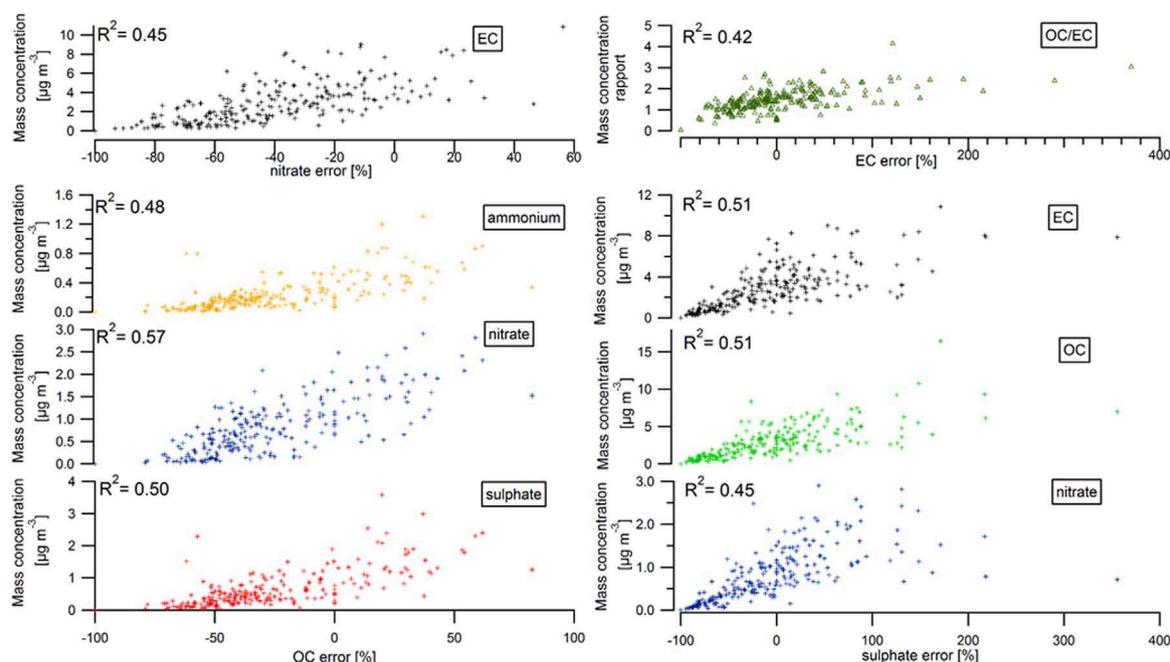


Fig. 7. Influence of some mass species concentrations on other species' errors.

species. Several studies [36,37,43,44] observed such influence of OC on EC, and they even used the fragmentation mode of EC to identify their sources.

In the present study, the response factors of EC are calculated from the C_x^+ fragments, where x ranges between 1 and 4. Nevertheless, the presence of organics favors the fragmentation of EC in a sense that x in the produced ions of EC, ($C_x^{+/-}$), ranges between 1 and 3. Under such conditions, all the ions emerged from the ionization of EC were considered, which is not the case for the particles poor in organic material, where EC is less fragmented ($C_x^{+/-}$ with $1 < x < 8$).

MAAP measurements do not cause fragmentation of the atmospheric aerosols in function of particles diameter. Thus, it gives the average mass concentrations for the ensemble of PM₁ (all the particles with diameter inferior than 1 μm). On the other hand, LAAP-ToF-MS detects only the particles with diameter > 150 nm. Consequently, the presence of strong concentration of particles with diameter inferior than 150 nm containing EC would induce an underestimation of EC by LAAP-ToF-MS. This phenomenon was clearly observed during the field campaign on 21st and 26th of January (red square on Fig. 5). In this figure it can be seen the concomitance between the high concentrations of particles with diameter < 150 nm as measured by SMPS and the underestimation of the EC concentrations by LAAP-ToF-MS in comparison to the MAAP measurements.

4.5. The correlations emerged from the concurrent measurements

Fig. 6 shows the mass concentrations of each of the considered species (sulfate, ammonium, nitrate, chloride, OC, and EC) measured by LAAP-ToF-MS in function of those obtained by concurrent reference measurements by MAAP for EC, and HR-ToF-AMS for sulfate, OC, nitrate, chloride, and ammonium. The slopes of the regression lines for all the species except chloride are in the range between 0.61 and 0.95. This implies that a bigger fraction of these species is detected by HR-ToF-AMS.

Contrary, the slope of the regression line 1.2, obtained for chloride signifies that LAAP-ToF-MS detects better this species than HR-ToF-AMS. This compound can be present in form of NaCl in atmospheric aerosols which are considered to emerge from marine sources [45,46]. In this form the chloride represent refractory species; hence, they cannot be detected by HR-ToF-AMS. The field campaign was held in a

place situated only 1 km from the Mediterranean Sea which explains the presence of NaCl in the detected aerosols by LAAP-ToF-MS. During this campaign, 45% of the particles containing chloride were containing sodium as well. The relative standard deviation obtained on the average value of chloride was 43% which explain a high variability in the percentage of chloride in the form of NaCl. Therefore, this variability in the percentage of chloride detected by the LAAP-ToF-MS is responsible of the overestimation of these ions since the HR-ToF-AMS showed less variability.

5. Conclusion

LAAP-ToF-MS as a single aerosol mass spectrometer based on laser desorption ionization technique is capable of measuring the time evolution of mass concentrations. This study revealed the importance of four points (described below) which need to be optimized in order to quantify the chemical composition of aerosol particles by LAAP-ToF-MS.

1. An absolute quantification of chemical species during a field campaign is a complex issue due to matrix effects, especially if the measurement site is affected by different sources of aerosols, as was the case in this study. However, a semi-quantification allowing to monitor the evolution of a chemical composition in function of time is possible. Therefore, detected particles should be classified in different classes depending on their composition, i.e. particles containing sulfate and nitrate are considered as one class while those containing only sulfate represents another class. By this, the matrix effect would be surmounted. Then the next point should be applied.
2. The determination of the mass concentration of a chemical composition should respect three important points. First of all, it is important to consider the sum of all the specific ions of each chemical composition. Second, the corresponding intensities of these ions have to be normalized to the detection efficiency. And at last but not least, one have to choose a suitable time interval leading to an overall chemical composition statistically sufficient to overcome the shot-to-shot effect of lasers variability. In this study a time interval including 15 particles was found to be suitable for quantification of mass concentrations.
3. An absolute quantification would be possible in the case of measure-

ments at the source. In this case the chemical composition within the aerosol is stable (not influenced by various sources) and the effect of matrix would not significantly affect the quantification.

- In the present study, the HR-ToF-AMS used as a reference instrument does not detect chloride present as NaCl, explaining the overestimation of chloride obtained from the LAAP-ToF-MS measurements. Therefore, the quantification of chloride using the LAAP-ToF-MS needs to be compared to an instrument capable of measuring all the possible states of chloride possibly present in an aerosol. In the future, development of a methodology based on laboratory studies and calculation of the response factors by type of particles, would resolve certain difficulties associated with the matrix effect.

Acknowledgements

This work is a contribution to the LABEX SERENADE (no. ANR-11-LABX-0064) funded by the “Investissements d’Avenir”, French Government program of the French National Research Agency (ANR) through the A*Midex project (No. ANR-11-IDEX-0001-02).

The authors gratefully acknowledge the support of this work by French National Agency of Research within the ANR-10-EQPX-39-01.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://doi:10.1016/j.talanta.2017.06.050>.

References

- R.M. Healy, J. Sciare, L. Poulain, K. Kamili, M. Merkel, T. Müller, A. Wiedensohler, S. Eckhardt, A. Stohl, R. Sarda-Estève, E. McGillicuddy, I.P. O’Connor, J.R. Sodeau, J.C. Wenger, Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a European megacity: Paris, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 1681–1700. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-1681-2012>.
- C. Pope, Invited commentary: particulate matter-mortality exposure-response relations and threshold, *Am. J. Epidemiol.* 152 (2000) 407–412.
- J. Lelieveld, J. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, A. Pozzer, The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature* 525 (2015) 367–371.
- IPCC, Intergovernmental panel on climate change, *Climate Change Fifth Report*, 2013.
- S. Gligorovski, J. Van Elteren, I. Grgic, A multi-element mapping approach for size-segregated atmospheric particles using laser ablation ICP-MS combined with image analysis, *Sci. Total Environ.* 407 (2008) 594–602.
- R. Gemayel, S. Hellebust, B. Temime-Roussel, N. Hayeck, J.T. Van Elteren, H. Wortham, S. Gligorovski, The performance and the characterization of laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometry (LAAP-ToF-MS), *Atmos. Meas. Tech.* 9 (2016) 1947–1959. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-9-1947-2016>.
- R.J. Wenzel, K.A. Prather, Improvements in ion signal reproducibility obtained using a homogeneous laser beam for on-line laser desorption/ionization of single particles, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18 (2004) 1525–1533. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.1509>.
- D.S. Gross, M.E. Galli, P.J. Silva, K.A. Prather, Relative sensitivity factors for alkali metal and ammonium cations in single particle aerosol time-of-flight mass spectra, *Anal. Chem.* 72 (2000) 416–422. <Go to ISI > ://000084855300022.
- D.-Y. Liu, Aerosol time-of-flight mass spectrometry during the Atlanta Supersite Experiment: 1. Measurements, *J. Geophys. Res.* 108 (2003) 8426. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001562>.
- D.P. Fergenson, X.H. Song, Z. Ramadan, J.O. Allen, L.S. Hughes, G.R. Cass, P.K. Hopke, K.A. Prather, Quantification of ATOFMS data by multivariate methods, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3535–3541. <http://dx.doi.org/10.1021/ac010022j>.
- D.A. Lake, M.P. Tolocka, M.V. Johnston, A.S. Wexler, Mass spectrometry of individual particles between 50 and 750 nm in diameter at the Baltimore supersite, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3268–3274. <http://dx.doi.org/10.1021/es026270u>.
- R.C. Moffet, L.G. Shields, J. Bernsten, R.B. Devlin, K.A. Prather, Characterization of an ambient coarse particle concentrator used for human exposure studies: aerosol size distributions, chemical composition, and concentration enrichment, *Aerosol Sci. Technol.* 38 (2004) 1123–1137. <http://dx.doi.org/10.1080/027868290890344>.
- D.A. Sodeman, S.M. Toner, K.A. Prather, Determination of single particle mass spectral signatures from light-duty vehicle emissions, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 4569–4580. <http://dx.doi.org/10.1021/es0489947>.
- Y. Zhou, X.H.H. Huang, S.M. Griffith, M. Li, L. Li, Z. Zhou, C. Wu, J. Meng, C.K. Chan, P.K.K. Louie, J.Z. Yu, A field measurement based scaling approach for quantification of major ions, organic carbon, and elemental carbon using a single particle aerosol mass spectrometer, *Atmos. Environ.* 143 (2016) 300–312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.054>.
- P.V. Bhavé, J.O. Allen, B.D. Morrical, D.P. Fergenson, G.R. Cass, K.A. Prather, A field-based approach for determining ATOFMS instrument sensitivities to ammonium and nitrate, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4868–4879. <http://dx.doi.org/10.1021/es015823i>.
- E. Woods, G.D. Smith, Y. Dessiaterik, T. Baer, R.E. Miller, Quantitative detection of aromatic compounds in single aerosol particle mass spectrometry, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2317–2322. <http://dx.doi.org/10.1021/ac001166l>.
- D. Lee, K. Park, M.R. Zachariah, Determination of the size distribution of polydisperse nanoparticles with single-particle mass spectrometry: the role of ion kinetic energy, *Aerosol Sci. Technol.* 39 (2005) 162–169.
- R.M. Healy, J. Sciare, L. Poulain, M. Crippa, A. Wiedensohler, A.S.H. Pr??v??t, U. Baltensperger, R. Sarda-Est??ve, M.L. McGuire, C.H. Jeong, E. McGillicuddy, I.P. O’Connor, J.R. Sodeau, G.J. Evans, J.C. Wenger, Quantitative determination of carbonaceous particle mixing state in Paris using single-particle mass spectrometer and aerosol mass spectrometer measurements, *Atmos. Chem. Phys.* 13 (2013) 9479–9496. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-9479-2013>.
- C.H. Jeong, M.L. McGuire, K.J. Godri, J.G. Slowik, P.J.G. Rehbein, G.J. Evans, Quantification of aerosol chemical composition using continuous single particle measurements, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 7027–7044. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-7027-2011>.
- D.C. Beddows, R. Donovan, R. Harrison, M. Heal, R. Kinnorsley, M. King, D. Nicholson, M.-J. Schofield, K. Thompson, Variations in the chemical composition of the rural background atmospheric aerosol determined real time using time-of-flight mass spectroscopy, *J. Environ. Monit.* 2 (2004) 124–133.
- S.R. Guazzotti, K.R. Coffee, K.A. Prather, Continuous measurements of size resolved particle chemistry during INDOEX-IFP 99, *J. Geophys. Res.* 106 (2001) 607–627.
- D.Y. Liu, R.J. Wenzel, K.A. Prather, Aerosol time-of-flight mass spectrometry during the Atlanta supersite experiment: 1. Measurements, *J. Geophys. Res. Atmos.* 108 (2003).
- S.H. Pastor, J.O. Allen, L.S. Hughes, P. Bhavé, G.R. Cass, K.A. Prather, Ambient single particle analysis in riverside, California by aerosol time-of-flight mass spectrometry during the SCOS97-NARSTO, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 239–258.
- X. Qin, P.V. Bhavé, K.A. Prather, Comparison of two methods for obtaining quantitative mass concentrations from aerosol time-of-flight mass spectrometry measurements, *Atmos. Environ.* 78 (2006) 6169–6178. <http://dx.doi.org/10.1021/ac060395q>.
- Y. Su, M.F. Sipin, H. Furutani, K.A. Prather, Development and characterization of an aerosol time-of-flight mass spectrometer with increased detection efficiency, *Anal. Chem.* 76 (2004) 712–719. <http://dx.doi.org/10.1021/ac034797z>.
- F. Gaie-Levrel, S. Perrier, E. Perraudin, C. Stoll, N. Grand, M. Schwelb, Development and characterization of a single particle laser ablation mass spectrometer (SPLAM) for organic aerosol studies, *Atmos. Meas. Tech.* 5 (2012) 225–241. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-5-225-2012>.
- J.T. Jayne, D.C. Leard, X.F. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, D.R. Worsnop, Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Sci. Technol.* 33 (2000) 49–70. <http://dx.doi.org/10.1080/027868200410840>.
- P.F. Decarlo, J.R. Kimmel, A. Trimborn, M.J. Northway, J.T. Jayne, A.C. Aiken, M. Gonin, K. Fuhrer, T. Horvath, K.S. Docherty, D.R. Worsnop, J.L. Jimenez, Aerosol mass spectrometer, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8281–8289 (doi:8410.1029/2001JD001213.Analytical).
- A. Petzold, M. Schönlinner, Multi-angle absorption photometry – a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon, *J. Aerosol Sci.* 35 (2004) 421–441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.09.005>.
- P. DeCarlo, J. Slowik, K. Stainken, P. Davidovits, L.R. Williams, J.T. Jayne, C.E. Kolb, D.R. Worsnop, Y. Rudich, J. Jimenez, Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 2: application to combustion-generated soot aerosols as a function of fuel equivalence ratio, *Aerosol Sci. Technol.* 38 (2004) 1206–1222. <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2004.10399462>.
- M. Pitz, J. Cyrys, E. Karg, A. Wiedensohler, H.E. Wichmann, J. Heinrich, Variability of apparent particle density of an urban aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4336–4342. <http://dx.doi.org/10.1021/es034322p>.
- R. McDonald, P. Biswas, *NIH Public Access* 54 (2008) 1069–1078.
- Y. Liu, P.H. Daum, The effect of refractive index on size distributions and light scattering coefficients derived from optical particle counters, *J. Aerosol Sci.* 31 (2000) 945–957. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502\(99\)00573-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00573-X).
- A. Bharti, P.C. Ma, R. Salaria, Biomarker discovery in lung cancer—promises and challenges of clinical proteomics, *Mass Spectrom. Rev.* 26 (2007) 451–466. <http://dx.doi.org/10.1002/mas>.
- M.S. Reinard, M.V. Johnston, Ion formation mechanism in laser desorption/ionization of individual nanoparticles, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 19 (2008) 389–399. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasms.2007.11.017>.
- M.T. Spencer, K.A. Prather, Using ATOFMS to determine OC/EC mass fractions in particles, *Aerosol Sci. Technol.* 40 (2006) 585–594. <http://dx.doi.org/10.1080/02786820600729138>.
- J.F. Cahill, K. Suski, J.H. Seinfeld, R.A. Zaveri, K.A. Prather, The mixing state of carbonaceous aerosol particles in northern and southern California measured during CARES and CalNex 2010, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 10989–11002. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-10989-2012>.

- [38] P. DeCarlo, J. Kimmel, A. Trimborn, M. Northway, J. Jayne, A. Aiken, M. Gonin, K. Fuhrer, T. Horvath, K. Docherty, D. Worsnop, J. Jimenez, Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8281–8289.
- [39] D.S. Thomson, A.M. Middlebrook, D.M. Murphy, Thresholds for laser-induced ion formation from aerosols in a vacuum using ultraviolet and vacuum-ultraviolet laser wavelengths, *Aerosol Sci. Technol.* 26 (1997) 544–559. <http://dx.doi.org/10.1080/02786829708965452>.
- [40] A.L. Van Wuijckhuijse, M.A. Stowers, W.A. Kleefsman, B.L.M. Van Baar, C.E. Kientz, J.C.M. Marijnissen, Matrix-assisted laser desorption/ionisation aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of bioaerosols: development of a fast detector for airborne biological pathogens, *J. Aerosol Sci.* 36 (2005) 677–687. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.11.003>.
- [41] D.B. Kane, M.V. Johnston, Size and composition biases on the detection of individual ultrafine particles by aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4887–4893. <http://dx.doi.org/10.1021/es001323y>.
- [42] D.B. Kane, M.V. Johnston, Enhancing the detection of sulfate particles for laser ablation aerosol mass spectrometry, *Anal. Chem.* 73 (2001) 5365–5369. <http://dx.doi.org/10.1021/ac010469s>.
- [43] A.T. Ahern, R. Subramanian, G. Saliba, E.M. Lipsky, N.M. Donahue, R.C. Sullivan, Effect of secondary organic aerosol coating thickness on the real-time detection and characterization of biomass burning soot by two particle mass spectrometers, *Atmos. Meas. Tech. Discussion* (2016) 1–27. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-2016-201>.
- [44] J.C. Corbin, B. Sierau, M. Gysel, M. Laborde, A. Keller, J. Kim, A. Petzold, T.B. Onasch, U. Lohmann, A.A. Mensah, Mass spectrometry of refractory black carbon particles from six sources: carbon-cluster and oxygenated ions, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 2591–2603. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-14-2591-2014>.
- [45] M. Millet, A. Sanusi, H. Wotham, Chemical composition of fogwater in an urban area: strasbourg (France), *Environ. Pollut.* 3 (1996) 345–354.
- [46] A. Sanusi, H. Wotham, M. Millet, P. Mirabel, Chemical composition of rain water and pollution origin in Eastern France, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 59–72.

Supplementary methods**The methodology to calculate the response factor for the analysis of ammonium and EC:**

During the campaign measurements, the concentrations of the ammonium were insufficient to acquire a good resolution with the P-ToF mode in order to obtain the mass concentrations in function of different size range. MAAP provides a total concentration of EC for the particles ranging between 1 nm and 1000 nm. For these two chemical compositions (ammonium and EC), another method was used to calculate the different response factors for different size range.

The total concentration corresponds to the sum of concentrations for each particle size:

$$c_{i,\Sigma n} = \sum_{n=1}^{n=8} c_{i,n} \quad \text{Eq-S1}$$

The detected concentration of EC and ammonium by MAAP and HR-ToF-AMS, respectively, for each size range is given as follows:

$$c_{i,n} = I_{i,n} * F_{i,n} \quad \text{Eq-S2}$$

where $I_{i,n}$ is the intensity detected by LAAP-ToF-MS for a given chemical composition and size range, and $F_{i,n}$ is the response factor for each chemical composition and size range.

