

*Positionnement de la SFC sur IT-ToF
pour la caractérisation des bio-huiles*

Sommaire du chapitre

Sommaire du chapitre	196
Liste des figures et tableaux	197
Introduction	198
Comparaison GCxGC/ToF vs SFC/IT-ToF	199
1 Analyse par GCxGC/ToF	199
2 Comparaison avec SFC/IT-ToF	202
Comparaison FT-ICR/MS vs SFC/IT-ToF	205
1 Analyses par FT-ICR/MS	205
2 Comparaison avec SFC/IT-ToF	208
Comparaison GCxGC/ToF vs SFC/IT-ToF vs FT-ICR/MS	215
Conclusions	217
Références	218
Annexe 1	219

Liste des figures et tableaux

Figure V-1 : Chromatogramme GCxGC de l'huile de pyrolyse rapide.....	199
Figure V-2 : Résumé de la comparaison de formules brutes entre GCxGC/MS et SFC/MS	204
Figure V-3 : Distribution de nombre de formules brutes identifiées en FT-ICR/MS en fonction du nombre d'hétéro élément en APCI (+/-) (a) et en ESI (+/-) (b).....	205
Figure V-4 : Diagrammes van Krevelen issus de l'analyse de l'huile de pyrolyse rapide dans les quatre modes d'ionisation en FT-ICR/MS	207
Figure V-5 : Diagramme Van Krevelen de l'huile de pyrolyse rapide dans les quatre modes d'ionisation en SFC/MS.....	210
Figure V-6 : Distribution de nombre de formules brutes identifiées en SFC/IT-ToF en fonction du nombre d'hétéro élément en APCI (+/-) (a) et en ESI (+/-) (b).....	211
Figure V-7 : Distribution en nombres de formules brutes identifiées en SFC/APCI (-)-IT-ToF en fonction du nombre d'hétéro élément et du temps de rétention	212
Figure V-8 : Diagrammes van Krevelen des formules brutes identifiées communes (à gauche) et des points singuliers (à droite) identifiées en SFC/MS, GCxGC/MS et FT-ICR/MS	216
Tableau V-1 : Nombre de composés identifiés structurellement par GCxGC/ToF en fonction du nombre de fonction oxygénée par molécule	201
Tableau V-2: Comparaison des résultats obtenus par GCxGC/ToF et SFC/IT-ToF sur l'huile de pyrolyse rapide de biomasse	203
Tableau V-3 : Comparaison FT-ICR/MS et SFC/MS pour l'analyse de l'huile de pyrolyse rapide	209
Tableau V-4 : Liste des isomères observés en SFC/APCI (-)-MS avec les différents temps de rétention observés	213
Tableau V-5 : Comparaison entre FT-ICR/MS et SFC/MS	214

Introduction

Comme l'état de l'art a pu le montrer, les huiles de pyrolyse rapide sont constituées de nombreuses molécules oxygénées dont il faut déterminer la nature afin de parvenir à valoriser ce type de produit. Or ces mélanges oxygénés organiques sont très complexes car ils contiennent différents types de fonctions chimiques (carbonyls, alcools, acides carboxyliques, esters, furanes, phénols, sucres et leurs dérivés) avec potentiellement plusieurs fonctions réunies au sein d'une même molécule. La caractérisation de ces huiles a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature. Si un large panel de techniques analytiques a été testé pour tenter de caractériser ces matrices, deux approches ont concentré l'essentiel des informations acquises jusqu'ici sur ces bio-huiles : la chromatographie gazeuse (GC/MS ou GCxGC/MS) et la spectrométrie de masse très haute résolution avec la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT-ICR/MS).

La majorité des connaissances que l'on a sur les huiles de pyrolyse rapide provient de l'utilisation de la GC mono ou bidimensionnelle [1–3]. Bien qu'environ 40 % [4] de la matrice puissent être caractérisés au niveau moléculaire via cette approche, notre connaissance demeure limitée du fait d'une grande gamme de volatilité, polarité et/ou « polyfonctionnalité » des composés à analyser et de leur nombre élevé. Pour aller plus loin et s'affranchir de ces limitations, la technique de spectrométrie de masse haute résolution FT-ICR/MS offre la possibilité de détecter un large nombre de composés avec une très grande sensibilité (plus de 1000 composés détectés avec une précision en masse proche du ppm). Depuis quelques années, plusieurs équipes ont utilisé cette technique pour caractériser les huiles de pyrolyse rapide en utilisant différentes sources d'ionisation, majoritairement ESI et plus rarement en APPI [5–14]. Bien que cette technique permette l'identification en termes de formule brute d'un très grand nombre de composés, aucune information structurale n'est accessible à moins de réaliser des analyses MSⁿ qui ne peuvent pas distinguer les isomères sans séparation en amont.

Ces deux techniques sont donc actuellement utilisées par les équipes travaillant sur les huiles de pyrolyse rapide. Elles sont également celles qui sont les plus abouties en termes de développement analytique à la fois d'un point de vue instrumentation mais également traitement de données. C'est pourquoi, il a été fait le choix de comparer la FT-ICR/MS, la GCxGC/ToF et la SFC/IT-ToF afin de montrer ce que le couplage développé peut apporter dans le cadre de la caractérisation des huiles de pyrolyse rapide. Pour ce faire, une huile de pyrolyse rapide de biomasse a été analysée par SFC-UV/IT-ToF en utilisant les sources d'ionisation ESI (+/-) et APCI (+/-) pour couvrir une gamme la plus large possible en terme de masse moléculaire et de polarité. Il est à noter que l'APPI n'a pas été envisagée dans cette étude car l'huile de pyrolyse analysée comporte seulement quelques traces de composés de type hydrocarbure aromatique. Cette même huile a également été caractérisée par GCxGC/ToF avec une source à ionisation électronique (EI).