Then the response factor can be calculated by using two matrixes.

MATRIX 1						MATRIX 2
$I_{i,1}$	$I_{i,2}$	$I_{i,3}$	$I_{i,\dots}$	$I_{i,8}$		$c_{i,\Sigma n}$
$F'_{i,1}$	$F'_{i,2}$	$F'_{i,3}$	$F'_{i,\dots}$	$F'_{i,8}$		$c'_{i,\Sigma n}$
$F''_{i,1}$	$F''_{i,2}$	$F''_{i,3}$	$F''_{i,\dots}$	$F''_{i,8}$		$c''_{i,\Sigma n}$
...
$I^{\wedge}_{i,1}$	$I^{\wedge}_{i,2}$	$I^{\wedge}_{i,3}$	$I^{\wedge}_{i,4}$	$I^{\wedge}_{i,5}$		$c^{\wedge}_{i,\Sigma n}$

$$\text{MATRIX 3} = \text{MATRIX 1}^{-1} * \text{MATRIX 2}$$

MATRIX 3
$F_{i,1}$
$F_{i,2}$
$F_{i,3}$
...
$F_{i,8}$

The elements of entries in matrix 1, which is constituted of 8 columns and 8 rows, represent the intensities for each chemical composition (corresponding to predefined size range) and the time range.

The matrix 2 which is formed of 1 column and 8 rows represents the concentrations detected for each chemical composition (EC and ammonium). The matrix 3 which is constituted of 1 column and 8 rows represents the response factors in function of size range for each chemical composition. The response factors of matrix 3 is calculated by multiplying the inverse of the MATRIX 1 by the MATRIX 2.

The mass concentration of the totality of particles size between 1 nm and 1000 nm is the sum of different mass concentrations for different size range.

$$M_{i,\Sigma n} = \sum_{n=1}^{n=8} M_{i,n}.$$

Partie D : Développement instrumental pour l'analyse des nanoparticules

I- Les instruments de mesures

L'analyse des nanoparticules dans l'air est encore aujourd'hui un point délicat. Les technologies actuellement disponibles sont les granulomètres, les spectromètres de masse à aérosols et le prélèvement sur filtre en vue d'une analyse en laboratoire. Les deux premières techniques permettent d'effectuer des analyses en ligne et en continue avec une haute résolution temporelle ce qui autorise le suivi de l'évolution des concentrations. Par opposition, la troisième technique impose de transporter les échantillons au laboratoire avant de réaliser les analyses et après avoir, le plus souvent, procéder à un traitement de l'échantillon. Dans ces conditions, le nombre d'échantillons traités ne peut être que limité ce qui interdit tout suivi temporel des concentrations.

Dans la famille des granulomètres, de nombreux analyseurs sont disponibles. Ils reposent généralement sur le principe de la détection optique et diffèrent par la granulométrie des nanoparticules mesurées ainsi que par la résolution du suivi en taille et en temps. La principale limitation de ces dispositifs tient à leur incapacité à étudier la composition chimique des nanoparticules détectées de sorte qu'il est impossible de différencier une nanoparticule manufacturée d'une nanoparticule naturelle formée par exemple par nucléation atmosphérique.

Les spectromètres de masse à aérosols offrent des perspectives plus intéressantes car ils permettent d'obtenir des informations simultanément sur la physique (granulométrie) et la chimie des nanoparticules. Il existe toutefois des limitations. Ainsi, les espèces réfractaires telles que les métaux ne sont pas analysables par les spectromètres de masse à aérosols thermiques puisqu'ils volatilisent les particules par chauffage avant de procéder à l'analyse proprement dite. Pour l'analyse en ligne des nanoparticules, les spectromètres de masse à ablation laser sont certainement les équipements les plus prometteurs puisqu'ils peuvent fournir des informations sur la granulométrie des particules grâce à un temps de vol placé en amont du spectromètre de masse et qu'ils permettent l'analyse des espèces même réfractaires grâce à l'ablation et à l'ionisation laser. Le principal point faible de ce type d'équipement réside toutefois dans sa capacité à détecter efficacement les nanoparticules qui décroît très fortement avec le diamètre. A partir d'un LAAP-ToF-MS commercial, (AeroMegt GmbH) nous avons donc effectué un développement instrumental permettant

d'améliorer l'efficacité de détection des nanoparticules. Ce développement ne sera que très rapidement décrit ici car il fait actuellement l'objet d'un brevet en cours de validation. Par contre, les performances seront décrites aux travers d'expériences de laboratoire et de terrain.

II- Développement instrumental

La détection optique du LAAP-ToF-MS est le facteur limitant pour l'analyse des nanoparticules. En effet, l'interaction entre une particule de diamètre inférieur à 100 nm et le faisceau lumineux des diodes laser à 403 nm produit une lumière diffractée de trop faible intensité pour être détecté par les photomultiplicateurs (PMT). Pour surmonter cette difficulté deux solutions peuvent être envisagées : améliorer le système de détection ou modifier les paramètres physiques des particules pour qu'elles deviennent détectables par le système actuel.

Amélioration du système de détection : Une détection optimale est obtenue lorsque les diodes ont une longueur d'onde proche de la taille des particules à analyser. Pour détecter des aérosols de diamètre inférieur à 150 nm, il faudrait donc utiliser des diodes de plus courte longueur d'onde ce qui imposerait de réduire leur puissance afin de ne pas détruire les particules avec leurs photons de haute énergie. Les diodes laser de plus petite longueur d'onde disponibles sur le marché sont à 375 nm. Si on conserve pour ces dernières la même puissance que celle des diodes actuelles (403 nm) soit 400 mW on augmente théoriquement l'efficacité de détection de seulement 7% (cette valeur est obtenue par AeroMegt en modélisant l'efficacité de détection). Malheureusement, la puissance de ces diodes à 375 nm est significativement plus faible et cette solution n'est donc pas satisfaisante.

Modification des paramètres physique des particules : La seconde solution est de développer un nouveau dispositif permettant de modifier les paramètres physiques des nanoparticules afin de faciliter leur détection par les diodes à 403 nm actuellement montées sur le LAAP-ToF-MS.

Comme indiqué précédemment, ce développement instrumental a fait l'objet d'un projet de brevet qui est en court de validation ce qui ne permet pas de le présenter ici. De même, tous les tests qui ont été menés pour l'optimisation des paramètres du nouveau système ne sont pas inclus dans le manuscrit et dans les schémas expérimentaux ce nouveau système est représenté par une boîte noire. Par contre, les expérimentations réalisées en laboratoire

et dans l'air ambiant pour tester l'efficacité, la robustesse et la faisabilité du dispositif seront présentées ci-après.

II-1- Expérience au laboratoire

Après optimisation, le système a été testé sur quatre types de particules de tailles nanométriques qui ont été générées par le système de génération décrit dans partie B-II-2-a.

- Particules PSL (polystyrène latex) : Dans le cadre de cette thèse, les premiers travaux sur le LAAP-ToF-MS ont été réalisés avec des particules de PSL mono-dispersées et sphériques qui sont fréquemment utilisées comme particules de référence (Cf. Partie B). Afin de visualiser le gain de sensibilité apporté par nos développements instrumentaux, nous avons réutilisé ce type de particule.
- Particule de lévoglucosan : Le lévoglucosan est un composé organique aromatique à six atomes de carbone émis dans l'atmosphère lors de la combustion de la biomasse. Peu volatil, il est presque exclusivement présent en phase condensée et sera utilisé ici pour mimer les particules organiques.
- Particules de nitrate d'ammonium : Le nitrate d'ammonium est l'un des principaux constituants des aérosols atmosphériques. Il a été utilisé pour simuler l'aérosol inorganique.
- Particules de sulfate de fer : Lors de l'optimisation du nouveau dispositif, on a observé que le gain en détection des nanoparticules s'accompagnait d'une perte du spectre des ions négatifs. Les sulfates qui ne forment que des ions négatifs ne sont donc plus analysables. Par contre, le fer forme l'ion positif $^{56}\text{Fe}^{2+}$ qui doit rester analysable.

Avant d'être analysées, les nanoparticules passent au travers de notre nouveau dispositif. Les modifications subies par les nanoparticules concernent leurs paramètres physiques mais ne doivent pas affecter leurs compositions chimiques. Les spectres de masse ne devraient donc pas être significativement modifiés.

En raison de leur petite taille, les nanoparticules ($\varnothing < 100\text{nm}$) contiennent peu de matière ce qui a une influence directe sur les limites de détection. Afin de compenser ce phénomène et d'abaisser les limites de détection, le voltage des lentilles et du détecteur ont été augmentés. De cette façon les ions sont mieux transmis par les lentilles et mieux capter par les détecteurs qui sont des multiplicateurs d'électrons. Cette solution a toutefois des limites

car l'utilisation de hauts voltages conduit à un vieillissement rapide des lentilles et du détecteur du LAAP-ToF-MS. Il convient donc de trouver un compromis entre la limite de détection et le temps de vie de ces éléments. Le voltage des lentilles a été augmenté de 50% alors que le voltage du détecteur a été augmenté de 37%.

II-1-a- Influence sur la composition chimique

Pour mettre en évidence l'effet du nouveau système sur la composition chimique, des particules de PSL de 40 nm et des particules inorganiques de nitrate d'ammonium de 60 nm ont été analysées avec et sans le nouveau système.

La Figure 26 montre que les spectres des ions positifs des particules de nitrate d'ammonium et de PSL ne sont pas modifiés par l'utilisation du nouveau dispositif ce qui montre qu'il n'y a pas de modification de la composition chimique de ces particules

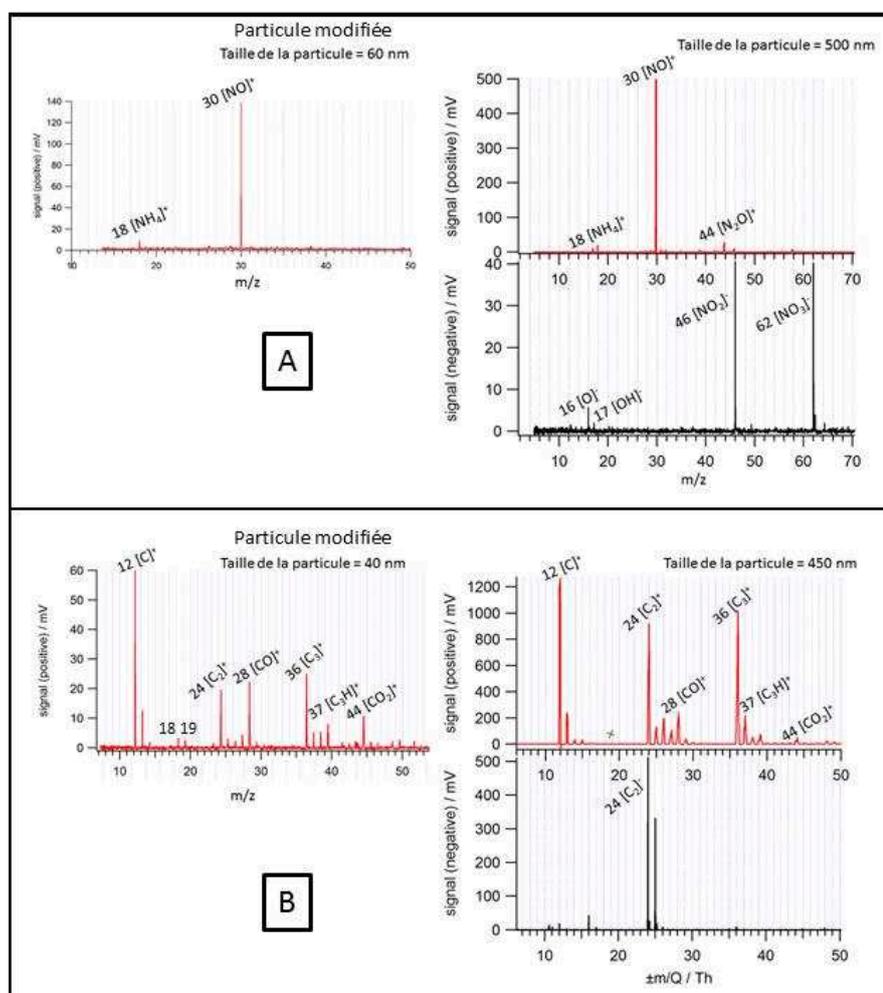


Figure 26: Influence sur la composition chimique. A : comparaison entre des particules de nitrate d'ammonium modifiées (60 nm) et des nitrates d'ammonium brut (500 nm). B : comparaison entre des particules de PSL modifiées (40 nm) et des PSL brute (450 nm). Les spectres de gauche correspondent aux particules modifiées.

Par contre, la modification physique des particules de NH_4NO_3 (60 nm) et de PSL (40 nm) provoque la perte des spectres des ions négatifs. Pour les éléments comme le carbone organique, le nitrate, l'ammonium, le carbone élémentaire et les métaux. Cette absence d'ions négatifs ne pose pas de difficultés particulières puisqu'on retrouve les ions spécifiques de ces espèces parmi les ions positifs. Par contre, il n'est plus possible d'analyser les espèces comme les chlorures ou les sulfates qui génèrent uniquement des ions négatifs.

Une étude détaillée des spectres positifs de la Figure 26 montre que pour les particules de nitrate d'ammonium, la seule modification induite par le nouveau dispositif concerne la disparition de l'ion $^{44}[\text{N}_2\text{O}]^+$. L'absence de cet ion ne constitue pas une réelle difficulté dans la mesure où il n'est pas spécifique au nitrate d'ammonium en raison de sa possible interférence avec l'ion $^{44}[\text{CO}_2]^+$ des composants organiques. Il n'est donc pas pris en compte pour l'identification et la quantification du nitrate.

Pour les particules de PSL (Figure 26B), quelques ions de faibles intensités (ions m/z 18 et 19 par exemple) apparaissent sur le spectre des nanoparticules modifiées. Il faut noter que la présence de ces ions n'est pas systématique, puisqu'on retrouve parfois des spectres sans ces ions. La présence de l'ion 18 pourrait interférer avec la détection de l'ammonium puisque son ion spécifique $^{18}[\text{NH}_4]^+$ a précisément une masse de 18 uma. Compte tenu de l'abondance de l'ammonium dans les aérosols et de la faible intensité de l'ion 18 induite par les particules de PSL, cette interférence peut être considérée comme mineure.

II-1-b- Effet de la taille des nanoparticules

Pour mettre en évidence l'effet de la taille des nanoparticules sur l'efficacité de détection optique et sur l'efficacité d'ionisation, plusieurs types et plusieurs tailles de particules ont été testés. Le Tableau 6 ci-dessous résume les expériences qui ont été réalisées.

Tableau 6: les différentes manipes faites pour mettre en évidence l'effet de la taille des nanoparticules.

Composition chimique des nanoparticules	Diamètres des nanoparticules (nm)
Lévoglucosan	70 ; 80 ; 90 ; 100 ; 150 ; 200
Sulfate de fer	15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80
Nitrate d'ammonium	20; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 ; 100

Enfin, l'effet de la taille des nanoparticules sur la quantité d'ions générés a été étudié sur les particules de sulfate de fer et de nitrate d'ammonium en comparant l'intensité des ions NO^+ et Fe^{2+} obtenus avec plusieurs tailles de particules.

Dans la partie B de cette thèse, il a été montré que la détection optique était influencée par la taille et la composition chimique des particules. Après modification des paramètres physiques des nanoparticules, la détection optique (E) atteint des valeurs de l'ordre de 2 à 3% pour les trois compositions chimiques de particule testées et pour des tailles comprises entre 20 et 200 nm (Cf. Figure 27).

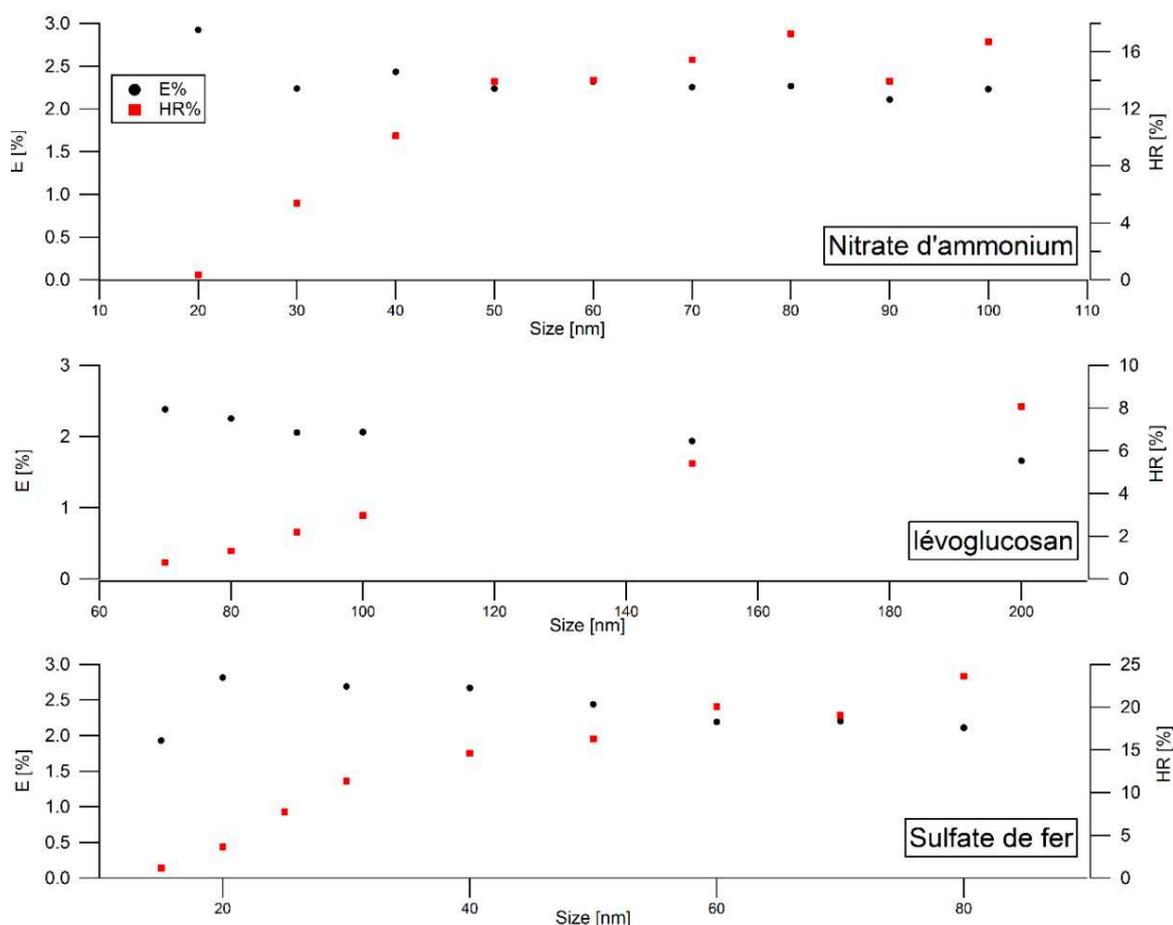


Figure 27: Effet de la taille des nanoparticules sur l'efficacité de détection optique et sur l'efficacité d'ionisation.

La taille et la composition chimique n'ont donc plus d'influence sur la détection optique après passage des nanoparticules dans le nouveau système. Par contre l'efficacité d'ionisation (HR) reste influencée par ces deux paramètres (Cf. Figure 27). Ainsi, des différences significatives sont observées selon la composition chimique des nanoparticules. Lors de nos expérimentations en laboratoire, nous avons observé que pour une granulométrie de 80 nm, 24 % des particules de sulfate de fer sont ionisées alors que

respectivement 17% et 1,3% des particules de nitrate d'ammonium et de lévoglucosan sont ionisées.

L'efficacité d'ionisation est également influencée par la taille des nanoparticules. L'interprétation de cette influence n'est pas comparable avec celle développée dans la partie B-II-3. En effet, après modification des paramètres physiques de la particule, la possibilité, ou pas, d'obtenir un spectre de masse exploitable à partir d'une particule sera essentiellement liée à la présence d'une quantité de matière suffisante pour atteindre la limite de détection du spectromètre de masse. Ainsi, on observe que la plus petite taille analysable pour une particule de Lévoglucosan est de 70 nm alors qu'elle est de seulement 20 nm pour une particule de nitrate d'ammonium. Pour comprendre cette incidence de la composition chimique sur la détection, il faut remonter aux facteurs de réponse présentés dans la partie C-III qui montraient que les espèces chimiques avaient des capacités variables à produire des ions. Le fait que les espèces organiques, comme le lévoglucosan, génèrent moins d'ions par unité de masse que les nitrates explique les différences de limite de détection entre ces deux types de nanoparticules (organique et nitrate).

Si on s'intéresse à une espèce chimique particulière, il est possible d'établir une relation entre l'intensité des ions produits et la quantité de matière présente. La Figure 28 illustre ce phénomène pour le sulfate de fer (graphe A et A') et pour le nitrate d'ammonium (graphe B et B') en présentant l'évolution de l'intensité d'un ion caractéristique (Fe^{2+} et NO^+ respectivement) en fonction du diamètre (A, B) et du volume (A', B') de la nanoparticule. Le comportement de ces deux ions est rigoureusement identique à savoir une croissance exponentielle de l'intensité des ions avec l'augmentation du diamètre de la particule mais une augmentation linéaire avec l'augmentation du volume de la particule. Ce dernier résultat est extrêmement intéressant car il montre pour ces deux espèces qu'il existe une relation linéaire entre la quantité de matière présente et l'intensité de la réponse du détecteur. Il serait donc possible de réaliser des analyses quantitatives.

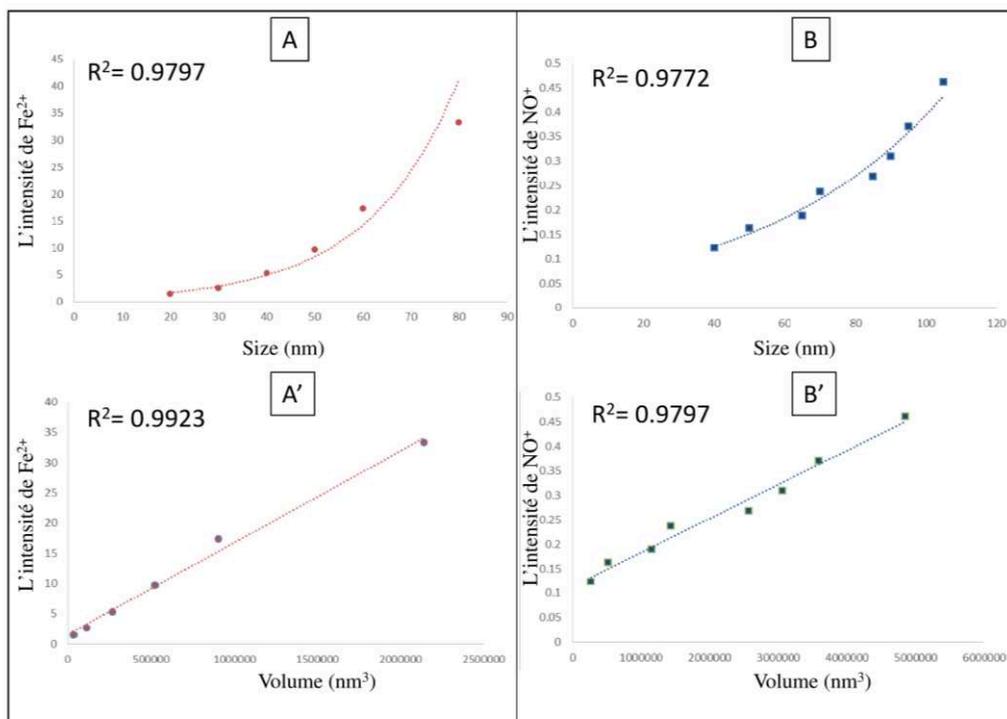


Figure 28: l'effet de la taille et de la quantité de matière présente dans les nanoparticules sur la quantité d'ions générés. A : l'intensité de l'ion Fe²⁺ en fonction du diamètre des nanoparticules. A' : l'intensité de l'ion Fe²⁺ en fonction du volume des nanoparticules. B : l'intensité de l'ion NO⁺ en fonction du diamètre des nanoparticules. B' : l'intensité de l'ion NO⁺ en fonction du volume des nanoparticules.

II-1-c- Effet de l'énergie du laser d'ionisation

L'énergie du laser d'ionisation peut jouer un rôle sur la fragmentation des molécules. Afin de tester cette influence, des énergies d'ionisation comprises entre 11 et 15 kV ont été testées sur des particules organiques (PSL) et inorganiques (nitrate d'ammonium et sulfate de fer) de 60 nm.

La haute énergie du laser d'ionisation à 193 nm autorise l'ionisation des espèces réfractaires mais induit une fragmentation élevée des molécules organiques qui ne permet généralement l'identification des molécules analytes. Afin de tester l'effet de la puissance du laser sur la production d'ions, nous avons analysé des particules de 60 nm de PSL et de nitrate d'ammonium avec cinq puissances du laser comprises entre 15 et 10 kV. Les résultats de ces tests sont présentés sur la Figure 29.

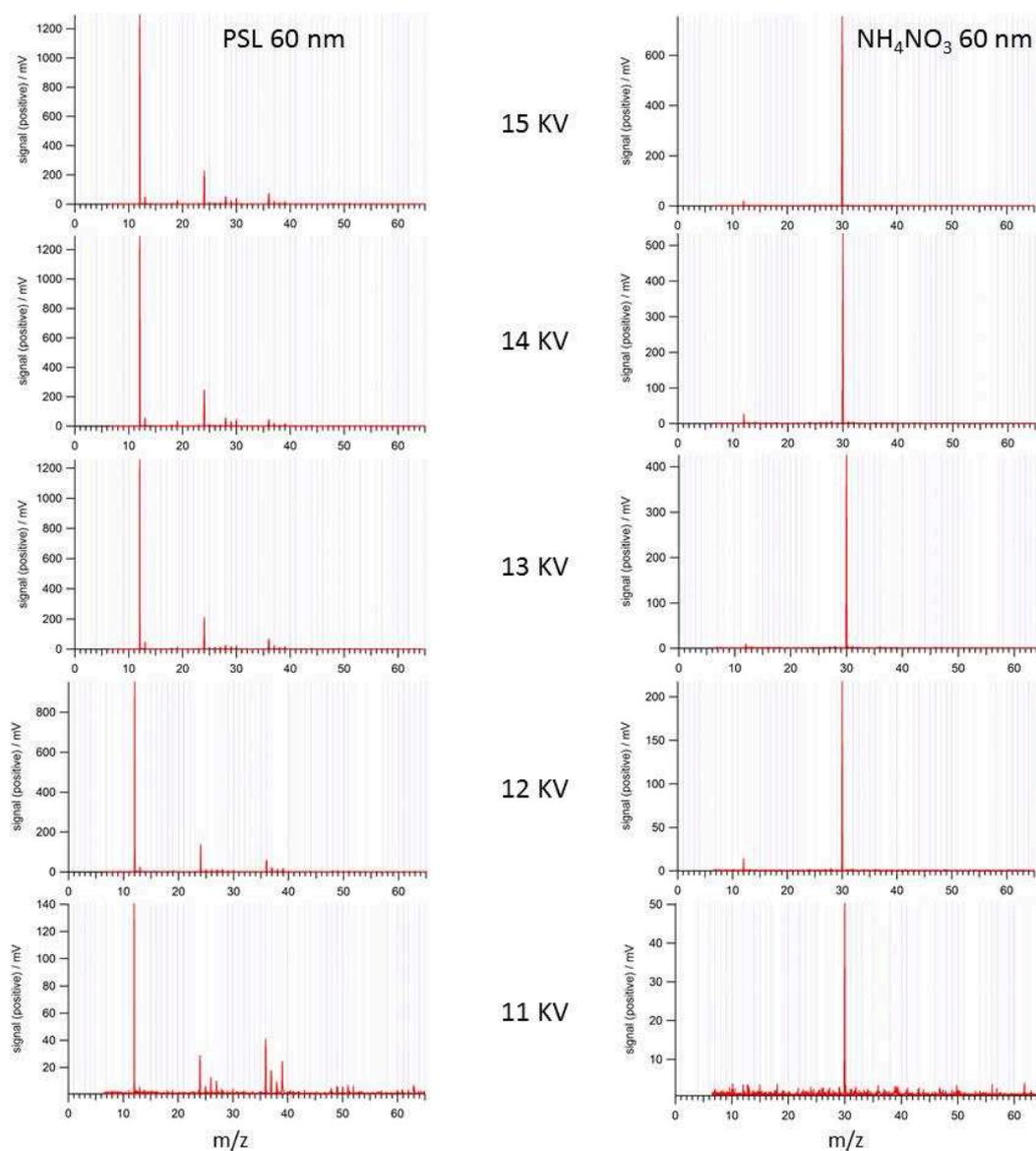


Figure 29: Effet de l'énergie du laser d'ionisation sur la fragmentation des molécules et sur la quantité d'ions générés.

Sans surprise, on remarque que la diminution de l'énergie du laser s'accompagne d'une atténuation de l'intensité des ions majoritaires. Ce phénomène est particulièrement sensible pour le nitrate d'ammonium dont le pic majoritaire à 30 uma diminue d'un facteur 15 environ contre un facteur inférieur à 10 (9,2) pour l'ion à 12 uma de la particule de PSL. Ce résultat atteste de la plus grande facilité d'ionisation de l'organique. Si la baisse de l'énergie du laser s'accompagne d'une réduction de l'intensité du pic majoritaire, elle est également associée à une diminution de la fragmentation de la molécule. Ce phénomène n'est sensible que pour la particule de PSL pour laquelle on observe une augmentation des intensités absolue (Cf. Figure 29) et relative (Cf. Figure 30) des ions $^{12}\text{C}^+$, $^{24}\text{C}_2^+$ et $^{36}\text{C}_3^+$. Quel que soit l'énergie du laser, la fragmentation reste trop forte pour remonter à la structure de la molécule organique d'origine. Elle permet toutefois d'obtenir des ions

plus lourds et donc plus caractéristiques de la matière organique. Il n'en reste pas moins que pour une identification individuelle des molécules le changement de laser pour travailler avec des longueurs d'ondes plus grandes serait nécessaire.

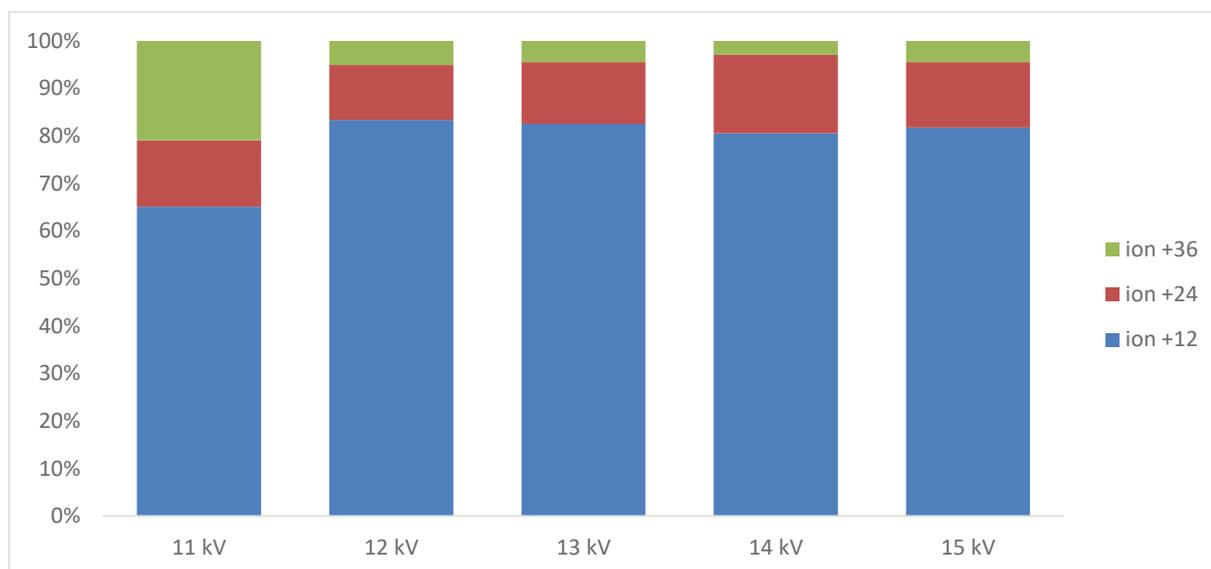


Figure 30: Intensités relatives des 3 ions (12, 24 et 36 uma) caractéristiques de la matière organique pour des énergies d'ionisation comprises entre 11 et 15 kV.

Afin de quantifier l'effet de l'énergie du laser sur les rendements d'ionisation, ces derniers ont été calculés pour les trois types de particules (nitrate d'ammonium, PSL et sulfate de fer) ayant toutes un diamètre de 60 nm et pour des énergies comprises entre 11 et 15 kV. Les résultats résumés sur la Figure 31, montrent que les rendements d'ionisation augmentent continuellement avec les énergies d'ionisation. La particule de nitrate d'ammonium est celle qui est la plus sensible à l'énergie d'ionisation puisque l'augmentation des rendements d'ionisation est d'environ un ordre de grandeur entre 11kV et 15kV contre un facteur 4 pour le sulfate de fer. En conclusion, malgré la très importante fragmentation engendrée par les fortes énergies d'ionisation notamment sur les espèces organiques, la valeur de 15 kV sera retenue afin d'augmenter le nombre de particules analysées et d'obtenir ainsi une population d'aérosols représentative de l'atmosphère et/ou de l'effluent étudié.

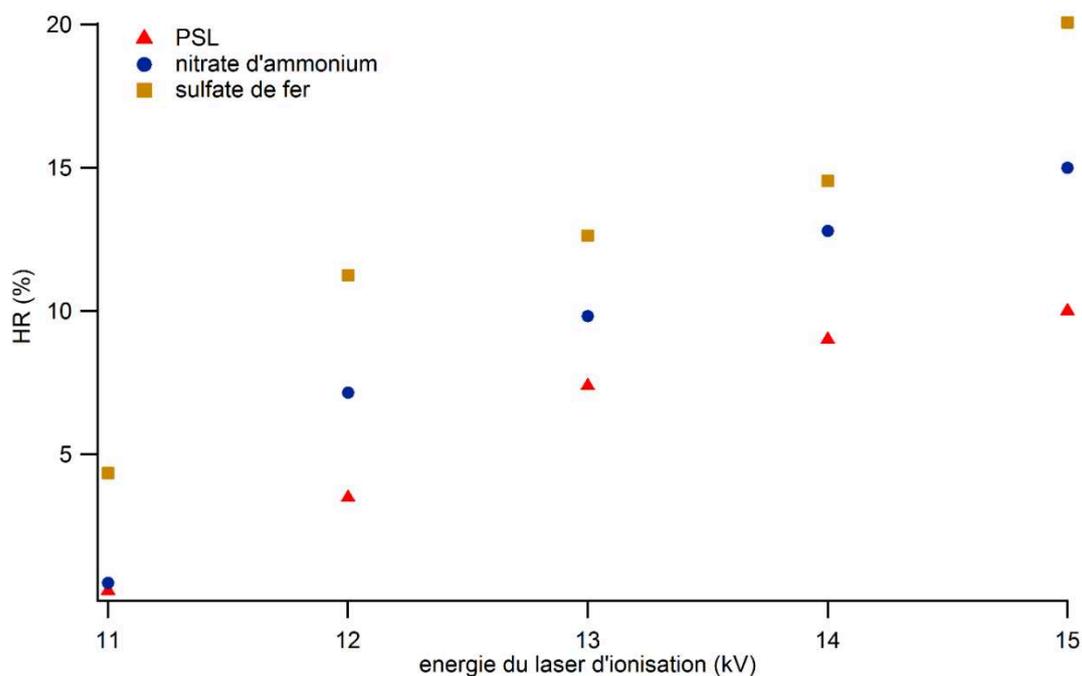


Figure 31: Effet de l'énergie du laser d'ionisation sur les rendements d'ionisation des trois particules modèles.

II-2- Mesure de l'air ambiant

Au cours de la journée de mesure, 91 247 nanoparticules ont été détectées mais seulement 14 439 spectres sont exploitables, ce qui correspond à une efficacité d'ionisation moyenne des nanoparticules atmosphériques de 17% pour une tension de 15 KV appliquée au laser d'ionisation. Au-delà de cette valeur moyenne journalière, il est possible d'étudier l'évolution temporelle du nombre de particule détectées et ionisées par le LAAP-ToF-MS, le nombre de particules détectées par le SMPS ainsi que l'évolution des efficacités d'ionisation (HR%) et de détection des nanoparticules. Ces résultats sont présentés sur la Figure 32.

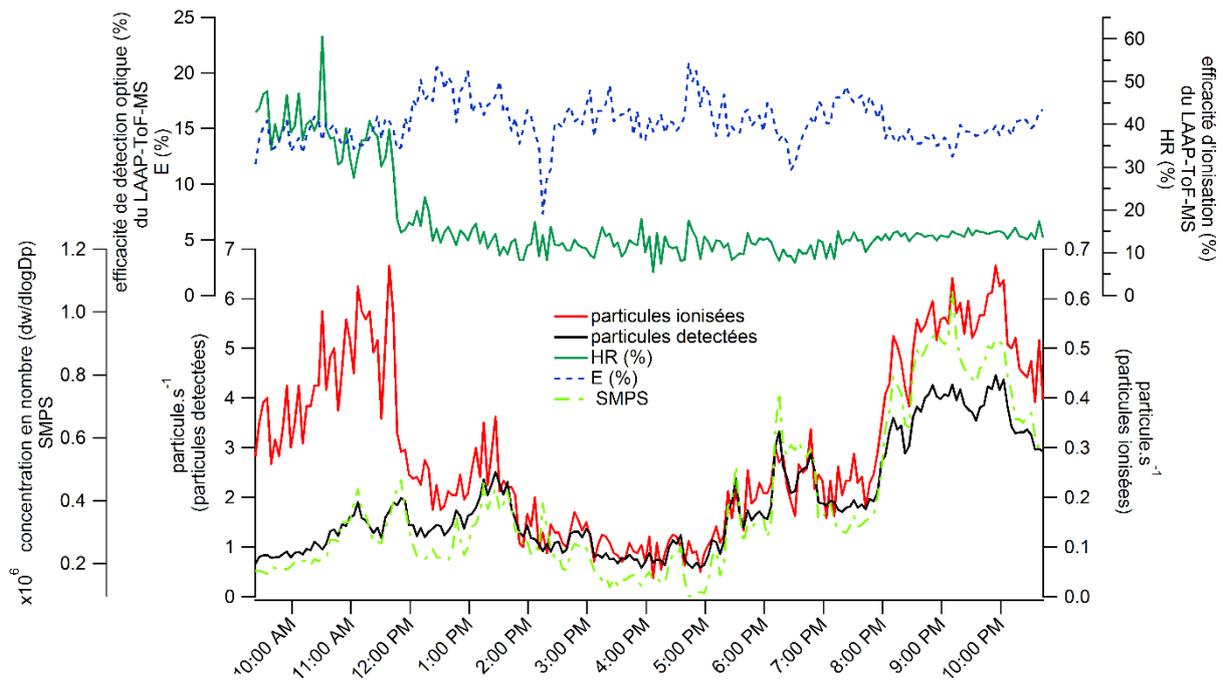


Figure 32: Evolution temporelle du nombre de nanoparticules détectées et ionisées par le LAAP-ToF-MS et détectées par le SMPS ainsi que l'évolution des efficacités de détection et d'ionisation du LAAP-ToF-MS.

On observe en premier lieu une très bonne corrélation entre les nombres de nanoparticules détectées par le LAAP-ToF-MS et par le SMPS. Les modifications des paramètres physiques des nanoparticules ont donc un effet bénéfique sur l'efficacité de leur détection par le LAAP-ToF-MS. Conformément aux travaux réalisés en laboratoire sur des nanoparticules modèles, on observe notamment que l'efficacité de détection optique n'est plus influencée par la composition chimique des particules. Le coefficient de variation des efficacités de détection est de 12% ce qui est comparable voire inférieure au coefficient de variation calculé dans la partie B-II-3 (17%) avec des particules de PSL monodispersées.