Comparaison GCxGC/ToF vs SFC/IT-ToF

1 Analyse par GCxGC/ToF

Au travers de la littérature, nous avons pu voir qu'une grande partie des connaissances sur les huiles de pyrolyse rapide ont été acquises jusqu'ici à l'aide de la GC/MS ou de la GCxGC/MS. En effet, environ 40 % de la matrice a pu ainsi être identifiée grâce à cette approche en employant diverses configurations (normale ou inverse). Dans le cadre de notre étude, nous avons fait le choix de travailler à l'aide d'un montage dit « normal ». Cette configuration utilise une colonne de type apolaire en première dimension et une colonne à caractère polaire en seconde dimension. Ainsi sur le chromatogramme obtenu, les différentes espèces seront séparées selon leur température d'ébullition principalement sur la première dimension alors qu'en seconde dimension, la séparation sera réalisée selon la polarité des composés. Ces deux mécanismes de rétention sont orthogonaux et permettent une occupation de l'espace chromatographique maximale. De part ces deux dimensions, on a alors une organisation du chromatogramme en famille chimique comme l'illustre la Figure V-1. Cette structuration du chromatogramme est moins claire que pour les produits pétroliers du fait de la polyfonctionnalité des molécules. Une attribution moléculaire pic par pic est nécessaire à l'aide d'un spectromètre de masse de type ToF.

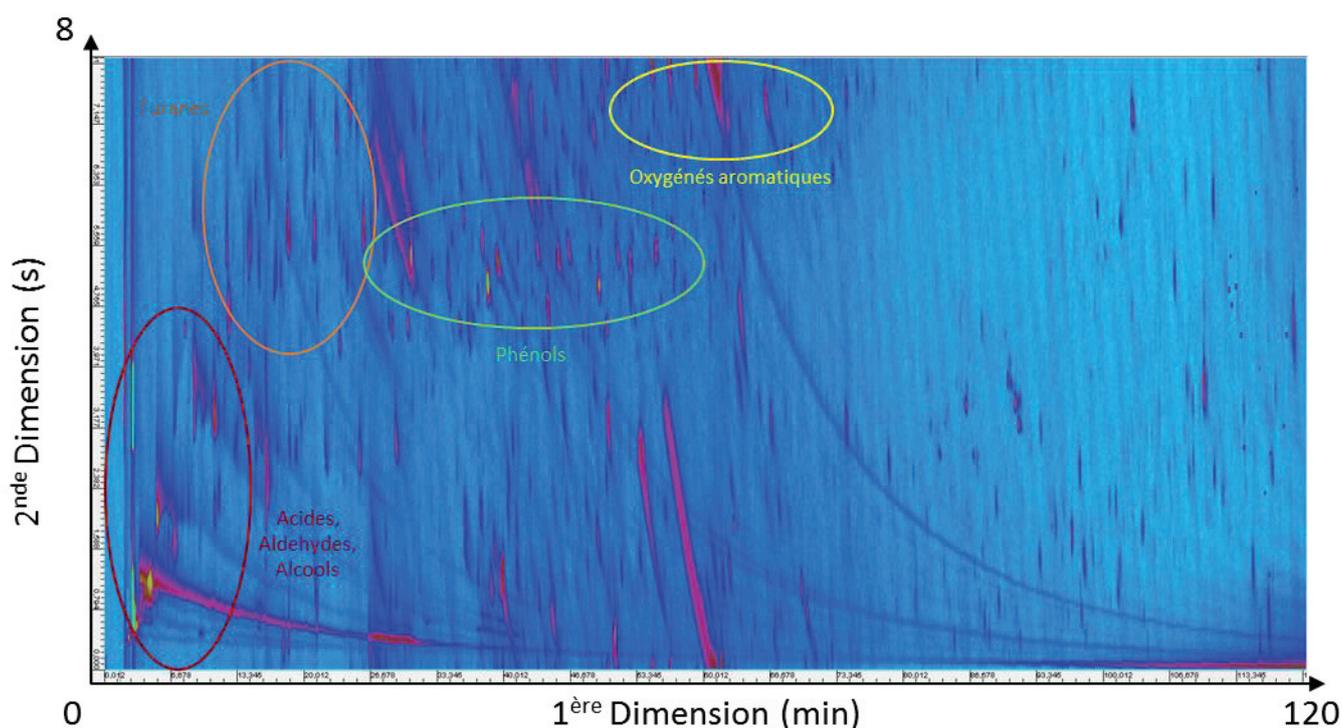


Figure V-1 : Chromatogramme GCxGC de l'huile de pyrolyse rapide.

A partir de ce chromatogramme 2D, pour chaque pic, le spectre de masse enregistré est comparé aux bases de données NIST afin de parvenir à une identification structurale. Ainsi 175 structures chimiques ont pu être identifiées. Le chromatogramme comporte bien plus de pics mais une

correspondance n'a pu être trouvée pour tous soit à cause des conditions opératoires soit par le fait que la base NIST n'est pas exhaustive. Pour les structures identifiées, elles contiennent entre 1 et 6 atomes d'oxygène avec une majorité de composés contenant 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène (respectivement 32, 81 et 34 structures sur les 175 listées). Du point de vue du nombre de carbone, une évolution entre 1 et 21 atomes de carbone est observée et les masses moléculaires des composés varient entre 30 et 344 uma. Cependant, une minorité de structures identifiées dépasse les 200 uma (20 structures sur 175). La GCxGC/ToF est adapté à l'élution des composés avec une grande volatilité et une stabilité thermique. La volatilité des molécules organiques est dépendante de leur masse moléculaire et de leur polarité ainsi des alcanes de masse moléculaire supérieure à 500 uma peuvent être élués en GC par contre certains alcools ou polyols de masse moléculaire plus faible sont difficilement vaporisables sans dérivation chimique.

Dans le cas de notre analyse en GCxGC/ToF, les espèces comportant une seule fonction chimique oxygénée ne représentent qualitativement que 32 % des 175 espèces identifiées et comportent le plus souvent un acide carboxylique ou une cétone (Cf. Tableau V-1). Les résultats obtenus montrent que la proportion d'espèces polyfonctionnelles est très importante en nombre : 39 % des structures possèdent deux fonctions oxygénées (identiques ou différentes) tandis que 29 % des structures ont trois fonctions oxygénées ou plus. Les espèces avec deux groupements chimiques contiennent généralement un alcool non aromatique ou un phénol. Cette observation est également valable pour les molécules comportant trois fonctions oxygénées ou plus pour lesquelles les alcools non aromatiques et les phénols sont largement plus nombreuses parmi les espèces identifiées. L'analyse de ce type de composés revêt donc une importance particulière dans la problématique d'analyse des huiles de pyrolyse rapide de biomasse.

Toutefois, s'il est vrai que les groupements hydroxy constituent une large part des substituants oxygénés identifiés par GCxGC/MS dans l'huile (40 et 50 structures contiennent respectivement au moins un alcool non aromatique ou un phénol), il n'en demeure pas moins que d'autres groupements oxygénés de nature très diversifiée sont également présents : cétone (41 structures), éther (28 structures), furane (23 structures), aldéhyde (22 structures), acide carboxylique (20 structures), pyrane (10 structures) et ester (8 structures). Les groupements éthers, furanes, aldéhydes et acides carboxyliques sont souvent détectés tandis que les pyranes et esters sont moins fréquemment rencontrés. Grâce à la grande capacité de séparation de la chromatographie GCxGC et à l'information moléculaire extraite des spectres obtenus en ionisation électronique, cette analyse GCxGC/ToF montre d'une part la large diversité des fonctions chimiques présentes dans une huile de pyrolyse rapide, et d'autre part la forte probabilité de rencontrer des espèces polyfonctionnelles pouvant comporter jusqu'à 2 ou 3 fonctions chimiques et encore davantage. Malgré ses atouts en matière de séparation et d'identification, l'approche GCxGC/ToF ne permet qu'une connaissance partielle de la composition moléculaire de ces mélanges complexes. La présence d'espèces de hautes masses moléculaires et/ou composée d'un grand nombre d'atomes d'oxygène, bien que suspectées d'après la littérature, n'est pas prouvée via cette analyse.

Tableau V-1 : Nombre de composés identifiés structurellement par GCxGC/ToF en fonction du nombre de fonction oxygénée par molécule

1 fonction oxygénée			56
Acide carboxylique			14
Alcool non aromatique			5
Aldehyde			6
Cetone			12
Ester			6
Ether			3
Furane			1
Pyrane			1
Phenol			8
2 fonctions oxygénées			68
Alcool non aromatique	Acide carboxylique		1
Alcool non aromatique	Alcool non aromatique		1
Alcool non aromatique	Aldehyde		4
Alcool non aromatique	Cetone		7
Alcool non aromatique	Ether		2
Aldehyde	Aldehyde		1
Aldehyde	Cetone		1
Cetone	Cetone		3
Ether	Acide carboxylique		2
Ether	Ester		1
Ether	Ether		6
Furane	Alcool non aromatique		1
Furane	Aldehyde		3
Furane	Cetone		6
Pyrane	Alcool non aromatique		2
Benzenediol			12
Methoxyphenol			15
3 et + fonctions oxygénées			50
Alcool non aromatique	Acide carboxylique	Ether	1
Alcool non aromatique	Aldehyde	Alcool non aromatique	1
Alcool non aromatique	Aldehyde	Aldehyde	1
Alcool non aromatique	Cetone	Ether	1
Alcool non aromatique	Ether	Ether	2
Alcool non aromatique	Ether	Ether	1
Polyols			10
Cetone	Acide carboxylique	Acide carboxylique	2
Cetone	Aldehyde	Cetone	1
Cetone	Ether	Ether	1
Furane	Alcool non aromatique	Aldehyde	1
Furane	Alcool non aromatique	Cetone	3
Furane	Aldehyde	Ester	1
Furane	Cetone	Cetone	2
Furane	Ether	Ether	1
Furane	Alcool non aromatique	Cetone	1
Pyrane	Alcool non aromatique	Cetone	4
Pyrane	Alcool non aromatique	Alcool non aromatique	1
Pyrane	Alcool non aromatique	Alcool non aromatique	1
Phenol	Ether	Ether	1
Benzenediol	Aldehyde		1
Benzenediol	Ether		1
Benzenediol	Cetone	Alcool non aromatique	1
Benzenediol	Pyrane	Alcool non aromatique	1
Methoxyphenol	Aldehyde		1
Methoxyphenol	Cetone		2
Methoxyphenol	Methoxyphenol		3
Methoxyphenol	Methoxyphenol	furane	4
		Cetone	

2 Comparaison avec SFC/IT-ToF

Afin de mettre en lumière la complémentarité des deux techniques, il est nécessaire de comparer les résultats obtenus dans les deux cas. Cependant, la comparaison entre SFC/MS (IT-ToF/MS dans notre cas) et GCxGC/MS (ToF/MS, ici) est compliquée à mettre en place. En effet, les deux techniques possèdent des processus d'identification très différents. Celui de SFC/MS a été largement décrit dans le chapitre 4 et peut se résumer à une première étape d'identification de formules brutes et une seconde d'identification structurale à l'aide de spectres de fragmentations. Pour la GCxGC/MS dans notre cas à IFPEN, l'identification se déroule en une seule étape. Le spectre de masse enregistré pour chaque pic défini sur le chromatogramme est comparé avec la base de données NIST. Le résultat le plus plausible est alors proposé à l'utilisateur. Ce processus a largement été étudié et est considéré aujourd'hui comme abouti à l'inverse de celui de SFC/MS.