Par ailleurs, il avait été montré lors des expérimentations en laboratoire que l'efficacité d'ionisation du LAAP-ToF-MS était fortement influencée par la composition chimique des particules. Ce paramètre n'a pas pu être testé au cours de cette campagne de mesure car la composition chimique des particules a peu évolué au cours de la journée. La baisse significative de l'efficacité d'ionisation observée à partir de 12h environ est liée à un problème technique (bouchage partielle de l'orifice critique d'entrée).

Au cours de cette campagne, la composition chimique des nanoparticules a également été étudiée. La somme de tous les spectres obtenus sur la journée est présentée sur la Figure 33.

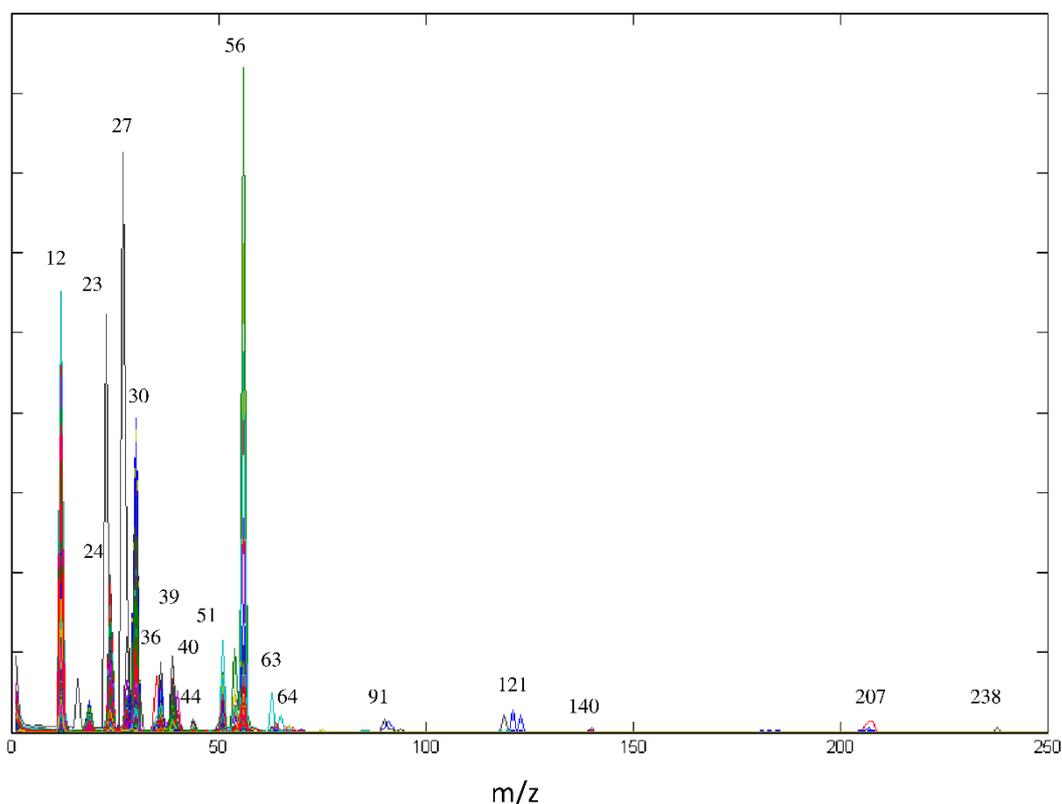


Figure 33: La somme de tous les spectres obtenus pour les nanoparticules ionisées lors de la campagne à Marseille

De nombreux ions sont observés pour des masses comprises entre 12 et 238 uma. Certains de ces ions sont peu spécifiques et donc difficilement attribuables. Par contre, on retrouve des ions caractéristiques des métaux, de la matière organique ($^{12}[\text{C}]^+$, $^{24}[\text{C}_2]^+$, $^{36}[\text{C}_3]^+$, $^{44}[\text{CO}_2]^+$, ...) et d'espèces inorganiques ($^{39}[\text{K}]^+$, $^{30}[\text{NO}]^+$, ...). Pour les métaux on observe les ions caractéristiques des métaux pauvres ($^{27}[\text{Al}]^{3+}$, $^{64}[\text{Zn}]^{2+}$ et $^{207}[\text{pb}]^{2+}$), d'un métal rare ($^{51}[\text{V}]^{3+}$), de métaux de transitions ($^{56}[\text{Fe}]^{x+}$, $^{63}[\text{Cu}]^{x+}$ et $^{91}[\text{Zr}]^{4+}$), d'un métalloïde ($^{121}[\text{Sb}]^+$) et d'un lanthanide ($^{140}[\text{Ce}]^{x+}$). L'ensemble de ces espèces est présent dans 3% des nanoparticules à des concentrations supérieures à leurs limites de détection. La présence de ces métaux dans les nanoparticules est particulièrement intéressante pour l'étude des sources de particules car ils sont caractéristiques de certaines d'entre elles.

Partie E : Applications et perspectives

L'objectif de ce chapitre est dans un premier temps de mettre en évidence l'apport de cet instrument ainsi que les développements réalisés puis de proposer d'autres pistes pour le traitement de donnée avec ce type d'instrument.

I- Application

Le LAAP-ToF-MS a été utilisé pour des études en laboratoire appliquées et des mesures d'aérosols urbains. Ces allers-retours entre le travail de développement en laboratoire et les campagnes de terrain ont été mis en place afin de développer progressivement la méthode analytique qui a été précédemment présentée. Les résultats des études en laboratoire seront exploités ici dans l'objectif d'une utilisation du LAAP-ToF-MS pour l'identification des particules émises à la fin de vie de deux matériaux (plastique et carrelage).

Une campagne en laboratoire a été conduite pour quantifier les émissions de nanoparticules lors de l'incinération et de l'abrasion de nanomatériaux. Ces travaux ont été réalisés en partenariat avec le Laboratoire de Recherche en Nanosécurité et Nanocaractérisation du CEA à Grenoble qui dispose des outils adaptés et calibrés pour la réalisation d'incinérations et d'abrasions reproductibles sur de petits échantillons de nanomatériaux.

I-1- Incinération

I-1-a- Matériel et méthode

Le dispositif de laboratoire simulant l'incinération des nanomatériaux est illustré sur la Figure 34. Le débit d'air zéro balayant la cellule d'incinération est contrôlé par un régulateur de flux massique. En sortie d'incinérateur, différents analyseurs en ligne sont connectés afin d'identifier et de quantifier les produits d'incinération : un CPC et un FMPS (Fast Mobility Particles sizer) pour le comptage des particules, un PTR-MS-ToF pour l'analyse des composés organiques volatils (COV) et un LAAP-ToF-MS pour l'analyse granulométrique et chimique des particules. Pour compléter ce dispositif, un filtre est également mis en place afin de permettre des analyses off-line par microscopie électronique à transmission. Ce filtre est changé pour chaque incinération d'un nouvel échantillon.

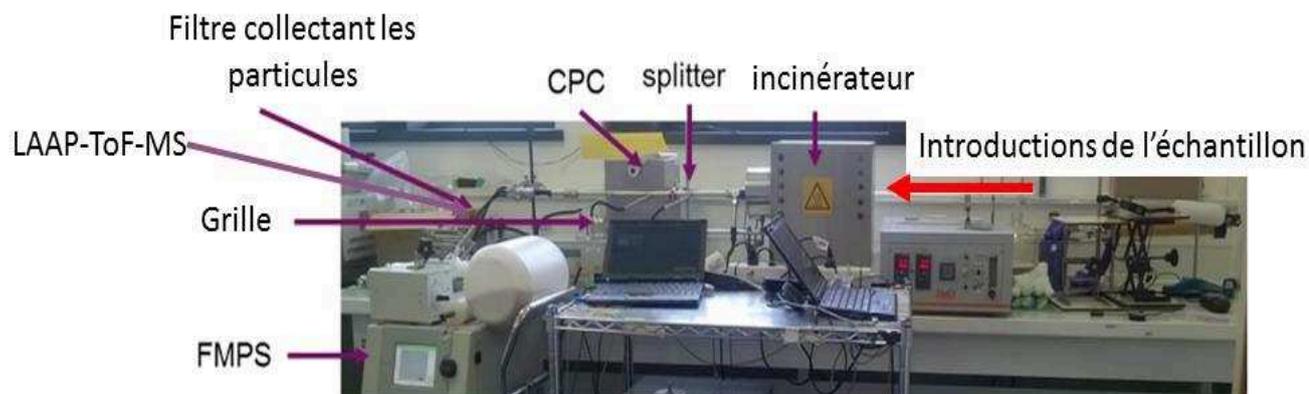


Figure 34: Photo du banc d'incinération des nanomatériaux.

La totalité des mesures réalisées avec tous les analyseurs a été exploitée et font l'objet d'un article spécifique. Toutefois, dans le cadre de ce travail, seuls les résultats du LAAP-ToF-MS seront présentés afin de qualifier notre spectromètre de masse.

Au cours de ce travail, huit types de polymères contenant, ou pas, des nanoparticules ont été incinérés. Les caractéristiques de ces plastiques sont résumées dans la Tableau 7.

Tableau 7: Les échantillons de polymères utilisés pour la manipe d'incinération.

Nom du polymère	descriptions
PP	polypropylène
PP UV	polypropylène avec un additif stabilisateur UV
PP UV 1%	polypropylène avec un additif stabilisateur UV et 1% en masse de TiO ₂
PP UV 3%	polypropylène avec un additif stabilisateur UV et 3% en masse de TiO ₂
PP UV 5%	polypropylène avec un additif stabilisateur UV et 5% en masse de TiO ₂
Safer	polypropylène avec un additif anti UV et 3% en masse de TiO ₂ enrobé par du SiO ₂
PP UV 3% V	polypropylène avec un additif stabilisateur UV et 3% en masse de TiO ₂ , vieilli 1000 heures
Safer V	polypropylène avec un additif anti UV et 3% en masse de TiO ₂ enrobé par du SiO ₂ , vieilli 1000 heures
PA66	polyamide avec 20 % de fibre de verre et 9% fibre de carbone

I-1-b- Résultats et discussions

Des nanoparticules et notamment du nanoTiO₂ étaient présents dans les échantillons de polymères incinérés. Pourtant, aucune nanoparticule de TiO₂ n'a été détectée dans les effluents d'incinération par le LAAP-ToF-MS comme le montre le spectre de masse moyen obtenu lors d'une incinération (Cf. Figure 35). Ces résultats ont été confirmés par les analyses off-line effectuées par microscopie électronique, ce qui valide l'absence de nanoparticule de TiO₂ dans les aérosols issus de la combustion.

Pour les nanoparticules de silice (SiO₂), les conclusions sont moins directes car les spectres de masse du LAAP-ToF-MS révèlent la présence de fragments de m/z 28 et 44 qui peuvent provenir d'ions ²⁸[CO]⁺ et ⁴⁴[CO₂]⁺ mais aussi des ions ²⁸[Si]⁺ et ⁴⁴[SiO]⁺. Toutefois, ces ions sont présents sur tous les spectres, même lorsque les échantillons incinérés ne contiennent pas de silicium. De plus, l'analyse par microscopie électronique ne détecte aucune présence de silicium dans les particules. Ces deux observations permettent d'affirmer que les ions de masse 28 et 44 correspondent à des ions de carbone oxygéné et non pas à de la silice.

Il semble donc que les nanoparticules soient rapidement libérées de leur matrice lors de l'incinération et qu'elles se déposent dans les cendres plutôt que d'être entraînées par les effluents gazeux.

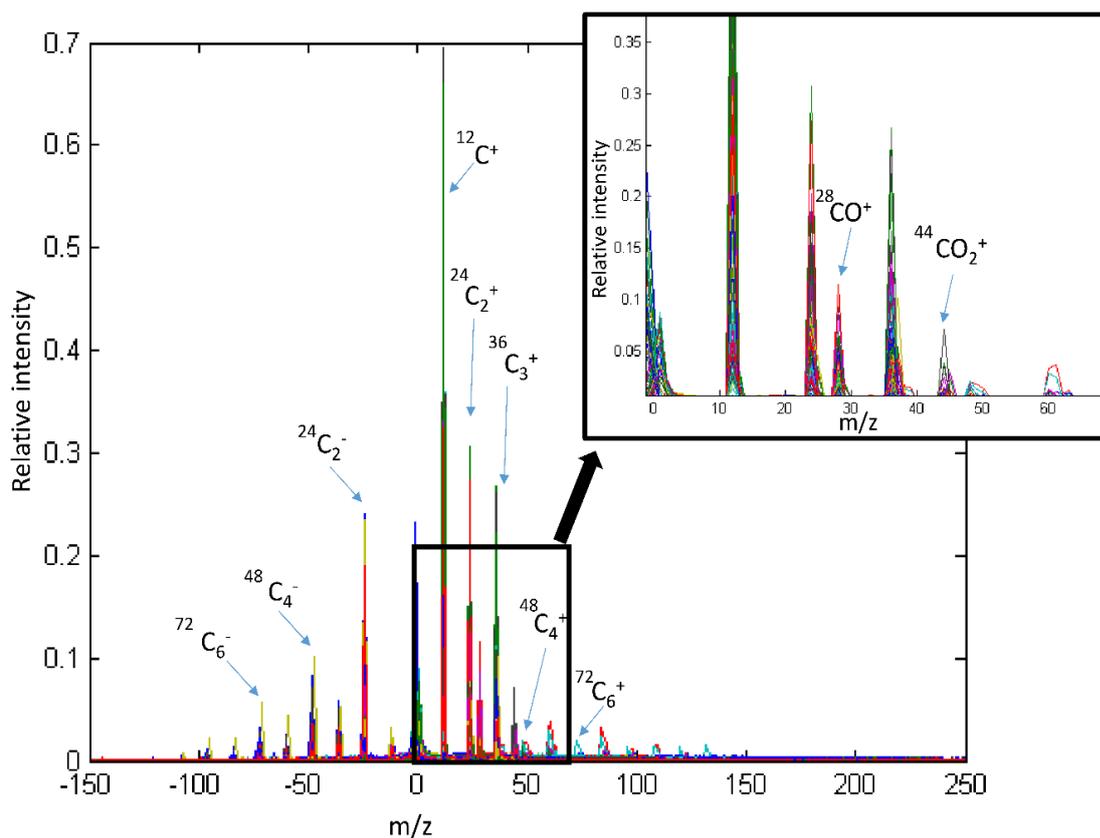


Figure 35: Spectres de masse des particules émises par incinérations des échantillons de plastiques

On observe par ailleurs l'absence de fragments caractéristiques du monomère de propylène $^{27}[\text{C}_2\text{H}_3^+]$, $^{37}[\text{C}_3\text{H}^+]$, $^{43}[\text{C}_3\text{H}_7^+]$. La présence d'ions oxygénés ($^{28}[\text{CO}]^+$ et $^{44}[\text{CO}_2]^+$) et la présence de nombreux ions caractéristiques du carbone suies de type $\text{C}_x^{+/-}$ ce qui permet d'affirmer que la totalité de la matrice en polypropylène a été détruite par l'incinération.

Si on étudie maintenant les spectres obtenus individuellement pour les particules, on observe qu'il existe schématiquement trois types de spectres et donc trois types de particules. A/ des particules constituées de carbone élémentaire (Figure 36A), B/ des particules contenant du carbone élémentaire ainsi que des composés organiques ($\text{C}_x^{+/-}$, $^{28}[\text{CO}]^+$ et $^{44}[\text{CO}_2]^+$) (Figure 36B) et C/ des particules contenant majoritairement des composants organiques oxygénés ($^{28}[\text{CO}]^+$ et $^{44}[\text{CO}_2]^+$) (Figure 36C).

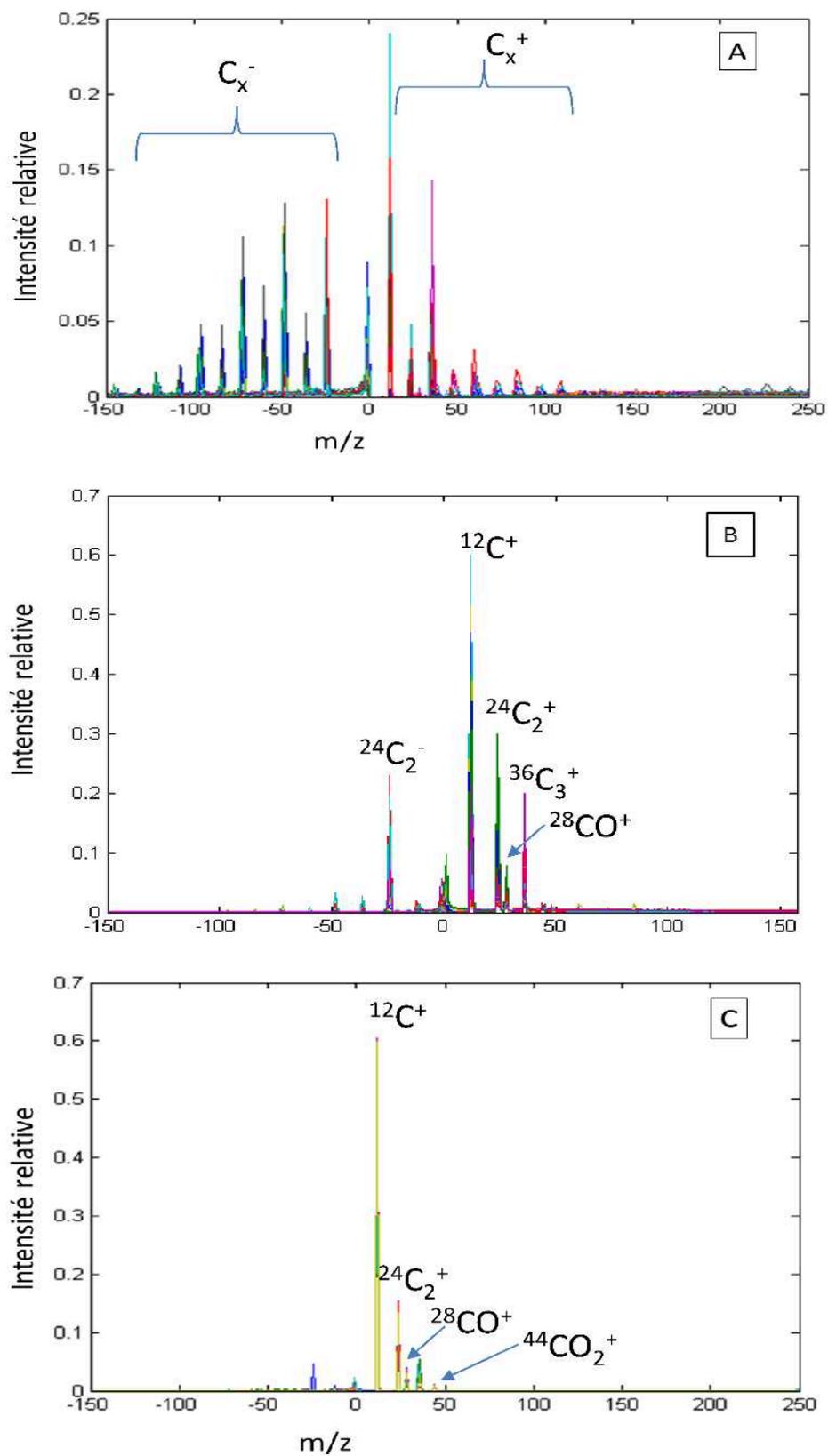


Figure 36: Les trois types de spectres collectés lors de l'incinération.

La Figure 36 montre que la fragmentation du carbone suie est largement influencée par la présence ou l'absence de composés organiques. En comparant les figures A, B et C, on remarque que la présence des composés organiques favorise la fragmentation du carbone élémentaire. Ce comportement a déjà été observé par plusieurs auteurs et certains d'entre eux se sont basés sur ce comportement pour tirer des conclusions sur l'origine des particules (Ahern et al. 2016; Corbin et al. 2014; Cahill et al. 2012; Spencer and Prather 2006).