Dans ce cadre, la comparaison entre GCxGC/MS et SFC/MS peut être réalisée à plusieurs échelles. Premièrement, en considérant le nombre de composés potentiellement identifiables par la technique. Dans le cas de la GCxGC/ToF, il est directement relié au nombre de pics observés sur le chromatogramme (cf. Figure V-1). Sur cette expérience, l'estimation est entre 700 et 900 pics potentiellement identifiables. Cette estimation est bien sûr dépendante des conditions opératoires et des conditions de retraitement (seuil, largeur de pics, etc.). Pour la SFC/IT-ToF, le nombre de composés potentiellement identifiables correspond à celui des formules brutes détectées dans les différents modes d'ionisation. Pour nos expériences, ce nombre est de 3027 formules brutes identifiées différentes (pour les quatre modes d'ionisation). A noter que ce nombre peut peut-être subir d'une surestimation si des adduits ou des dimères ont été identifiés comme des composés coélus. Malgré cela, ce chiffre est donc bien supérieur en SFC/IT-ToF qu'en GCxGC/ToF. Il montre que potentiellement la SFC/IT-ToF permet de détecter plus de composés. En se basant sur l'état de l'art, ces composés correspondraient aux composés lourds (> 200 g/mol) et polaires non élués par la GCxGC.

La seconde comparaison prend en compte le résultat final de l'identification, à savoir l'identification structurale. Sur les 700 – 900 composés potentiellement identifiables en GCxGC/ToF, 175 ont été structurellement identifiés. Cela montre que la base de données NIST n'est pas exhaustive et peut donner de fausses identifications si le composé cible n'est pas référencé ou bien si une coélution intervient sous le pic détecté. Bien qu'abouti, ce processus d'identification n'est donc pas suffisant dans le cadre des huiles de pyrolyse rapide. En comparaison, au cours du chapitre 4, seulement quelques identifications ont pu être proposées dans un mode d'ionisation (APCI négatif), prouvant la faisabilité du processus d'identification. Les difficultés rencontrées pour trouver une base de données adaptée, associées à la complexité des spectres de fragmentation de type CID constituent donc des verrous scientifiques réduisant à l'heure actuelle les résultats obtenus. Du point de vue de l'identification structurale, la GCxGC/ToF est donc bien plus performante et aboutie que la SFC/IT-ToF.

Ces deux techniques possèdent donc chacune leurs avantages et leurs inconvénients comme résumés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2: Comparaison des résultats obtenus par GCxGC/ToF et SFC/IT-ToF sur l'huile de pyrolyse rapide de biomasse

<i>Techniques analytiques</i>	<i>Nombre de composés potentiellement identifiables</i>	<i>Nombre de composés identifiés structurellement</i>	<i>Nombre de formules brutes propres à chaque technique</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
GCxGC/ToF	700 - 900	175	33	<ul style="list-style-type: none"> • Comparaison avec base NIST, Identification non dépendante des conditions opératoires • Adapté aux molécules volatiles (petites masses mono ou bi fonctionnelles) 	<ul style="list-style-type: none"> • Limite de masse autour de 200 uma pour ce type de composés (oxygénés polyfonctionnel)
SFC/IT-ToF	3027	Moins de 10	3005	<ul style="list-style-type: none"> • Adapté à une large gamme de masse (entre 80 et 800 uma) 	<ul style="list-style-type: none"> • Identification possible mais à améliorer

Bien que difficilement comparable, la question peut se poser du recoupement des deux techniques analytiques. Pour cela, seule une comparaison au niveau des formules brutes identifiées communes est possible. Parmi les 175 composés identifiés en GCxGC/ToF, les isomères ont été regroupés sous leur seule formule brute. 55 formules brutes différentes en GCxGC/ToF sont comparées au 3027 détectées en SFC/IT-ToF (Figure V-2). Sur ces 55 formules brutes identifiées en GCxGC/ToF, 22 sont communes avec l'identification en SFC/IT-ToF et donc 33 formules brutes seulement détectées en GCxGC/ToF. Dans ces 33 formules brutes non détectées en SFC/IT-ToF, 19 possèdent une masse inférieure à 80 uma et sont donc hors de la gamme d'étude de la SFC/IT-ToF. Enfin sur les 14 autres formules brutes propres à la GCxGC/ToF, on trouve 4 acides linéaires, 2 composés furaniques, 2 cétones cycliques et 6 phénols alkyles (methyl, dimethyl, ethylmethyl etc..). De par l'étude des molécules modèles faite dans le chapitre 3, ces composés peuvent être élués de la colonne dans nos conditions SFC. Cependant, leur non détection en SFC/IT-ToF peut être expliqué par le faible coefficient de réponse de ce type de composé. En effet, lors de l'étude sur molécules modèles, ces types de composés mono fonctionnels n'ont pas montré de forte réponse.