La fraction de particules contenant des matières organiques est plus grande que la fraction ne contenant que du carbone élémentaire (Cf. Figure 37). Toutefois, l'abondance relative de ces différents aérosols est variable selon le type de polypropylène incinéré.

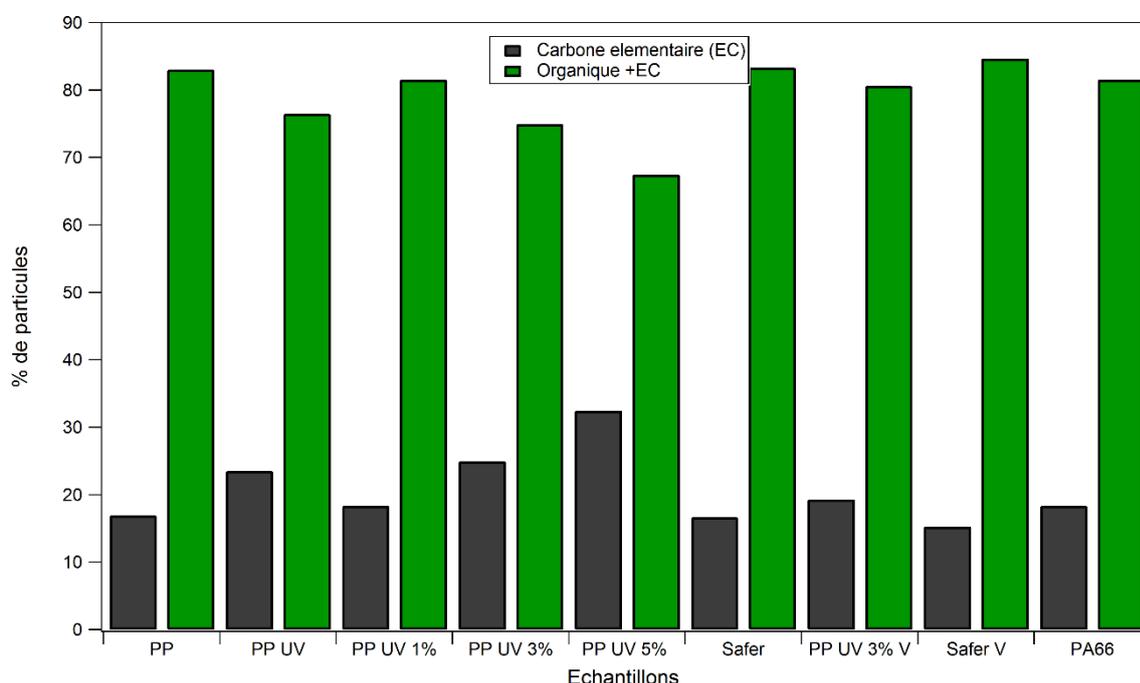


Figure 37: Pourcentage des particules de l'EC et du l'EC + organiques émis par unité massique de polymère incinéré.

I-2- Abrasion

I-2-a- Matériel et méthode

Le dispositif de laboratoire simulant l'abrasion de carrelage est illustré sur la Figure 38. Le système d'abrasion est placé dans une boîte à gants étanche. Un air propre est obtenu à l'aide d'un filtre absolu placé en bas de la boîte à gants. Un papier autocollant abrasif est réglé sur deux roues (placé dans la boîte à gants) pour simuler le processus de ponçage de la surface. La caractérisation des particules libérées par l'abrasion est obtenue en connectant différents instruments d'analyse à la sortie de la boîte à gants.

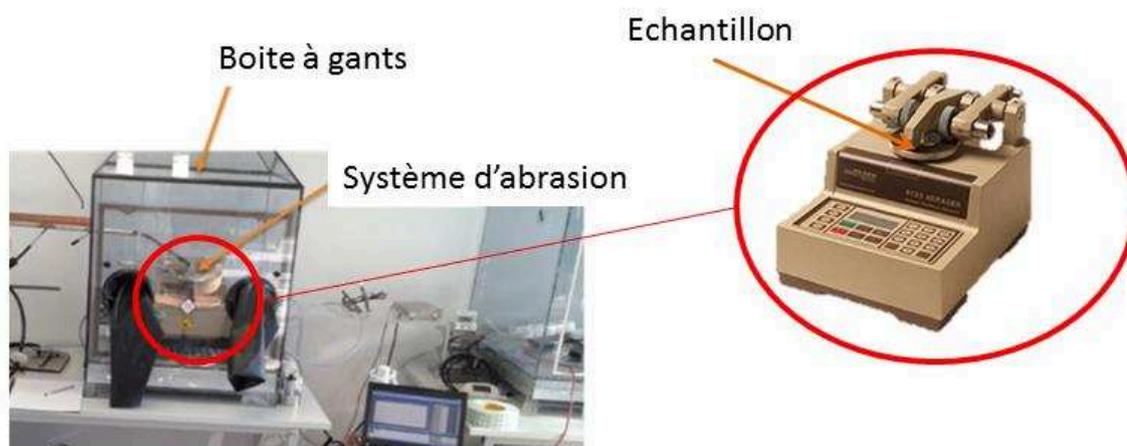


Figure 38: Photo du dispositif d'abrasion

Au cours de ces mesures, l'instrument (LAAP-ToF-MS) est tombé en panne, les seuls spectres obtenus sont présentés dans la partie résultats.

1-2-b- Résultats et discussions

Les spectres positifs et négatifs (Figure 39) représentent les spectres moyens obtenus au cours d'une expérience d'abrasion d'un carrelage contenant du nano-titane. En raison des difficultés instrumentales survenues sur le LAAP-ToF-MS, un seul type de matériaux contenant des nanoparticules a pu être étudié. Sur ces spectres, on observe la présence d'ions caractéristiques de certains métaux comme le titane, le zirconium, aluminium, le calcium etc.... La présence de ces métaux a été validée par la masse des ions mais aussi par l'étude des abondances isotopiques lorsque cela était possible. A titre d'exemple, le zirconium est naturellement présent sous la forme de 4 isotopes ($m/z= 90, 91, 92, 94$ et 96) à des proportions de 51, 11, 17, 17 et 2 % respectivement. La Figure 40 représente le grossissement fait sur les masses des ions du zirconium ainsi que leurs abondances relatives qui sont très proches des valeurs isotopiques.

Partie E : Applications et perspectives

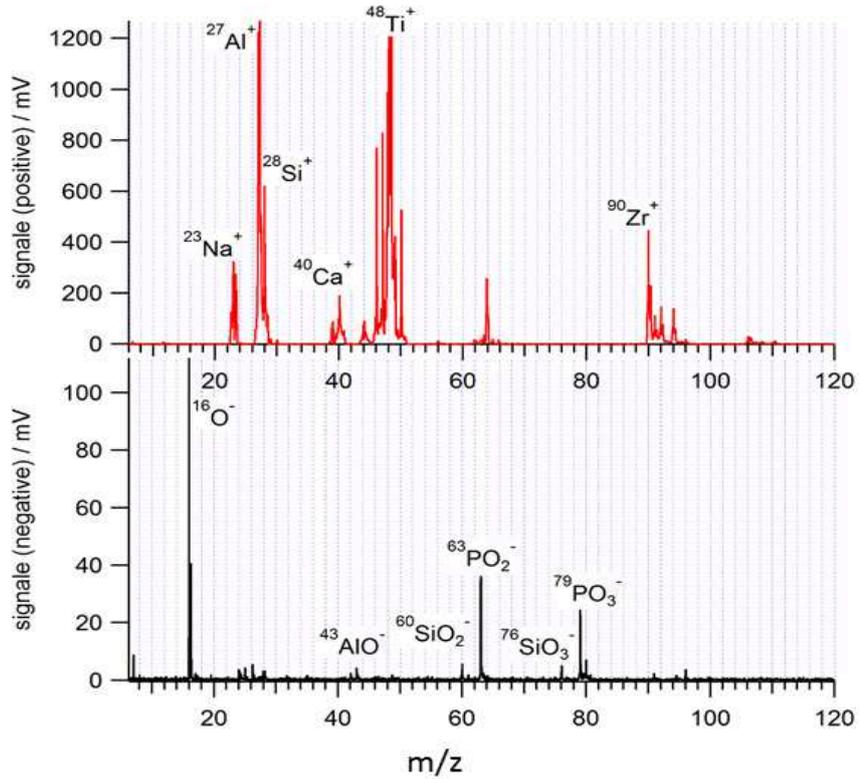


Figure 39: Spectres moyens obtenus par abrasion de carrelages contenant du nano-titane.

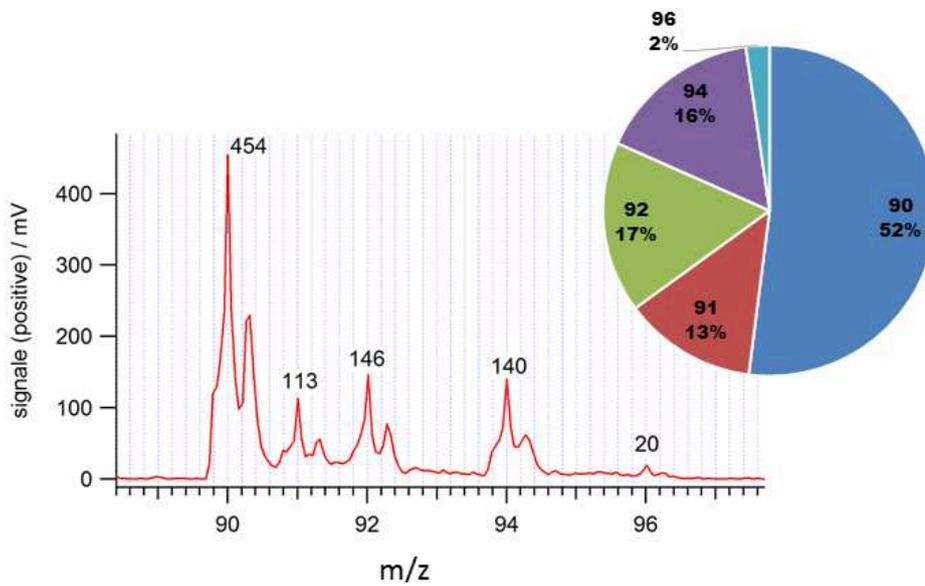


Figure 40: les isotopes du zirconium

II- Perspectives

Les travaux de cette thèse sont essentiellement focalisés sur les développements méthodologiques et instrumentaux. Le LAAP-ToF-MS analysant en temps réel la taille et la composition chimique des monoparticules atmosphériques, il pourra être utilisé pour des mesures de laboratoire comme pour des mesures de terrain. Selon le but envisagé, deux voies de traitement des données sont envisageables.

II-1- Clustering

Dans le but de rechercher la source des aérosols et leurs évolutions au cours du temps, un premier mode de traitement appelé "clustering" peut être mis en œuvre. Il consiste à regrouper les particules par famille en se basant sur les similitudes des spectres de masse du point de vue des ions présents et de leurs abondances relatives. Ce clustering fait appel à des notions statistiques complexes de type K-means, C-means ou ART-2A qui ne seront pas développées ici. Parmi ces techniques, le mode C-means est le plus fréquemment utilisé pour la réalisation d'études de source (Salimi et al. 2014; Healy et al. 2012; Moffet et al. 2004). Cette technique est utilisée avec l'interface du logiciel IGOR développé par AeroMegt pour le traitement des données du LAAP-ToF-MS. Par cette méthode, on aura accès non plus au spectre individuel de chaque particule mais au spectre moyen propre à chaque cluster. On notera qu'une même particule peut appartenir à plusieurs clusters mais avec différentes valeurs pour son coefficient d'affiliation aux clusters. Compte tenu de la rapidité de mesure du LAAP-ToF-MS qui réalise des mesures individuelles des particules, il est possible de suivre l'évolution des importances relatives ou absolues des clusters au cours du temps. On peut donc coupler cette évolution temporelle à d'autres données environnementales (direction du vent, ensoleillement...) pour réaliser des études de sources. La difficulté sera alors d'attribuer une source, ou une combinaison de source, à chaque cluster.

II-2- Etude individuelle

La seconde voie d'étude qui met en valeur le point fort de cet instrument consiste en une analyse individuelle des spectres. L'intérêt de cette voie est surtout marqué pour les études de réactivité. Le traitement des spectres individuels est une technique moins sophistiquée et moins technologique que le « clustering », mais c'est grâce à cette méthode qu'on pourrait visualiser la combinaison des différentes compositions chimiques au sein des particules.

Les métaux étant généralement peu abondants, ils n'apparaissent que rarement lors du traitement par « clustering »

Au cours de cette thèse plusieurs mesures de terrain ont été réalisées dans des milieux urbains et dans des milieux industriels. Il sera intéressant d'appliquer ces deux modes de traitement sur ces jeux de données.

Références

- Abrahams, J.P., Leslie, An.G.W., Lutter, R., and John E. Walker (1994). © 19 9 4 Nature Publishing Group. *Nature*, 370:621–628.
- Ackerman, S. a. and Chung, H. (1992). Radiative Effects of Airborne Dust on Regional Energy Budgets at the top of the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology*.
- Ahern, A.T., Subramanian, R., Saliba, G., Lipsky, E.M., Donahue, N.M., and Sullivan, R.C. (2016). Effect of secondary organic aerosol coating thickness on the real-time detection and characterization of biomass burning soot by two particle mass spectrometers. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2(July):1–27.
- Andreae, M.O. (2001). The dark side of aerosols. *Nature*, 409(6821):671–672.
- Bauerle, D., Pedarnig, J.D., Vrejoiu, I., Peruzzi, M., Matei, D.G., Brodoceanu, D., and Dinescu, M. (2005). Laser processing and chemistry: applications in nanopatterning, material synthesis and biotechnology. *Romanian Reports in Physics*, 57(4):935.
- Bell, M. and Davis, D. (2001). reassessment of the lethal london fog of 1952: novel indicators of actue and chronic consequences of actue exposure to air pollution. *environmental health perspectives*, 109:389–94.
- Bleakney, W. (1929). A New Method of Positive Ray Analysis and Its Application to the Measurement of Ionization Potentials in Mercury Vapor. *physical review*, 34:157.
- Bond, T.C., Habib, G., and Bergstrom, R.W. (2006). Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(20):1–13.
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.H., and Klimont, Z. (2004). A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109(14):1–43.
- Cahill, J.F., Suski, K., Seinfeld, J.H., Zaveri, R.A., and Prather, K.A. (2012). The mixing state of carbonaceous aerosol particles in northern and southern California measured during CARES and CalNex 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(22):10989–11002.
- Cohen, A. (2000). Outdoor air pollution and lung cancer. *environmental health perspectives*, 108:743–750.
- Corbin, J.C., Sierau, B., Gysel, M., Laborde, M., Keller, A., Kim, J., Petzold, A., Onasch, T.B., Lohmann, U., and Mensah, A.A. (2014). Mass spectrometry of refractory black carbon particles from six sources: Carbon-cluster and oxygenated ions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(5):2591–2603.
- COTTER, R.. and TABET, J.. (1983). LASER DESORPTION MASS SPECTROMETRY: MECHANISMS AND APPLICATIONS. 53:151–166.
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V.A., Äijälä, M., Allan, J.D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall’Osto, M., Day, D.A., DeCarlo, P.F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Ruiz, L.H., Hillamo, R., Jimenez, J.L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A.M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mensah, A.A., Mohr, C., Nemitz, E., O’Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S.N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., and Prévôt, A.S.H. (2014). Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across

- Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(12):6159–6176.
- Dahotre, N.B. and Harimkar, S.P. (2008). Laser fabrication and machining of materials, *Laser Fabrication and Machining of Materials*.
- De La Mora, J.F. and Riesco-Chueca, P. (1988). Aerodynamic focusing of particles in a carrier gas. *Journal of Fluid Mechanics*, 195(1):1–21.
- DeCarlo, P., Kimmel, J., Trimborn, A., Northway, M., Jayne, J., Aiken, A., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K., Worsnop, D., and Jimenez, J. (2006). Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78:8281–8289.
- Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V.. (2005). *Physique et chimie de l’atmosphère*.
- Dominici, F., McDermott, A., and Daniels, M. (2005). Revised analyses of the national mortality and air pollution study : mortality among residents of 90 cities. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 68:1071–1092.
- EEA (2016). *Air quality in Europe — 2016 report*No Title.
- El-Aneed, A., Cohen, A., and Banoub, J. (2009). mass spectrometry, review of the basics: Electrospray, MALDI, and commonly used mass analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44:210–230.
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.L., Besombes, J.L., Personnaz, M.B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D’Anna, B. (2010). Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(12):5295–5314.
- Finlaysons-Pitts, B.. and Pitts, J.N. (1999). upper and lower atmosphere.
- Gaie-Levrel, F. (2009). Développement d ’ un instrument d ’ analyse physico-chimique en temps réel pour l'étude de la fraction organique de l'aérosol atmosphérique: SPLAM-Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometry.
- Gaie-Levrel, F., Perrier, S., Perraudin, E., Stoll, C., Grand, N., and Schwell, M. (2012). Development and characterization of a single particle laser ablation mass spectrometer (SPLAM) for organic aerosol studies. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(1):225–241.
- Gard, E., Mayer, J.E., Morrical, B.D., Dienes, T., Fergenson, D.P., and Prather, K. a (1997). Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS. *Analytical Chemistry*, 69(20):4083–4091.
- Garfinkel, L., E.hammond. (1980)., 211:206–211.
- Gong, S.L. (2002). Canadian Aerosol Module (CAM): A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models 2. Global sea-salt aerosol and its budgets. *Journal of Geophysical Research*, 107(D24):4779.
- Grigoropoulos, C.P., Chimmalgi, A., and Hwang, D.J. (2007). Nano-structuring using pulsed laser radiation, *Laser ablation and its applications*. 473-504
- Guilhaus, M., Mlynski, V., and Selby, D. (1997). Perfect Timing: Time-of-flight Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11(9):951–962.
- Harrison, R.M., Shi, J.P., Xi, S., Khan, a., Mark, D., Kinnersley, R., and Yin, J. (2000). Measurement of number, mass and size distribution of particles in the atmosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and*

- Engineering Sciences, 358(1775):2567–2580.
- Healy, R.M., Sciare, J., Poulain, L., Kamili, K., Merkel, M., Muller, T., Wiedensohler, a., Eckhardt, S., Stohl, a., Sarda-Estève, R., McGillicuddy, E., O’Connor, I.P., Sodeau, J.R., and Wenger, J.C. (2012). Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a European megacity: Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(4):1681–1700.
- Heinen, H.J. (1981). On ion formation in laser desorption mass spectrometry with lambda International Journal of AU- Spectrometry and Ion Physics, 38:309-322.
- Hoffmann, T., Bandur, R., Hoffmann, S., and Warscheid, B. (2002). On-line characterization of gaseous and particulate organic analytes using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 57(10):1635–1647.
- Hussein, T., Puustinen, A., Aalto, P.P., Mäkelä, J.M., Hämeri, K., and Kulmala, M. (2003). Urban aerosol number size distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3(5):5139–5184.
- Intra, P. and Tippayawong, N. (2008). An overview of differential mobility analyzers for size classification of nanometer-sized aerosol particles. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 30(2):243–256.
- Israel, G.W. and Friedlander, S.K. (1967). High-speed beams of small particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(3):330–337.
- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X.F., Davidovits, P., Smith, K. a, Kolb, C.E., and Worsnop, D.R. (2000). Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*, 33(1–2):49–70.
- Jimoda, L.A. (2012). Effects of Particulate Matter on Human Health , the Ecosystem , Climate and Materials : a Review. *Working and Living Environmental Protection*, 9:27–44.
- Johnston, M. V (2000). SPECIAL FEATURE : Sampling and analysis of individual particles by aerosol mass spectrometry. 595(January):585–595.
- Kane, D.B. and Johnston, M. V. (2000). Size and Composition Biases on the Detection of Individual Ultrafine Particles by Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 34(23):4887–4893.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.M., Birmili, W., and McMurry, P.H. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2):143–176.
- LaFranchi, B.W., Zahardis, J., and Petrucci, G.A. (2004). Photoelectron resonance capture ionization mass spectrometry: A soft ionization source for mass spectrometry of particle-phase organic compounds. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(21):2517–2521.
- Lanz, V. a., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, a. S.H. (2007). Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(6):1503–1522.
- Lazar, A.C., Reilly, P.T.A., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M. (1999). Real-time surface analysis of individual airborne environmental particles. *Environmental Science and*