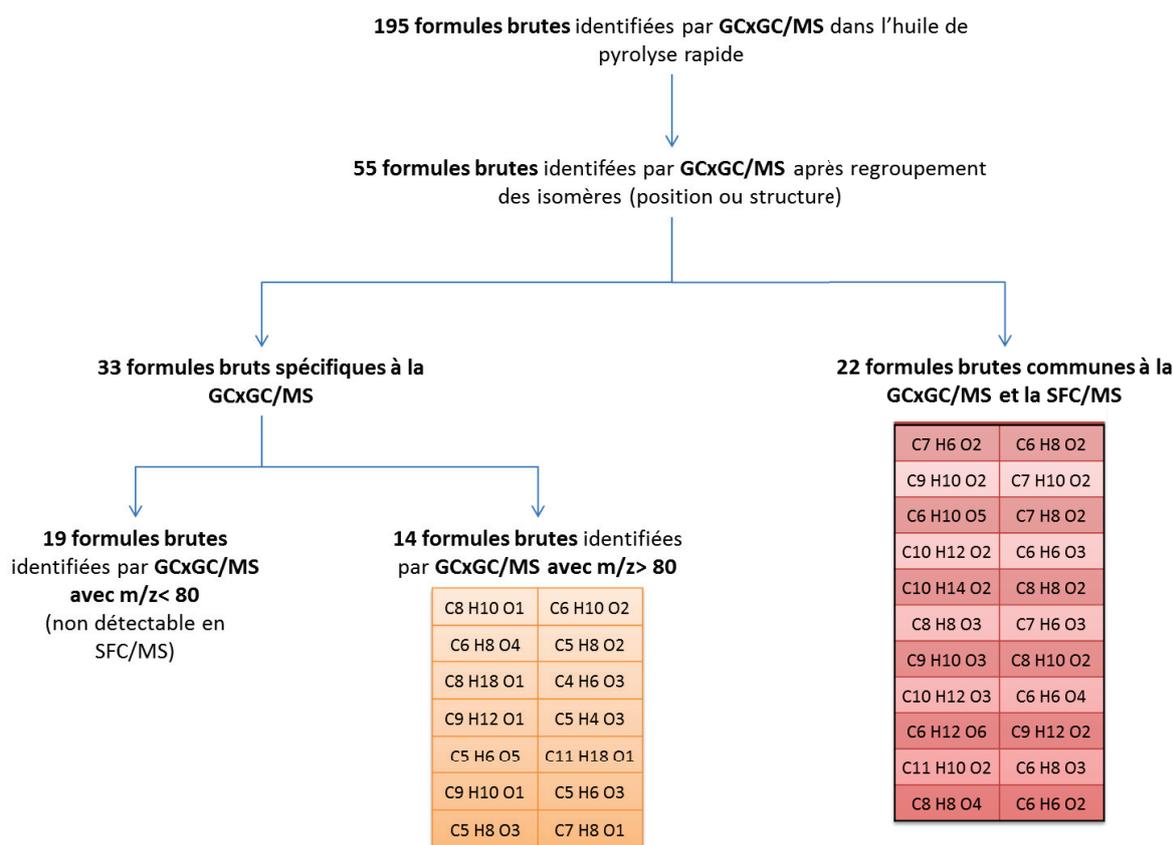


Figure V-2 : Résumé de la comparaison de formules brutes entre GCxGC/MS et SFC/MS

Concernant les formules brutes en commun entre les deux techniques, une comparaison d'identification structurale a été testée sur 3 composés identifiés par GCxGC/ToF et particulièrement intenses en SFC/APCI (-)–MS. Il s'agit de la vanilline, de l'acétovanillone et du 1,6-anhydro-beta-D-talopyranose. En employant la méthodologie développée dans le chapitre 4, la structure de la vanilline a été proposée par la plateforme MetFrag avec une forte probabilité (score de 2.90) à partir des données MS² obtenues par analyse SFC/IT-ToF de l'huile. Cependant pour les autres composés, acétovanillone et 1,6-anhydro-beta-D-talopyranose, l'identification à l'aide des spectres de fragmentation ne donne pas le même résultat entre SFC et GC. Dans ce cadre-là, la qualité insuffisante des spectres de MS² peut expliquer cette différence d'identification pour les structures. Si les mêmes formules brutes peuvent être détectées entre les deux techniques, la qualité des spectres en MS² indique que la SFC/MS nécessite encore des améliorations comme discutées dans le chapitre 4.

En conclusion, le couplage GCxGC/ToF permet une caractérisation mieux maîtrisée pour des molécules de faible masse moléculaire (en dessous de 80 uma). L'approche SFC/IT-ToF apparaît comme potentiellement complémentaire car elle permet d'augmenter les informations sur des composés très retenus en chromatographie gazeuse, c'est-à-dire des molécules potentiellement polyfonctionnelles de masse moléculaire supérieure à environ 200 uma.

Comparaison FT-ICR/MS vs SFC/IT-ToF

1 Analyses par FT-ICR/MS

L'huile de pyrolyse rapide a été analysée par FT-ICR/MS, en utilisant les sources ESI et APCI en mode d'ionisation positif ou négatif. De manière générale, la source d'ionisation ESI est davantage adaptée aux gammes de polarités et de masses moléculaires plus élevées que celles typiquement analysées par APCI. De plus, le mode d'ionisation positif favorise la détection d'espèces basiques tandis que le mode d'ionisation négatif est utilisé pour les molécules acides ou neutres. En employant ces quatre modes d'ionisation, une large gamme de possibilités en termes de molécules ionisables est couverte. Les différents paramètres d'ionisation et de détection sont décrits dans le chapitre 2. Ces paramètres ont été améliorés rapidement afin d'obtenir une exploitation des résultats. Aucune optimisation poussée n'a été menée sur ces expériences. Le but recherché ici est d'avoir des informations sur notre échantillon via FT-ICR/MS. Il faut également garder en mémoire que chaque molécule détectée va avoir un coefficient de réponse différents et l'intensité d'un pic à un autre n'est pas forcément représentatif de l'abondance de ce dernier dans la matrice. De plus des effets de matrices peuvent exalter ou au contraire défavoriser l'ionisation de certains composés en mélange.