- Technology, 33(22):3993–4001.
- Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., and Cachier, H. (1996). A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101(D14):19411–19432.
- Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B., and McMurry, P.H. (1995). Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. *Aerosol Science and Technology*, 22(3):314–324.
- Liu, Y. and Daum, P.H. (2000). The effect of refractive index on size distributions and light scattering coefficients derived from optical particle counters. *Journal of Aerosol Science*, 31(8):945–957.
- Luci Polo Rehn (2013). *Caractérisation et impacts des émissions de polluants du transport routier : Apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes*.
- NEGRE Erwan, M. (2016). *Couplage ablation laser et imagerie spectrale rapide pour identification et analyses de plastiques : concept, développement et validation*.
- Mamyrin, B.A., Karataev, V.I., Shmikk, D. V, and Zagulin, V.A. (1973). The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Sov. Phys. - JETP*, 37(1):45–48.
- Middlebrook, A.M., Thomson, D.S., and Murphy, D.M. (1997). On the Purity of Laboratory-Generated Sulfuric Acid Droplets and Ambient Particles Studied by Laser Mass Spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 27(3):293–307.
- Moffet, R.C., Shields, L.G., Berntsen, J., Devlin, R.B., and Prather, K.A. (2004). Characterization of an ambient coarse particle concentrator used for human exposure studies: Aerosol size distributions, chemical composition, and concentration enrichment. *Aerosol Science and Technology*, 38(11):1123–1137.
- Morgan, F., Evans, L.R., Morgan, C.G., Aaron, J.M., Ireland, C.L.M., Morgan, C.G., Dewhurst, R.J., Pert, G.J., Ramsden, S.A., Ireland, C.L.M., Morgan, C.G., Ireland, C.L.M., Morgan, C.G., Avery, R.K., Grynberg, G., Cagnac, B., Dewhurst, R.J., and Ireland, C.L.M. (1975). Laser-induced breakdown of gases. *IOP science.*, 38:621.
- Murphy, D.M. and Thomson, D.S. (1995). Laser Ionization Mass Spectroscopy of Single Aerosol Particles. *Aerosol Science and Technology*, 22(3):237–249.
- Nash, D.G., Liu, X.F., Mysak, E.R., and Baer, T. (2005). Aerosol particle mass spectrometry with low photon energy laser ionization. *International Journal of Mass Spectrometry*, 241(2–3 SPEC.ISS.):89–97.
- Neubauer, K.R., Johnston, M. V., and Wexler, A.S. (1995). Chromium speciation in aerosols by rapid single-particle mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 151(2–3):77–87.
- Northway, M.J., Jayne, J.T., Toohey, D.W., Canagaratna, M.R., Trimborn, A., Akiyama, K.I., Shimono, A., Jimenez, J.L., DeCarlo, P.F., Wilson, K.R., and Worsnop, D.R. (2007). Demonstration of a VUV Lamp Photoionization Source for Improved Organic Speciation in an Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 41(9):828–839.
- Nyberg, F., Gustavsson, P., Järup, L., and Bellander, T. (2000). Urban air pollution and lung cancer in Stockholm. 487–495.
- O'Dowd, C.D. and de Leeuw, G. (2007). Marine aerosol production: a review of the

- current knowledge. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 365(1856):1753–74.
- Paltauf, G. and Dyer, P.E. (2003). Photomechanical processes and effects in ablation. *Chemical Reviews*, 103(2):487–518.
- Paul, W. and Steinwedel, H. (1953). A new mass spectrometer without a magnetic field. *Z.Naturforsch*, 448.
- Penner, J.E., Quaas, J., Storelvmo, T., Takemura, T., Boucher, O., Guo, H., Kirkevåg, a., Kristjánsson, J.E., and Seland, Ø. (2006). Model intercomparison of indirect aerosol effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:3391–3405.
- Petrucci, G., Farnsworth, P., Cavalli, P., and Omenetto, N. (2000). A differentially pumped particle inlet for sampling of atmospheric aerosols into a time-of-flight mass spectrometer: Optical characterization of the particle beam. *Aerosol Science and Technology*, 33(1–2):105–121.
- Physics, A. (n.d.). *Differential Mobility Particle Sizer (Aerosol measurements)*.
- Pierce, J.R., Chen, K., and Adams, P.J. (2007). Contribution of carbonaceous aerosol to cloud condensation nuclei: processes and uncertainties evaluated with a global aerosol microphysics model. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7(3):7723–7765.
- Pope III, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., and Thurston, G.D. (2002). to Fine Particulate Air Pollution. *The Journal of the American Medical Association*, 287(9):1132–1141.
- Radziemski, L. and Cremers, D. (1989). *Laser-Induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker.
- Raizenne, M., Neas, L., and Damokosh, A. (1996). Health effects of acid aerosols on North American children : pulmonary function. *environmental health perspectives*, 104:506–514.
- Reents, W.D., Downey, S.W., Emerson, A.B., Mujsce, A.M., Muller, A.J., Siconolfi, D.J., Sinclair, J.D., and Swanson, A.G. (1995). Single Particle Characterization by Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 23(3):263–270.
- Reilly, P.T.A., Gieray, R.A., Yang, M., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M. (1997). Tandem mass spectrometry of individual airborne microparticles. *Analytical Chemistry*, 69(1):36–39.
- Reilly, P.T. a, Lazar, a C., Gieray, R. a, Whitten, W.B., and Ramsey, J.M. (2000). The Elucidation of Charge-Transfer-Induced Matrix Effects in Environmental Aersols Via Real-Time Aerosol Mass Spectral Analysis of Individual Aerosol Partilces. *Aerosol Science and Technology*, 33(783016891):135–152.
- Renoux, A. and Boulaud, A. (1998). *les aérosols: physique et métrologie, tec et doc*. ed. Lavoisier, Paris.
- Salameh, D. (2015). Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM2.5) à Marseille : Comparaison des méthodes d’estimations des contributions des sources.
- Salimi, F., Ristovski, Z., Mazaheri, M., Laiman, R., Crilley, L.R., He, C., Clifford, S., and Morawska, L. (2014). Assessment and application of clustering techniques to atmospheric particle number size distribution for the purpose of source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(21):11883–11892.

- Schreiner, J., Voigt, C., Mauersberger, K., McMurry, P., and Ziemann, P. (1998). Aerodynamic Lens System for Producing Particle Beams at Stratospheric Pressures. *Aerosol Science and Technology*, 29(1):50–56.
- Seinfeld, J.. and Pandis, S.. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*.
- Singh, R.. and Narayan, J. (1990). Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model. *physical review B*, 41.
- Spencer, M.T. and Prather, K. a. (2006). Using ATOFMS to Determine OC/EC Mass Fractions in Particles. *Aerosol Science and Technology*, 40(September):585–594.
- Spix, C., Anderson, H., and Schwartz, J. (1998). Short term effects of air pollution on hospital admissions of respiratory diseases in Europe : a quantitative summary of APHEA study results. *Archives of Environmental Health An International Journal*, 53:54–56.
- Sportisse, B. (2007). *Modélisation et simulation de la pollution atmosphérique*.
- Su, Y., Sipin, M.F., Furutani, H., and Prather, K.A. (2004). Development and Characterization of an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with Increased Detection Efficiency. *Analytical Chemistry*, 76(3):712–719.
- Sullivan, R.C. and Prather, K. a (2005). Recent Advances in Our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrumentation Recent Advances in Our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrum. *Analytical Chemistry*, 77(12):3861–3886.
- Sunyer, J., Spix, C., and Quénel, P. (1997). Urban air pollution and emergency admissions for asthma in four European cities: the APHEA project. *Thorax*, 52:760–765.
- Thomson, D.S., Middlebrook, a M., and Murphy, D.M. (1997). Thresholds for laser-induced ion formation from aerosols in a vacuum using ultraviolet and vacuum-ultraviolet laser wavelengths. *Aerosol Science and Technology*, 26(6):544–559.
- Thomson, D.S. and Murphy, D.M. (1993). Laser-induced ion formation thresholds of aerosol particles in a vacuum. *Applied Optics*, 32(33):6818–6826.
- Van Bramer, S.. and Johnston, M.. (1992). Tunable, Coherent Vacuum Ultraviolet Radiation for Photoionization Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 46:255.
- Van Wuijckhuijse, A.L., Stowers, M.A., Kleefsman, W.A., Van Baar, B.L.M., Kientz, C.E., and Marijnissen, J.C.M. (2005). Matrix-assisted laser desorption/ionisation aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of bioaerosols: Development of a fast detector for airborne biological pathogens. *Journal of Aerosol Science*, 36(5–6):677–687.
- Wenzel, R.J. and Prather, K.A. (2004). Improvements in ion signal reproducibility obtained using a homogeneous laser beam for on-line laser desorption/ionization of single particles. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(13):1525–1533.
- Williams, M.L. (2000). Atmospheric pollution: contribution of automobiles. *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique*, 40(2):216–221.
- Wu, D., Tie, X., Li, C., Ying, Z., Kai-Hon Lau, A., Huang, J., Deng, X., and Bi, X. (2005). An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study. *Atmospheric Environment*, 39(35):6568–6577.
- Yang, M., Reilly, P.T.A., Boraas, K.B., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M. (1996). Using

Références

- an Ion Trap Mass Spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10(January):347–351.
- Yin, J., Cumberland, S.A., Harrison, R.M., Allan, J., Young, D.E., Williams, P.I., and Coe, H. (2015). Receptor modelling of fine particles in southern England using CMB including comparison with AMS-PMF factors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(4):2139–2158.
- Zeldovich, Y.B. and Raizer, Y.P. (2002). *PHYSICS OF SHOCK WAVES AND HIGH-TEMPERATURE HYDRODYNAMIC PHENOMENA*.
- Zelenyuk, A. and Imre, D. (2005). Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer: An Introduction to SPLAT. *Aerosol Science and Technology*, 39(6):554–568.
- Zender, C.S., Bian, H., and Newman, D. (2003). Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *Journal of Geophysical Research*, 108(D14):4416.
- Zhigilei, L. V., Yingling, Y.G., Itina, T.E., Schoolcraft, T.A., and Garrison, B.J. (2003). Molecular dynamics simulations of matrix-assisted laser desorption - Connections to experiment. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226(1):85–106.
- Zhou, L., Rai, a., and Zachariah, M.R. (2006). Component and morphology biases on quantifying the composition of nanoparticles using single-particle mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258(1–3):104–112.

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

Le codage des scripts décrits dans cette annexe a été développé à la base par Monsieur Stig Hellebust, un ancien post doc au laboratoire chimie de l'environnement. Ces scripts ont été modifiés pour les adapter à nos buts. Dans cette annexe vous trouveriez la version finale utilisée dans nos études.

I- Traitement basique

Ce script permet en premier temps de faire rentrer dans le logiciel MATLAB les données du LAAP-ToF-MS qui sont sous la forme « HDFView (.h5) » et de corriger la ligne de base. Le premier pic de tous les spectres correspond à l'impulsion laser, ce pic est éliminé pour rendre significative la valeur du coefficient de variation entre la ligne de base et les pics correspondants aux ions. Ensuite tous les spectres ayant des coefficients de variation inférieurs à une valeur prédéfinie sont considérés des spectres non exploitables et sont rejetés de la base de données. Grace à ce script on peut aussi faire le calibrage en masse qui consiste à attribuer à chaque temps de vol d'un ion sa masse correspondante, pour obtenir à la sortie de ce traitement 4 matrices principales : une matrice contenant toutes les masses des ions comprises entre -703 amu et $+703$ amu. Une matrice contenant les spectres sous forme de valeurs d'intensités, une matrice contenant les tailles des particules détectées et une dernière matrice contenant le temps de détection des particules.

```
% This is an app for importing and processing raw data files in hdf5
format
% created by LaapToF control software, version ...
%
% Syntax:
% ImportLaaptofFilesV6b;           this will import (multiple) files
using                               default settings
%
% The function can also be called with the following options
% ImportLaaptofFilesV6r(threshold);
% ImportLaaptofFilesV6r(threshold,Cutoff);
% ImportLaaptofFilesV6r(threshold,Cutoff,flag);
% ImportLaaptofFilesV6r(threshold,Cutoff,flag,defsize);
%
ImportLaaptofFilesV6r(threshold,Cutoff,flag,defsize,vzero,vone,dstar,b)
;
% [AllMZ,AllSizesWithSpecs,AllSpecsWithSize,CommonTime] =
ImportLaaptofFilesV6r;
% [AllMZ,AllSizesWithSpecs,AllSpecsWithSize,CommonTime] =
ImportLaaptofFilesV6r;
% [AllMZ,AllSizesWithSpecs,AllSpecsWithSize,CommonTime,AllSpecs,
AllSizes, AllTimes] = ImportLaaptofFilesV6r;
%
% Input Parameters
% threshold: threshold setting for removing "blank" spectra. based on
% difference between max. intensity and min. intensity in each spectrum.
```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```
% To include blank spectra in output file, run script with threshold=0,
% ImportLaaptofFilesV6(0). Default = 40
% Cutoff:          spectra stored as vectors with 10 000 points. The first
% 700-1000 points contain the intense peak from the excimer laser and
have
% to be removed. Cutoff is the index of the first point to be included.
% All points before Cutoff are set to baseline values. Default = 1000
% defsize: the default particle size. Use only if the raw file does not
% contain size information or if you don't want to read size information
% from the file. The particle size will be set to the default
% value of 700 nm, or whatever value is given to defsize.
% flag:          text string; 'size' (default) or 'nosize'. if the value is
% set to 'nosize', the size information is not read from the raw file
and
% the default size is set to defsize
% vzero,vone,dstar and b: particle time-of-flight parameters. If not
% included in function call the default values will be used:
%          vzero=5.1906e1; vone=4.9834e2; dstar=4.4241e1; b=9.86e-1
%
% Outputs:
% The user is asked to provide a name for the imported dataset. The
% processed data will be saved as a *.mat file containing the following
% variables:
% AllMZ:          this is the vector of unit m/z, usually -703 to 703
% AllSizes:       vector with size measurements
% AllSizesWithSpecs: vector with particle sizes associated with each
%                  spectrum
% AllSpecs:       matrix with all spectra in the file(s)
% AllSpecsWithSize: matrix with all spectra that have a size
%                  measurement associated with them
% AllTimes:       vector with timestamps for AllSpecs
% CommonTime:     vector with timestamps for AllSpecsWithSize and
%                  AllSizesWithSpecs
% SpectralCount: matrix containing total spectral counts, number of
good
%                  spectra and number of bad spectra
% TimesAllSizes: vector with timestamps for AllSizes
% filenames:      character or cell array with names of imported files
%
% If user wants it, an excel file will be created, which contains
% AllSpecsWithSize, AllSizesWithSpecs, AllMZ, CommonTime and
% SpectralCount
%
% Each of the output parameters can be specified as an output in the
% function call, so they will be left in the workspace after the script
% terminates.
%
% July 2013      Stig Hellebust          Created first version
% March 2015     Stig Hellebust          Version 6
% 13/03/2015     Rachel Gemayel          Version 6r
```

function

```
[AllMZ,AllSizesWithSpecs,AllSpecsWithSize,CommonTime,varargout]=ImportL
aaptofFilesV6b(threshold,Cutoff,flag,defsize,vzero,vone,dstar,b,varargi
n)
[filenames,pathname]=uigetfile('../*.*h5','Select          the          LaapToF
files','MultiSelect','on');

cd(pathname)
if ischar(filenames)
    filenames=filenames;
```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

elseif ~iscolumn(filenamees)
    filenamees=cell2mat(filenamees');
else
    filenamees=cell2mat(filenamees);
end
test=isletter(filenamees(:,1));
filenamees=filenamees(test,:);
start=1; clear test
%% 1. import raw data from all files
fprintf('Importing raw data from all files \n')
tic
numfiles=size(filenamees,1);
ch1=cell(1,numfiles);
ch2=cell(1,numfiles);
SpectrumTime=cell(1,numfiles);
pnumber=cell(1,numfiles);
ParticleTime=cell(1,numfiles);
ParticleSize=cell(1,numfiles);
SpectralCount=zeros(numfiles,3);

secondsinday=60*60*24;
basetime=datenum(1601,1,1,0,0,0);
secondvalue=datenum([1 1 1 1 1 1])-datenum([1 1 1 1 1 0]);

if nargin<1
    threshold=60;
end
if nargin<2
    Cutoff=1300;
end
if nargin<3
    flag='size';
end
if nargin<4
    defsize=700;
end
if nargin<8
    vzero=2.0e1; vone=4.50e2; dstar=1.0753e1; b=4.48e-1; %
ptof calibration coefficients!!
end

for i= start:numfiles
%
ch1i=h5read(filenamees(i,:), '/FullSpectra/TofData'); ch1i=squeeze(ch1i);
ch1{1,i}=reshape(ch1i, [size(ch1i,1), size(ch1i,2)*size(ch1i,3)]);

ch2i=h5read(filenamees(i,:), '/FullSpectra2/TofData'); ch2i=squeeze(ch2i);
ch2{1,i}=reshape(ch2i, [size(ch2i,1), size(ch2i,2)*size(ch2i,3)]);

SpectrumTimei=h5read(filenamees(i,:), '/TimingData/BufTimes');
SpectrumTimei=reshape(SpectrumTimei, [size(SpectrumTimei,1)*size(Spectru
mTimei,2), 1]);
FileCreationTime(i)=basetime+double(h5readatt(filenamees(i,:), '/TimingDa
ta', 'AcquisitionTimeZero')*1e-7)/secondsinday;
SpectrumTime{1,i}=FileCreationTime(i)+SpectrumTimei*secondvalue;

%Exclude empty buffers
excludelist=find(mean(ch1{1,i})==0); % automatically exclude
empty buffers

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

ch1{1,i}(:,excludelist)=[];
ch2{1,i}(:,excludelist)=[];
SpectrumTime{1,i}(excludelist)=[];
SpectralCount(i,1)=numel(SpectrumTime{1,i});

if strcmp(flag,'size') % Read size information
    ptofdata=h5read(filenamees(i,:), '/ptofData/Data');
    ParticleSize{1,i}=ptofcalib(ptofdata(1,:),vzero,vone,dstar,b);
    ParticleTime{1,i}=FileCreationTime(i)+ptofdata(4, :)*secondvalue;
    pnumber{1,i}=ptofdata(2, :); pnumber{1,i}(pnumber{1,i}<0)=0;
else
    ParticleTime{1,i}=SpectrumTime{1,i}; % if
iscolumn(ParticleTime{1,i}), ParticleTime{1,i}=ParticleTime{1,i}'; end
%creating default vectors for size if size not measured.
ParticleSize{1,i}=defsize*ones(size(ParticleTime{1,i}));
end
%end

end
clear SpectrumTimei ParticleTimei ch1i ch2i excludelist filename i info
names numfiles ptofdata
clear vzero vone dstar b secondsinday basetime
toc
%% 2. remove laser peak from all spectra. THIS IS NOT STRICTLY NECESSARY
BECAUSE THE FILTERING CAN BE DONE AT THE END, but it saves time and disk
space
fprintf('Removing laser peak \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime);

for i= start:numfiles

ch1{1,i}(1:Cutoff,:)=repmat(ch1{1,i}(Cutoff,:),Cutoff,1); %replacing
all values before cutoff with value at cutoff
ch2{1,i}(1:Cutoff,:)=repmat(ch2{1,i}(Cutoff,:),Cutoff,1);
end
clear Cutoff i numfiles
toc
%% 3. create mass axes
fprintf('Creating Mass axes \n')
tic
a1=[560;356]; % This should be adjusted to the most
recent calibration. But it does not have to be perfect
%a1=[560;356]; % Original
calibration. Check new file or read from file in previous section and
store in array
numfiles=length(SpectrumTime);
MassAxis=cell(1,numfiles);

for i = start:numfiles
    numpoints=size(ch1{1,i},1);
    i1=(1:numpoints)'; % length of time-of-flight vector. One point for
each time-of-flight. Column vector
    MassAxis{1,i} = ( (i1-a1(1))/a1(2) ).^2; % m/z calculated from time-
of-flight. Column vector
end
clear i numfiles numpoints
toc

%% 4. Filtering to index blank spectra
fprintf('Removing blank spectra \n')

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

tic
numfiles=length(SpectrumTime);
idxgd=cell(1,numfiles);
idxbd=cell(1,numfiles);
figs(1)=figure('Name','Blank spectra');
for i=start:numfiles
    allind=1:length(SpectrumTime{1,i});
    range1=range(ch1{1,i}(1:6000,:));           %using only the lower mass
end of the spectra for discriminant
    range2=range(ch2{1,i}(1:6000,:));
    discriminant=max([range1;range2]);

idxgd{1,i}=find(discriminant>threshold);
idxbd{1,i}=setdiff(allind,idxgd{1,i});
SpectralCount(i,2)=numel(idxgd{1,i});
subplot(2,1,1), title('Removed spectra positive channel'), if
~isempty(idxbd{1,i}), plot(MassAxis{1,i},ch1{1,i}(:,idxbd{1,i})), hold
on, end
subplot(2,1,2), title('Removed spectra negative channel'), if
~isempty(idxbd{1,i}), plot(MassAxis{1,i},ch2{1,i}(:,idxbd{1,i})), hold
on, end
a=xlim; b=yylim;
text(mean(a),mean(b), ['Threshold: ', num2str(threshold)], 'FontSize',14)
end

SpectralCount(:,3)=SpectralCount(:,1)-SpectralCount(:,2);
hitrate=100*sum(SpectralCount(:,2))/sum(SpectralCount(:,1));
clear allind i repeat testmatrix good bad
toc
%% 5. Removing spectra
tic
numfiles=length(SpectrumTime);

for i=start:numfiles
    ch1{1,i}(:,idxbd{1,i})=[];
    ch2{1,i}(:,idxbd{1,i})=[];
    SpectrumTime{1,i}(idxbd{1,i})=[];
end
toc

%% 6. select calibration peaks
fprintf('Selecting mass calibration peaks all files \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime);
i2=cell(1,numfiles);
i3=cell(1,numfiles);
mi2=cell(1,numfiles);
mi3=cell(1,numfiles);
figs(2)=figure('Name','Calibration peak picking');
for i = start:numfiles
    subplot(2,1,1), title(['File no ', num2str(i), ' ', filenames(i,:)])
    plot(MassAxis{1,i},std(ch1{1,i},[],2)), hold on
    plot(MassAxis{1,i},max(ch1{1,i},[],2), 'r'),
plot(MassAxis{1,i},mean(ch1{1,i},2), 'g'), hold off
    xlim([0 200])
    ylabel('standard variation in file'), xlabel('m/z')
    [peaks,~]=peakdet(std(ch1{1,i},[],2),10); peaks=double(peaks);
    if ~isempty(peaks)

text(MassAxis{1,i}(peaks(:,1)),peaks(:,2), num2str(peaks(:,1)), 'Horizont
alAlignment','Center')
    end

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

subplot(2,1,2)
plot(MassAxis{1,i},std(ch2{1,i},[],2)), hold on
plot(MassAxis{1,i},max(ch2{1,i},[],2), 'r'),
plot(MassAxis{1,i},mean(ch2{1,i},2), 'g'), hold off
xlim([0 200])
ylabel('standard variation in file'), xlabel('m/z')
[peaks,~]=peakdet(std(ch2{1,i},[],2),10); peaks=double(peaks);
if ~isempty(peaks)

text(MassAxis{1,i}(peaks(:,1)),peaks(:,2),num2str(peaks(:,1)),'HorizontalAlignment','Center')
end
legend({'Standard deviation';'Max value';'Min value'})

disp('Enter indices and calibration masses, [index1 mass1; index2
mass2; index mass i]')
i2mi2=input('Enter new location/mass pairs for positive spectra: ');
i2{1,i}=i2mi2(:,1); mi2{1,i}=i2mi2(:,2);
i3mi3=input('Enter new location/mass pairs for negative spectra: ');
i3{1,i}=i3mi3(:,1); mi3{1,i}=i3mi3(:,2);
% pause
end
clear i2mi2 i3mi3 peaks
toc
%% 7. rough mass calibration, picked peaks
fprintf('Rough mass calibration \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime); %repeated
for independence
a2=cell(1,numfiles);
a3=cell(1,numfiles);
posCalibspec=cell(1,numfiles);
negCalibspec=cell(1,numfiles);

for i =start:numfiles
    numpoints=size(ch1{1,i},1); %this is repeated from previous section.
    in case they are different lengths for some reason
    i1=(1:numpoints)'; % length of time-of-flight vector. One point for
    each time-of-flight. Column vector
    X1=[ones(size(MassAxis{1,i})) sqrt(MassAxis{1,i})];

    % regression/fitting
    X2=[ones(size(mi2{1,i})) sqrt(mi2{1,i})];
    a2{1,i}=X2\i2{1,i};
    X3=[ones(size(mi3{1,i})) sqrt(mi3{1,i})];
    a3{1,i}=X3\i3{1,i};
    %create new mass indices
    i2c=X1*a2{1,i};
    i2c=round(i2c);
    shiftp=i2c-i1;
    newpospos=i1+shiftp;
    ip2=find(newpospos>0&newpospos<length(MassAxis{1,i}));
    newpospos=newpospos(newpospos>0&newpospos<length(MassAxis{1,i}));

    i3c=X1*a3{1,i};
    i3c=round(i3c);
    shiftn=i3c-i1;
    newposneg=i1+shiftn;
    in3=find(newposneg>0&newposneg<length(MassAxis{1,i}));

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

newposneg=newposneg (newposneg>0&newposneg<length(MassAxis{1,i}));

%shift spectra individually to new indices. There will now be spectra
%that have zero values at the minimum or maximum of mass because they
%were shifted into a matrix of zeros. this is avoided if not
%preassigning poscalibspecs and negcalibspecs, at the expense of
speed.
%Using nans instead of zeros
posCalibspec{1,i}=single(NaN(size(ch1{1,i})));
negCalibspec{1,i}=single(NaN(size(ch2{1,i})));
for z=1:length(SpectrumTime{1,i})
    posCalibspec{1,i}(ip2,z)=ch1{1,i}(newpospos,z);
    negCalibspec{1,i}(in3,z)=ch2{1,i}(newposneg,z);
end
ch1{1,i}=[]; %freeing up space as we go
ch2{1,i}=[]; %freeing up space as we go
end
clear X1 X2 X3 i i1 i2c i3c in3 ip2 i2mi2 i3mi3 peaks newposneg newpospos
numfiles numpoints shiftn shiftp z ch1 ch2
toc
%% 8. Check rough calibration
fprintf('Checking rough calibration \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime); %repeated for independence

for i =start:numfiles
    mz(i,:)=single(MassAxis{1,i});
    posdiagn(i,:)=std(posCalibspec{1,i},[],2);
    [postestpeaks{1,i},~]=peakdet(posdiagn(i,:),10);
    postestpeaks{1,i}(:,3)=MassAxis{1,i}(postestpeaks{1,i}(:,1));
    negdiagn(i,:)=std(negCalibspec{1,i},[],2);
    [negtestpeaks{1,i},~]=peakdet(negdiagn(i,:),10);
    negtestpeaks{1,i}(:,3)=MassAxis{1,i}(negtestpeaks{1,i}(:,1));
end
figs(3)=figure('Name', 'Rough Calibration check');
subplot(2,1,1), plot(mz,posdiagn), title('positive spectra'),
ylabel('Standard deviations'), xlabel('m/z')
subplot(2,1,2), plot(mz,negdiagn), title('negative spectra'),
ylabel('Standard deviations'), xlabel('m/z')
drawnow
flag2=input('Is the calibration OK? (0/1): ');
toc
%% %% 9. BASELINE CORRECTION, faster (SVD based). Requires statistics
toolbox
fprintf('Baseline correction \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime);
posBaselines=cell(1,numfiles);
negBaselines=cell(1,numfiles);
CorrPos=cell(1,numfiles);
CorrNeg=cell(1,numfiles);

for i =start:numfiles
    numpoints=size(posCalibspec{1,i},1); %this is repeated from previous
section. in case they are different lengths for some reason
    i1=(1:numpoints)';

    peakpositions1=find(min(posCalibspec{1,i},[],2)<quantile(min(posCalibsp
ec{1,i},[],2),0.1));

    peakpositions2=find(min(negCalibspec{1,i},[],2)<quantile(min(negCalibsp
ec{1,i},[],2),0.1));

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

baselineidx1=setdiff(i1,peakpositions1);
baselineidx2=setdiff(i1,peakpositions2);

baselinevals1=interp1(baselineidx1,posCalibspec{1,i}(baselineidx1,:),i1
,'nearest');

baselinevals2=interp1(baselineidx2,negCalibspec{1,i}(baselineidx2,:),i1
,'nearest');

[Coeff1,scores1,~,~,~,mu1]=pca(baselinevals1);   Coeff1(:,2:end)=[];
scores1(:,2:end)=[];
[Coeff2,scores2,~,~,~,mu2]=pca(baselinevals2);   Coeff2(:,2:end)=[];
scores2(:,2:end)=[];

posBaselines{1,i}=scores1*Coeff1' + repmat(mu1,length(i1),1);
negBaselines{1,i}=scores2*Coeff2' + repmat(mu2,length(i1),1);
%remove peaks in the baseline

CorrPos{1,i}=posCalibspec{1,i}-posBaselines{1,i};  posCalibspec{1,i}=[];
posBaselines{1,i}=[]; %freeing up space every iteration
CorrNeg{1,i}=negCalibspec{1,i}-negBaselines{1,i};  negCalibspec{1,i}=[];
negBaselines{1,i}=[]; %freeing up space every iteration
end
clear a b baselineidx1 baselineidx2 baselinevals1 baselinevals2 numfiles
numpoints peakpositions peakpositions1 peakpositions2 Coeff1 Coeff2 mu1
mu2 scores1 scores2 posBaselines negBaselines posCalibspec negCalibspec
toc
%% 11. select calibration peaks for refined calibr.
if flag2==0
fprintf('Refining mass calibration \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime);
i2=cell(1,numfiles);
i3=cell(1,numfiles);
mi2=cell(1,numfiles);
mi3=cell(1,numfiles);
figs(4)=figure('Name','Refined mass calibration peak picking');
for i = start:numfiles
subplot(2,1,1), title(['File no ',num2str(i),' ',filenames(i,:)])
plot(MassAxis{1,i},std(CorrPos{1,i},[],2)), hold on
plot(MassAxis{1,i},max(CorrPos{1,i},[],2),'r'),
plot(MassAxis{1,i},mean(CorrPos{1,i},2),'g'), hold off
xlim([0 200])
ylabel('standard variation in file'), xlabel('m/z')
[peaks,~]=peakdet(std(CorrPos{1,i},[],2),10); peaks=double(peaks);
if ~isempty(peaks)

text(MassAxis{1,i}(peaks(:,1)),peaks(:,2),num2str(peaks(:,1)),'HorizontalAlignment','Center')
end

subplot(2,1,2)
plot(MassAxis{1,i},std(CorrNeg{1,i},[],2)), hold on
plot(MassAxis{1,i},max(CorrNeg{1,i},[],2),'r'),
plot(MassAxis{1,i},mean(CorrNeg{1,i},2),'g'), hold off
xlim([0 200])
ylabel('standard variation in file'), xlabel('m/z')
[peaks,~]=peakdet(std(CorrNeg{1,i},[],2),10); peaks=double(peaks);
if ~isempty(peaks)

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

text(MassAxis{1,i}(peaks(:,1)),peaks(:,2),num2str(peaks(:,1)),'HorizontalAlignment','Center')
end
legend({'Standard deviation';'Max value';'Min value'})

i2mi2=input('Enter new location/mass pairs for positive spectra: ');
i2{1,i}=i2mi2(:,1); mi2{1,i}=i2mi2(:,2);
i3mi3=input('Enter new location/mass pairs for negative spectra: ');
i3{1,i}=i3mi3(:,1); mi3{1,i}=i3mi3(:,2);
% pause
end
clear i2mi2 i3mi3 peaks
toc
end
%% 13. refined mass calibration, amended peaks
if flag2==0
tic
numfiles=length(SpectrumTime); %repeated for independence
a2=cell(1,numfiles);
a3=cell(1,numfiles);
CorrPosCalib=cell(1,numfiles);
CorrNegCalib=cell(1,numfiles);

for i =start:numfiles
    numpoints=size(CorrPos{1,i},1); %this is repeated from previous
    section. in case they are different lengths for some reason
    i1=(1:numpoints)'; % length of time-of-flight vector. One point for
    each time-of-flight. Column vector
    X1=[ones(size(MassAxis{1,i})) sqrt(MassAxis{1,i})];

    % regression/fitting
    X2=[ones(size(mi2{1,i})) sqrt(mi2{1,i})];
    a2{1,i}=X2\i2{1,i};
    X3=[ones(size(mi3{1,i})) sqrt(mi3{1,i})];
    a3{1,i}=X3\i3{1,i};
    %create new mass indices
    i2c=X1*a2{1,i};
    i2c=round(i2c);
    shiftp=i2c-i1;
    newpospos=i1+shiftp;
    ip2=find(newpospos>0&newpospos<length(MassAxis{1,i}));
    newpospos=newpospos(newpospos>0&newpospos<length(MassAxis{1,i}));

    i3c=X1*a3{1,i};
    i3c=round(i3c);
    shiftn=i3c-i1;
    newposneg=i1+shiftn;
    in3=find(newposneg>0&newposneg<length(MassAxis{1,i}));
    newposneg=newposneg(newposneg>0&newposneg<length(MassAxis{1,i}));

    %shift spectra individually to new indices. There will now be spectra
    %that have zero values at the minimum or maximum of mass because they
    %were shifted into a matrix of zeros. this is avoided if not
    %preassigning poscalibspecs and negcalibspecs, at the expense of
    speed.
    %Using nans instead of zeros

    CorrPosCalib{1,i}=single(NaN(size(CorrPos{1,i})));
    CorrNegCalib{1,i}=single(NaN(size(CorrNeg{1,i})));
    for z=1:length(SpectrumTime{1,i})

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

CorrPosCalib{1,i}(ip2,z)=CorrPos{1,i}(newpospos,z);
CorrNegCalib{1,i}(in3,z)=CorrNeg{1,i}(newposneg,z);
end
CorrPos{1,i}=[]; %freeing up space as we go
CorrNeg{1,i}=[]; %freeing up space as we go
mz(i,:)=single(MassAxis{1,i});
posdiagn(i,:)=std(CorrPosCalib{1,i},[],2);
[postestpeaks{1,i},~]=peakdet(posdiagn(i,:),10);
postestpeaks{1,i}(:,3)=MassAxis{1,i}(postestpeaks{1,i}(:,1));
negdiagn(i,:)=std(CorrNegCalib{1,i},[],2);
[negtestpeaks{1,i},~]=peakdet(negdiagn(i,:),10);
negtestpeaks{1,i}(:,3)=MassAxis{1,i}(negtestpeaks{1,i}(:,1));
end
clear X1 X2 X3 i i1 i2c i3c in3 ip2 i2mi2 i3mi3 peaks newposneg newpospos
numfiles numpoints shiftn shiftp z ch1 ch2 CorrPos CorrNeg

figs(5)=figure('Name','Baseline Corrected and mass calibrated spectra');
subplot(2,1,1), plot(mz,posdiagn), title('positive spectra'),
ylabel('standard deviation in file'), xlabel('m/z')
subplot(2,1,2), plot(mz,negdiagn), title('negative spectra'),
ylabel('standard deviation in file'), xlabel('m/z')
drawnow
toc
end

%% %% 12. Checking rough calibration, after baseline correction
fprintf('Creating mass calibration diagnostics \n')
tic
if flag2==1
    cp=CorrPos; cn=CorrNeg;
else
    cp=CorrPosCalib; cn=CorrNegCalib;
end
numfiles=length(SpectrumTime); %repeated for independence

for i =start:numfiles
    mz(i,:)=single(MassAxis{1,i});
    posdiagn(i,:)=std(cp{1,i},[],2);
    [postestpeaks{1,i},~]=peakdet(posdiagn(i,:),10);
    postestpeaks{1,i}(:,3)=MassAxis{1,i}(postestpeaks{1,i}(:,1));
    negdiagn(i,:)=std(cn{1,i},[],2);
    [negtestpeaks{1,i},~]=peakdet(negdiagn(i,:),10);
    negtestpeaks{1,i}(:,3)=MassAxis{1,i}(negtestpeaks{1,i}(:,1));
end
figs(5)=figure('Name','Baseline Corrected and mass calibrated spectra');
subplot(2,1,1), plot(mz,posdiagn), title('positive spectra'),
ylabel('standard deviation in file'), xlabel('m/z')
subplot(2,1,2), plot(mz,negdiagn), title('negative spectra'),
ylabel('standard deviation in file'), xlabel('m/z')
drawnow
toc
% pause

%% 10. Unit mass resolution
if flag2==1
fprintf('Creating Unit Mass Resolution Spectra \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime);
um=cell(1,numfiles);
UM=cell(1,numfiles);
POSUM=cell(1,numfiles);
NEGUM=cell(1,numfiles);

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

for i = start:numfiles
    um{1,i}=int16(MassAxis{1,i});      % converting all m/z values to
integers. Can also use round. There are different ways of treating the
rounding. Floor, ceiling, or normal (< or > 0.5), or other.
    um{1,i}(um{1,i}<1)=1;              %because accumarray can't
work with zeros
    UM{1,i}=(1:max(um{1,i}));         %the unit mass axis. Only
~700 points

    POSUM{1,i}=zeros(length(UM{1,i}),size(CorrPos{1,i},2));    % empty
matrix to be filled
    %Before proceeding, turn spectra from negative to positive peaks
    CorrPos{1,i}=-CorrPos{1,i};
    if min(min(CorrPos{1,i}))<0
        minus=mode(CorrPos{1,i}(CorrPos{1,i}<0));              %
could find a better correction
    CorrPos{1,i}=CorrPos{1,i}-ones(size(CorrPos{1,i}))*minus;
    CorrPos{1,i}(CorrPos{1,i}<0)=0;
    end

    for c=1:size(CorrPos{1,i},2)

POSUM{1,i}(:,c)=accumarray(um{1,i},CorrPos{1,i}(:,c),[size(UM{1,i},2)
1]); %ordinary sum function. VERY much faster than integration
    end

    NEGUM{1,i}=zeros(length(UM{1,i}),size(CorrNeg{1,i},2));    % empty
matrix to be filled
    %Before proceeding, turn spectra from negative to positive peaks
    CorrNeg{1,i}=-CorrNeg{1,i};
    if min(min(CorrNeg{1,i}))<0
        minus=mode(CorrNeg{1,i}(CorrNeg{1,i}<0));              % could find
a better correction
    CorrNeg{1,i}=CorrNeg{1,i}-ones(size(CorrNeg{1,i}))*minus;
    CorrNeg{1,i}(CorrNeg{1,i}<0)=0;
    end

    for c=1:size(CorrNeg{1,i},2)

NEGUM{1,i}(:,c)=accumarray(um{1,i},CorrNeg{1,i}(:,c),[size(UM{1,i},2)
1]); %ordinary sum function. VERY much faster than integration
    end
end

clear minus c i numfiles um
toc
end

%% 14. Unit mass resolution on double calibrated files
if flag2==0
fprintf('Unit Mass Resolution from refined mass calibration \n')
tic
numfiles=length(SpectrumTime);
um=cell(1,numfiles);
UM=cell(1,numfiles);
POSUM=cell(1,numfiles);
NEGUM=cell(1,numfiles);

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

for i = start:numfiles
    um{1,i}=int16(MassAxis{1,i});           % converting all m/z values
to integers. Can also use round. There are different ways of treating the
rounding. Floor, ceiling, or normal (< or > 0.5), or other.
    um{1,i}(um{1,i}<1)=1;                   %because accumarray can't
work with zeros
    UM{1,i}=(1:max(um{1,i}));              %the unit mass axis. Only
~700 points

    POSUM{1,i}=zeros(length(UM{1,i}),size(CorrPosCalib{1,i},2)); %
empty matrix to be filled
    %Before proceeding, turn spectra from negative to positive peaks
    CorrPosCalib{1,i}=-CorrPosCalib{1,i};
    if min(min(CorrPosCalib{1,i}))<0
        minus=mode(CorrPosCalib{1,i}(CorrPosCalib{1,i}<0)); %
could find a better correction
        CorrPosCalib{1,i}=CorrPosCalib{1,i}-
ones(size(CorrPosCalib{1,i}))*minus;
        CorrPosCalib{1,i}(CorrPosCalib{1,i}<0)=0;
        end

        for c=1:size(CorrPosCalib{1,i},2)

POSUM{1,i}(:,c)=accumarray(um{1,i},CorrPosCalib{1,i}(:,c),[size(UM{1,i}
,2) 1]); %ordinary sum function. VERY much faster than integration
        end

        NEGUM{1,i}=zeros(length(UM{1,i}),size(CorrNegCalib{1,i},2)); %
empty matrix to be filled
        %Before proceeding, turn spectra from negative to positive peaks
        CorrNegCalib{1,i}=-CorrNegCalib{1,i};
        if min(min(CorrNegCalib{1,i}))<0
            minus=mode(CorrNegCalib{1,i}(CorrNegCalib{1,i}<0)); %
could find a better correction
            CorrNegCalib{1,i}=CorrNegCalib{1,i}-
ones(size(CorrNegCalib{1,i}))*minus;
            CorrNegCalib{1,i}(CorrNegCalib{1,i}<0)=0;
            end

            for c=1:size(CorrNegCalib{1,i},2)

NEGUM{1,i}(:,c)=accumarray(um{1,i},CorrNegCalib{1,i}(:,c),[size(UM{1,i}
,2) 1]); %ordinary sum function. VERY much faster than integration
            end
        end

clear minus c i numfiles um
toc
end

%% Creating single matrix for each channel
fprintf('Combining files into matrices for positive and negative channels
\n')
tic
UMRNEG=cell2mat(NEGUM)';
UMRPOS=cell2mat(POSUM)';
if iscolumn(UM)
    UMZ=cell2mat(UM);
else

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

    UMZ=cell2mat(UM');
end

if iscolumn(SpectrumTime)
    AllTimes=cell2mat(SpectrumTime);
else
    AllTimes=cell2mat(SpectrumTime');
end

if isrow(ParticleTime)
    TimesAllSizes=cell2mat(ParticleTime);
else
    TimesAllSizes=cell2mat(ParticleTime');
end

AllSizes=cell2mat(ParticleSize);

if ~iscolumn(AllSizes)
    AllSizes=AllSizes';
end
if ~iscolumn(TimesAllSizes)
    TimesAllSizes=TimesAllSizes';
end

figs(6)=figure('Name','Average Unit Mass Resolution Spectra');
subplot(2,1,1), bar(mean(UMRPOS(:,1:250))), xlabel('m/z'),
title('Positive spectra')
subplot(2,1,2), bar(mean(UMRNEG(:,1:250))), xlabel('m/z'),
title('Negative spectra')
drawnow
toc

clear CorrNegCalib CorrPosCalib FileCreationTime MassAxis NEGUM POSUM
ParticleSize ParticleTime SpectrumTime UM a1 a2 a3 ...
    i1 i2 i3 idxbd mi2 mi3 pnumber start negtestpeaks postestpeaks CorrPos
CorrNeg cn cp
%% Comine positive and negative channels
fprintf('Combining positive and negative spectra \n')
tic
AllSpecs=[fliplr(UMRNEG) UMRPOS];
AllMZ=double([-fliplr(UMZ(1,:)) UMZ(1,:)]);
if ~iscolumn(AllMZ)
    AllMZ=AllMZ';
end
toc
%% Joining up spectra and sizes
fprintf('Combining Spectra and size information \n')
tic

[CommonTime,indspc,indsz]=intersect(AllTimes,TimesAllSizes,'stable');
AllSpecsWithSize=AllSpecs(indspc,:);
AllSizesWithSpecs=AllSizes(indsz);

figs(7)=figure('Name','Particle sizes');
subplot(2,1,1),
plot(TimesAllSizes,AllSizes,'b.',CommonTime,AllSizesWithSpecs,'ro'),yla
bel('Size')

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

    title(['Size vs. Spectra: ', num2str(numel(CommonTime)), ' spectra with
size info']), datetick('x')
    legend({'Size record'; 'Spectrum exists'})
    subplot(2,1,2), plot(AllTimes, max(AllSpecs, [], 2), 'b-
', CommonTime, max(AllSpecs(indspc, :), [], 2), 'ro'), ylabel('max intensity')
    title(['Spectra vs. Size: ', num2str(numel(AllTimes)), ' spectra in
total']), datetick('x')
    legend({'Spectral data'; 'Size exists'})

toc
fprintf('\nFor clustering, use matrix "AllSpecsWithSizes" and timevector
"CommonTime" \n\n')

clear secondvalue posdiagn negdiagn ms indsz indspc figs ...
    UMZ UMRPOS UMRNEG mz ans

% To include particle size in clustering, join matrices with spectra and
sizes first:
% SpecsAndSize=[AllSpecsWithSize AllSizesWithSpecs]; same Common time
vector

%% checking filtering
fprintf('filtering diagnostics\n')

tic
scrsz=get(0, 'ScreenSize');
    figs(8)=figure('Name', 'Spectral intensity variance after
processing', 'Position', [scrsz(1)/7 scrsz(4)/4 scrsz(3)/1.1 scrsz(4)/2]);

    sizebins=0:100:max(AllSizesWithSpecs);
    sizecounts=hist(AllSizesWithSpecs, sizebins);
    subplot(1,3,1), plot(AllTimes, nanvar(AllSpecs, [], 2), '-
', CommonTime, nanvar(AllSpecsWithSize, [], 2), 'ro'), datetick('x')
        xlabel('Time'), ylabel('Variance within
spectra'), title(['Hitrate: ', num2str(hitrate), ' %'])
    subplot(1,3,2),
scatter(AllSizesWithSpecs, nansum(AllSpecsWithSize, 2), '*'),
xlabel('Size'), ylabel('Sum spectra')
    subplot(1,3,3), bar(sizebins, sizecounts), ylim([0
max(sizecounts)*1.1]), title('Particle size distribution'), xlabel('size
bin (nm)'), ylabel('counts in range')

toc

%% Saving processed spectra to disk
fprintf('Saving to disk \n')
tic

savetname=input('filename processed spectra: ', 's');

if ischar(savetname)
savename=fullfile(pathname, savetname);
try
eval(['save ', savename, ' -v7.3']);
catch
    fprintf('\nProblem with save. try saving mat file manually \n')
end
xl=input('save excel file? (y/n)', 's');
if strcmp(xl, 'y')
xlswrite([savename, '.xlsx'], {'Timestamp', 'Size'}, 'Combined', 'A1')

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

xlswrite([savename, '.xlsx'], cellstr(datestr(CommonTime)), 'Combined', 'A2
')
xlswrite([savename, '.xlsx'], AllSizesWithSpecs, 'Combined', 'B2')
xlswrite([savename, '.xlsx'], AllMZ, 'Combined', 'C1')
xlswrite([savename, '.xlsx'], AllSpecsWithSize, 'Combined', 'C2')

xlswrite([savename, '.xlsx'], {'Filename', 'Spectra in file', ['Retained
spectra (range threshold:', num2str(threshold), ')'], 'Discarded
spectra'}, 'Files', 'A1')
xlswrite([savename, '.xlsx'], cellstr(filenamees), 'Files', 'A2')
xlswrite([savename, '.xlsx'], SpectralCount, 'Files', 'B2')
end
clear savename savetoname
end
toc

end

function [maxtab, mintab]=peakdet(v, delta, x)
%PEAKDET Detect peaks in a vector
% [MAXTAB, MINTAB] = PEAKDET(V, DELTA) finds the local
% maxima and minima ("peaks") in the vector V.
% MAXTAB and MINTAB consists of two columns. Column 1
% contains indices in V, and column 2 the found values.
%
% With [MAXTAB, MINTAB] = PEAKDET(V, DELTA, X) the indices
% in MAXTAB and MINTAB are replaced with the corresponding
% X-values.
%
% A point is considered a maximum peak if it has the maximal
% value, and was preceded (to the left) by a value lower by
% DELTA.

% Eli Billauer, 3.4.05 (Explicitly not copyrighted).
% This function is released to the public domain; Any use is allowed.

maxtab = [];
mintab = [];

v = v(:); % Just in case this wasn't a proper vector

if nargin < 3
    x = (1:length(v))';
else
    x = x(:);
    if length(v)~= length(x)
        error('Input vectors v and x must have same length');
    end
end

if (length(delta(:))>1)
    error('Input argument DELTA must be a scalar');
end

if delta <= 0
    error('Input argument DELTA must be positive');
end

mn = Inf; mx = -Inf;