Une fois les données acquises dans les différents modes d'ionisation, le logiciel Kendrick Inside, développé par IFPEN et décrit dans le chapitre 2, va permettre de déterminer les formules brutes de toutes les espèces ionisées et détectées dans chacun des modes. Des listes contenant de nombreuses formules brutes (3949 en APCI négatif, 2070 en APCI positif, 3813 en ESI négatif et 3223 en ESI positif) sont alors obtenues. Pour parvenir à bien visualiser ces grandes quantités de données, il existe plusieurs façons de représenter les informations.

La Figure V-3 présente la distribution en nombre des formules brutes identifiées par APCI (+/-) (a) et ESI (+/-) (b) en fonction du nombre d'hétéro-éléments dans l'huile (pour une abondance relative > 0.1 %).

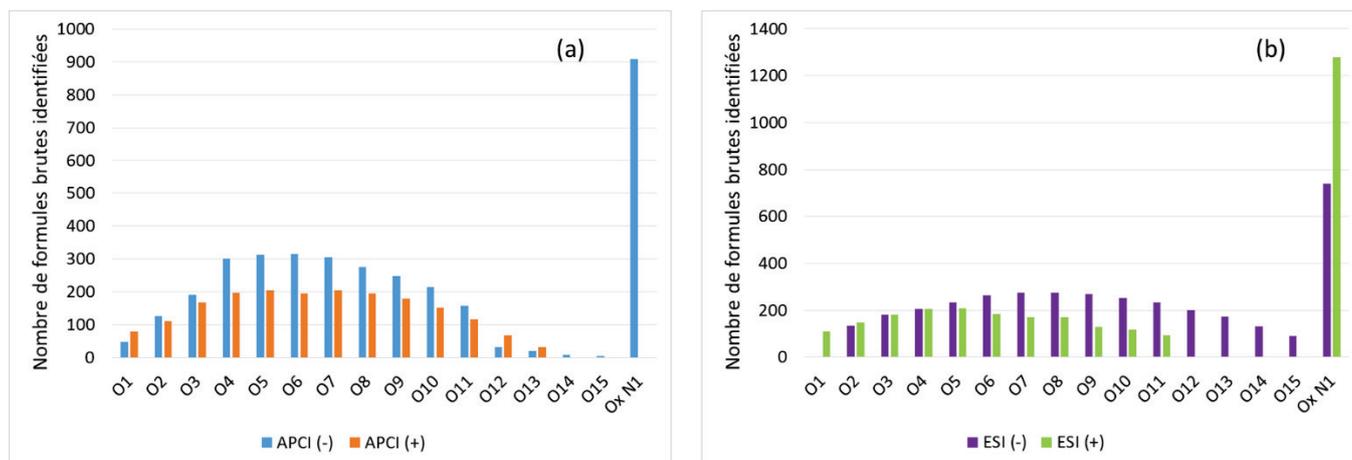


Figure V-3 : Distribution de nombre de formules brutes identifiées en FT-ICR/MS en fonction du nombre d'hétéro élément en APCI (+/-) (a) et en ESI (+/-) (b)

Usuellement dans la littérature, ces diagrammes sont tracés en abondance relative. Dans notre cas, le choix a été fait de les représenter en nombre de formules brutes identifiées. La même tendance est observée malgré la différence des coefficients de réponse des différents composés de la matrice. A l'aide de ces distributions, il est possible de déterminer la gamme prépondérante au sein de la matrice. Le profil observé en APCI (-) s'étend ainsi de O_1 à O_{13} , avec un maximum un nombre de formules brutes (> 300) de O_4 à O_8 , centré autour de O_5 , O_6 et O_7 . Les formules brutes contenant un atome d'azote sont regroupés dans la famille O_xN_1 et ne sont pas détectées en APIC (+). Le profil de distribution en APCI (+) est proche de celui observé en APCI (-) avec toutefois deux différences notables :

- i) Le nombre d'espèces oxygénées détectées est moins important en APCI (+) qu'en APCI (-).
- ii) De manière étonnante, les espèces azotées sont détectées uniquement en APCI (-).

Ces différences peuvent trouver une explication dans le fait que les deux modes vont ioniser des molécules différentes et l'APCI (+) est moins adapté pour la caractérisation des huiles de pyrolyse rapide. De plus même si on s'attend à détecter les composés azotés plus facilement en mode positif [15], la faible réponse enregistrée dans ce mode (deux fois moins de composés identifiés que dans les autres modes) peut expliquer le manque d'information sur ce type de composés. Nos conditions n'étaient peut-être pas optimales pour l'ionisation de ces composés azotés en APCI (+).

Sur la Figure V-3b, les formules brutes identifiées par ESI (-) possèdent entre 2 et 15 atomes d'oxygène; la distribution est centrée sur des molécules en $O_5 - O_8$. Contrairement aux analyses APCI, le profil en ESI (+) est clairement différent par rapport à celui observé en ESI (-), avec un décalage vers des nombres plus faibles d'atomes d'oxygène ($O_1 - O_{10}$), centrés en $O_3 - O_5$. Concernant les molécules azotées, on observe logiquement plus de composés N_1O_x en ESI (+) qu'en ESI (-).

En comparant les analyses APCI et ESI, il apparaît que le profil APCI (-) est relativement similaire à celui observé en ESI (-) dans la mesure où le nombre de formules brutes identifiées sont comprises entre O_1 et $O_{15} - O_{16}$ avec un maximum en $O_4 - O_8$ pour l'APCI (-) et en $O_5 - O_8$ pour l'ESI (-). Les profils APCI (+) et ESI (+) sont proches en termes d'intervalle de distribution (O_1 à $O_{12} - O_{15}$) avec des différences au niveau du total de formules brutes ($O_3 - O_7$ pour APCI (+) et $O_3 - O_5$ pour ESI (+)).

En conclusion, dans nos conditions d'analyse et pour l'huile étudiée, on observe de manière générale une distribution comprise entre O_1 et O_{15} , centrée entre O_3 et O_8 , avec toutefois des différences significatives selon le type d'ionisation utilisé. La réponse des espèces azotées est exacerbée en APCI (-) et en ESI (+). Les modes APCI (+) et ESI (+) ont tendance à ioniser davantage les molécules faiblement oxygénées (moins de 6 atomes d'oxygène) tandis que les modes APCI (-) et ESI (-) sont plus dédiés à l'analyse de composés ayant plus de 6 atomes d'oxygène. Ces comparaisons sont effectuées sur les formules brutes ainsi il est possible que des mêmes formules brutes détectées en APCI et ESI ainsi que dans les différentes polarités soit totalement différentes chimiquement.

Bien que la distribution du nombre de formules brutes identifiées par FT-ICR/MS dépendent fortement des conditions d'ionisation mais également d'autres facteurs (biomasse pyrolysée, technologie et conditions de pyrolyse, collecte des vapeurs de pyrolyse, conditions d'analyse FT-ICR/MS), nos résultats apparaissent globalement cohérents avec les travaux de la littérature.

L'essentiel des études publiées utilise une ionisation par ESI (-) ; les espèces identifiées contiennent de 1 à 2 jusqu'à 7 ou 17 atomes d'oxygène, les distributions étant centrées de O₂ à O₇ [6,8,10,12–14].

Les données issues des analyses FT-ICR/MS peuvent également être représentées sous une autre forme. Au travers de la littérature plusieurs équipes ont employé des diagrammes illustrant l'évolution du ratio H/C en fonction du ratio O/C (diagramme de van Krevelen) pour chaque formule brute identifiée. Ainsi, ces diagrammes, qui sont très employés dans l'analyse de la matière organique sédimentée, permettent d'avoir accès à une représentation globale sur laquelle on peut faire apparaître des grandes familles d'intérêt, et d'apporter un peu d'information sur le type de molécules présentes. De manière très schématique, pour des ratios H/C supérieurs à 1.5, des zones seraient dédiées aux lipides, protéines, sucres aminés et sucres pour des ratios O/C croissants ; pour des ratios H/C inférieurs à 1.5, des zones peuvent être attribuées à des hydrocarbures condensés, des dérivés de lignines et/ou des molécules alicycliques riches en groupements carboxyles et tannins selon Minor et al. [16]. Dans le cas des analyses FT-ICR/MS réalisées sur notre huile, la Figure V-4 illustre les diagrammes de Van Krevelen obtenus pour chacun des modes d'ionisation.