```

```

mnpos = NaN; mxpos = NaN;

lookformax = 1;

for i=1:length(v)
    this = v(i);
    if this > mx, mx = this; mxpos = x(i); end
    if this < mn, mn = this; mnpos = x(i); end

    if lookformax
        if this < mx-delta
            maxtab = [maxtab ; mxpos mx];
            mn = this; mnpos = x(i);
            lookformax = 0;
        end
    else
        if this > mn+delta
            mintab = [mintab ; mnpos mn];
            mx = this; mxpos = x(i);
            lookformax = 1;
        end
    end
end
end

function psize=ptofcalib(ptof,vzero,vone,dstar,b)
m=0.113;
ptof=ptof*40/1e9; %recorded in number of 40ns bins.
v=m./ptof;
%v(v<=vzero)=vzero+1; %remove negative tofs
temp=(vone-vzero)./(v-vzero); temp(temp<=1)=2; %placing them underrange
psize=dstar*nthroot(temp-1,b);
%psize=dstar*nthroot((vzero+(vone-vzero))./v,b);
end

```

II- Regroupage

Trois scripts sont développés pour regrouper les data en fonction d'un intervalle de temps. Ces scripts permettent de calculer la fréquence de détection, l'intensité d'un ion ou l'intensité totale des spectres pendant un intervalle de temps à définir.

II-1- Time index

```

% This is an app for creating indices from a time series at
% selected time interval in seconds, minutes or hours
%
% Input Parameters:
% TimeVector: the timestamps for each particle
% TimeInterval: the averaging period
% valVector: matrix of values to be averaged, by column.
% unit: 'second', 'minute' or 'hour'
%
% Outputs:
% Subs: vector of indices
% Time: vector of multiples of time interval
%
% 09/06/2015 Stig Hellebust created

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```
% to be continued... include an option for outputting data in a
prescribed
% time vector

function [Subs,Time,TimeVector,AvgTime] =
timeindex_v2013(TimeVector,unit,period)
TimeVector = datevec(TimeVector);
switch unit
    case 'seconds'
        TimeVector(:,6) = round(TimeVector(:,6));
        TimeVector = datenum(TimeVector);
        UnitValue=datenum([1 1 1 1 1 1])-datenum([1 1 1 1 1 0]);
    case 'minutes'

        TimeVector(:,6) = 0;
        TimeVector = datenum(TimeVector);
        UnitValue=datenum([1 1 1 1 1 0])-datenum([1 1 1 1 0 0]);

    case 'hours'
        TimeVector(:,5:6) = 0;
        TimeVector = datenum(TimeVector);
        % UnitValue=datenum([1 1 1 2 0 0])-datenum([1 1 1 1 0 0]);
        UnitValue = datenum(hours(1));
    case 'days'
        TimeVector(:,4:6) = 0;
        TimeVector = datenum(TimeVector);
        UnitValue = datenum(days(1));

end
Time=(TimeVector-TimeVector(1))/UnitValue;
Subs=Time/period;
Subs=round(Subs);
if Subs(1) == 0, Subs = Subs + 1; end
% Subs(Subs==0)= min(Subs(Subs>0));
AvgTime = transpose(0:period:max(Time));
m = length(AvgTime);
o = length(Time);
if m < o
    AvgTime(m+1) = AvgTime(m) + period;
end
AvgTime=TimeVector(1) + datenum([zeros(length(AvgTime),4), AvgTime,
zeros(length(AvgTime),1)]);
%eval(['AvgTime=(TimeVector(1) + datenum(',unit,'(AvgTime))');']);
% eval('AvgTime=TimeVector(1) + UnitValue*AvgTime;');
```

II-2- Counts

```
% This is an app for counting particles for different ranges of y
values
% (grouping variable) for a time series at selected time interval in
% minutes.
%
% Input Parameters:
% TimeVector: the timestamps for each particle
% groupVector: the vector of values to be used for splitting into
groups
% groupRanges: the nx2 matrix of lower and upper bounds for the group
% TimeInterval: the averaging period, in minutes, e.g. 1, 60 or 1/60
%
% Outputs:
```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

% Counts: matrix of counts per time interval (rows) for each group
% (columns)
% AvgTime: the timestamp for the middle of each time interval
% groupRanges: the amtrix of group ranges as input
% Time: vector of multiples of time interval
%
% 01/03/2015 Stig Hellebust Created
% 24/03/2015 Stig Hellebust Datetime format for plots
% 23/04/2015 Stig Hellebust Optional plotting
% 16/05/2015 Rachel Gemayel Modification

% set up averaging period and subs
%%
function
[Counts,AvgTime,groupRanges,TimeStringOut]=CountsV2b_v2013(TimeVector,g
roupVector,groupRanges,TimeInterval,unit,show)

if nargin<3
    TimeInterval=60;
    groupRanges=[100 200;200 350;350 450;450 550;550 650;650 750;750
1000];
    show='nograph';
    unit = 'minutes';
elseif nargin <4
    TimeInterval=60;
    show='nograph';
    unit = 'minutes';
elseif nargin<5
    show='nograph';
    unit = 'minutes';
elseif nargin<6
    show='nograph';
end

%%
[Subs,Time,~,AvgTime] = timeindex_v2013(TimeVector,unit,TimeInterval);
[n,m]=size(AvgTime);
if m>n
    AvgTime=AvgTime';
end
Counts=zeros(length(AvgTime),size(groupRanges,1));

% TimeStringIn=datetime(TimeVector,'ConvertFrom','datenum');
% TimeStringOut=datetime(AvgTime,'ConvertFrom','datenum');
TimeStringOut = cellstr(datestr(AvgTime));
% split into size ranges
%%
for i=1:size(groupRanges,1);
    SubsetSize=groupVector(groupVector>groupRanges(i,1)&groupVector<=groupR
anges(i,2));
    SubsetTime=Subs(groupVector>groupRanges(i,1)&groupVector<=groupRanges(i
,2));
    Counts(:,i)=accumarray(SubsetTime,SubsetSize,size(AvgTime),@numel);

if isempty(Counts(:,i))
    Counts(:,i)=zeros(length(AvgTime),1);
    fprintf(['No particles in size range ',num2str(groupRanges(i,1)), '
to ',num2str(groupRanges(i,2))])
end
end

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```
%
eval([sprintf('CountSize%d',i),'=accumarray(SubsetTime,SubsetSize,[],@n
umel);'])
% eval(['Counts{1,i}=',sprintf('CountSize%d',i)],');');
end

%% figures
if strcmp(show,'graph')
figure('Name','Accumulated counts');
ax2=subplot(2,1,2); plot(ax2,TimeVector,groupVector,'.-'),
xlabel('Time'), ylabel('Value'), axis tight, datetick('x')
ax1=subplot(2,1,1); plot(ax1,AvgTime,Counts,'-*'),
legend(num2str(groupRanges),'Location','Best'), xlabel('Minutes'),
ylabel('Counts by group range')
        title(['Averaging time ',num2str(TimeInterval),'
',unit]), axis tight, datetick('x')
linkaxes([ax1 ax2],'x')
figure('Name','Surface plot');
surf(mean(groupRanges,2),AvgTime,Counts), shading interp, axis tight,
datetick('y')
%xlabel(YName), ylabel(XName),
zlabel('Counts in range')
end
```

II-3- Sums

```
% This is an app for cacalulating average z values for different
ranges of y values
% (grouping variable) for a time series at selected time interval in
% minutes
%
% Input Parameters:
% TimeVector: the timestamps for each particle
% groupVector: the vector of values to be used for splitting into
groups
% groupRanges: the nx2 matrix of lower and upper bounds for the group
% TimeInterval: the averaging period, in minutes, e.g. 1, 60 or 1/60
% valVector: the vector of values to be averaged.
%
% Outputs:
% Counts: matrix of countsper time interval (rows) for each group
(columns)
% AvgTime: the timestamp for the middle of each time interval
% groupRanges: the amtrix of group ranges as input
% Time: vector of multiples of time interval
%
% 01/03/2015 Stig Hellebust Created
% 24/03/2015 Stig Hellebust Datetime format for plots
% 23/04/2015 Stig Hellebust Optional plotting
% 16/05/2015 Rachel Gemayel Modification

% set up averaging period and subs

function
[Avgz,AvgTime,groupRanges,TimeStringOut]=SumsV2b(TimeVector,groupVector
,groupRanges,valVector,TimeInterval,unit,show)
if nargin<3
```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```

    TimeInterval=60;
    groupRanges=[100 200;200 350;350 450;450 550;550 650;650 750;750
1000];
    show='nograph';
    unit = 'minutes';
    valVector=groupVector;
elseif nargin <4
    valVector=groupVector;
    TimeInterval=60;
    show='nograph';
    unit = 'minutes';
elseif nargin<5
    TimeInterval=60;
    show='nograph';
    unit = 'minutes';
elseif nargin<6
    show='nograph';
    unit = 'minutes';
elseif nargin<7
    show='nograph';

end
%%

[Subs,Time,~,AvgTime] = timeindex_v2013(TimeVector,unit,TimeInterval);
[n,m]=size(AvgTime);
if m>n
AvgTime=AvgTime';
end
AvgTime=zeros(length(AvgTime),size(groupRanges,1));

if datenum(version('-date')) >= datenum([2014 9 15 0 0 0])
    TimeStringIn=datetime(TimeVector,'ConvertFrom','datenum');
    TimeStringOut=datetime(AvgTime,'ConvertFrom','datenum');
else
    TimeStringIn = TimeVector;
    TimeStringOut = AvgTime;
end

% split into size ranges
%%
for i=1:size(groupRanges,1);
SubsetSize=groupVector(groupVector>groupRanges(i,1)&groupVector<=groupR
anges(i,2));
SubsetTime=Subs(groupVector>groupRanges(i,1)&groupVector<=groupRanges(i
,2));
vals=valVector(groupVector>groupRanges(i,1)&groupVector<=groupRanges(i,
2));
if ~isempty(valVector)
AvgTime(:,i)=accumarray(SubsetTime,vals,size(AvgTime),@nansum);
end

if isempty(AvgTime(:,i))
    AvgTime(:,i)=zeros(length(AvgTime),1);
    fprintf(['No particles in size range ',num2str(groupRanges(i,1)), '
to ',num2str(groupRanges(i,2))])
end

%
eval([sprintf('CountSize%d',i),'=accumarray(SubsetTime,SubsetSize,[],@n
umel);'])

```

ANNEXE 2 : Traitement de données par MATLAB

```
% eval(['Counts{1,i}=',sprintf('CountSize%d',i)],');
end

%% Plotting
if strcmp(show,'graph')
%fat=figure('Name','Averaged and individual values');
ax2=subplot(2,1,2); plot(ax2,TimeStringIn,valVector,'.-'),
xlabel('Time'), ylabel('Value'), axis tight
ax1=subplot(2,1,1); plot(ax1,TimeStringOut,Avg,'-*'),
legend(num2str(groupRanges),'Location','Best'), xlabel('Minutes'),
ylabel('Value by group range')
        title(['Accumulation time ',num2str(TimeInterval),'
',unit]), axis tight
linkaxes([ax1 ax2],'x')

figure('Name','Surface plot')
surf(mean(groupRanges,2),AvgTime,Avg), shading interp, axis tight
%xlabel(YName), ylabel(XName), zlabel(ZName)
end
```