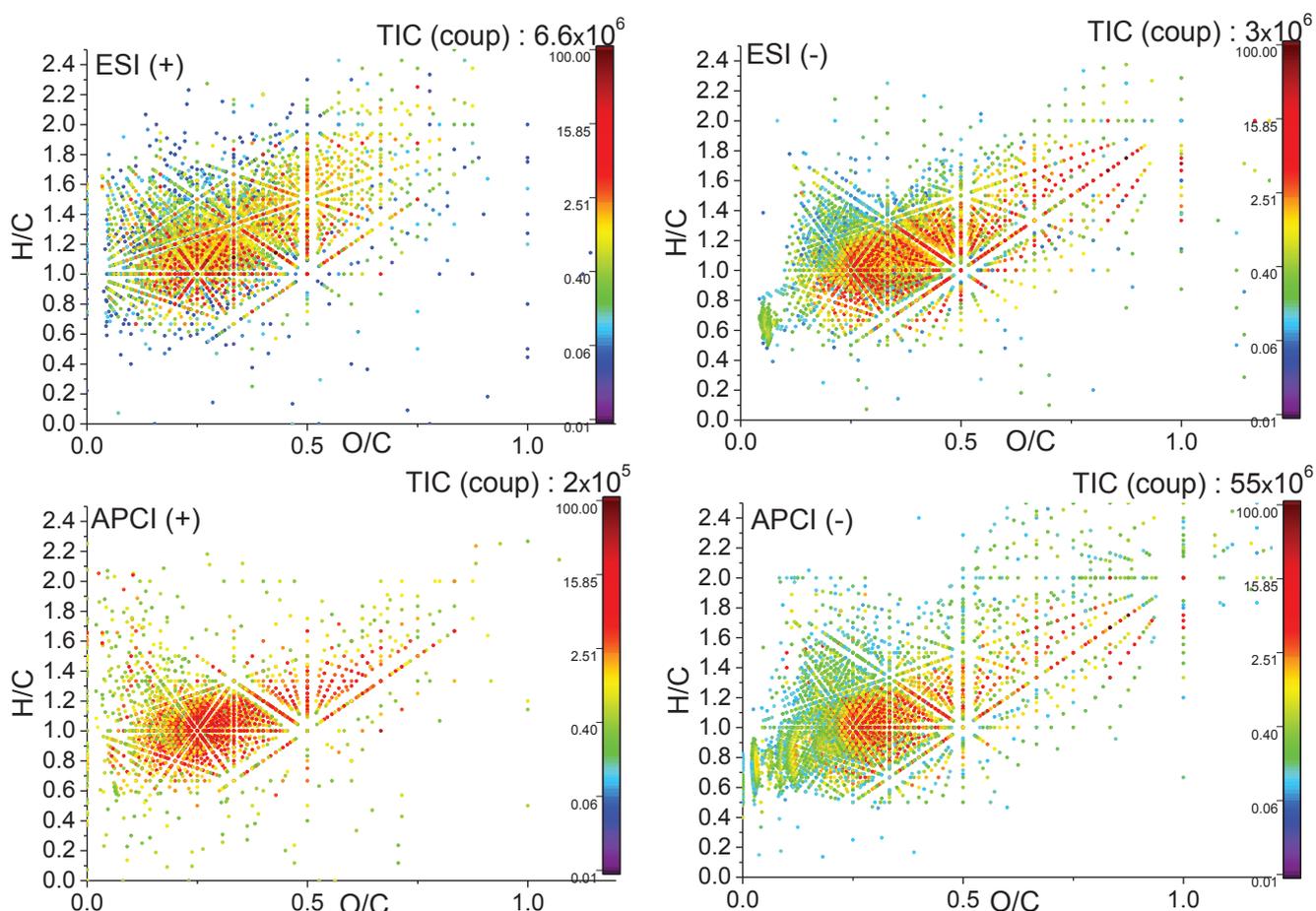


Figure V-4 : Diagrammes van Krevelen issus de l'analyse de l'huile de pyrolyse rapide dans les quatre modes d'ionisation en FT-ICR/MS

Cette figure indique que les deux modes d'ionisation APCI (-) et APCI (+) ont en commun une zone (ratios O/C compris entre 0.1 et 0.5 et ratio H/C compris entre 0.5 et 2) pour laquelle les formules brutes identifiées sont nombreuses. La somme des intensités de chaque mode indique que le mode

APCI (+) ne comporte pas d'information intense en comparaison à l'APCI (-). Les molécules oxygénées suspectées dans ce type de matrice répondront plus facilement en mode négatif. La source APCI (-) a la particularité de caractériser les molécules avec un ratio O/C supérieur à 0.8 (comme les tanins [15]). De manière surprenante, un nombre important de formules brutes sont identifiées en APCI (-) dans la zone des « sucres » alors que aucune réponse n'est observée en APCI (+) dans cette partie du diagramme. Des remarques similaires peuvent être adressées pour les analyses ESI : le plus grand nombre de molécules détectées en ESI (-) et en ESI (+) ont des ratios O/C compris entre 0.2 et 0.8 et des ratios H/C compris entre 0.5 et 2. Enfin, en APCI et en ESI, les formules brutes les plus nombreuses et les plus intenses se regroupent dans une zone centrale (ratios O/C 0.1 - 0.7 et ratio H/C 0.5 - 2) correspondant à des molécules phénoliques issues de la transformation de lignine comme les méthoxyphénols. Si les diagrammes de van Krevelen présentés dans la Figure V-4 permettent de bien mettre en évidence la complémentarité des modes négatif et positif par rapport aux zones de différents ratios O/C et H/C, il semble plus difficile de montrer une différence nette entre les résultats APCI (-) versus ESI (-) d'une part, et APCI (+) versus ESI (+) d'autre part.

Enfin, avec la connaissance issue de la littérature sur les huiles de pyrolyse et l'analyse élémentaire de l'échantillon, il est admis que les composés oxygénés représentent la majeure partie de la matrice. Afin d'apporter plus de détails sur ces différentes familles, une autre représentation est usuellement employée dans la littérature. Ces diagrammes représentent le nombre d'insaturations (DBE : Double Bond Equivalent) en fonction du nombre d'atomes de carbone au sein de la molécule. Afin de ne pas surcharger de figures, on trouvera en annexe la totalité de ces représentations pour chacune des familles O_x dans chaque mode d'ionisation. Une large gamme de nombre d'atomes de carbone est couverte et débute de manière générale avec 5 atomes de carbone, quels que soient le mode d'ionisation et la famille O_x . Le nombre d'atomes de carbone maximal dans les formules brutes identifiées est de 35, parfois 40 pour les nombres d'atomes d'oxygène les plus élevés (exemple en O_7 pour l'APCI (-) et l'ESI (-), en O_5 pour l'APCI (+)). Le nombre maximal de carbones est nettement plus faible (*ie* 30 atomes de carbone) dans le cas de l'analyse par ESI (+). La gamme d'aromaticité (DBE) couverte apparaît peu liée au nombre d'atomes d'oxygène mais davantage dépendante du mode d'ionisation employé : un DBE maximal d'environ 30 est observé en APCI (-), de 20 en ESI (-) et APCI (+) et de 15 en ESI (+). Globalement, les distributions en APCI (-) correspondent à des distributions avec un degré DBE plus élevé que pour les autres modes d'ionisation tandis qu'à l'inverse le mode ESI (+) tend à favoriser l'identification de formules brutes ayant des plus faibles nombres d'atomes de carbone et de DBE. Avec un comportement intermédiaire, les modes ESI (-) et APCI (+) présentent tous deux des gammes de nombres d'atomes de carbone et de DBE relativement proches. Bien que ces différentes représentations soient souvent employées, elles permettent de comparer deux (ou plusieurs) échantillons entre eux grâce aux cartographies créées. Il est alors possible de situer où se situent les différences et points communs sur la cartographie. Comme chaque zone correspond à un type de composés, une comparaison macroscopique de différents échantillons est alors disponible.

2 Comparaison avec SFC/IT-ToF

L'utilisation de la spectrométrie FT-ICR/MS permet d'avoir accès à des cartographies (ratios H/C vs O/C, DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone) d'un échantillon composé de milliers de formules brutes identifiées dans chacun des modes d'ionisation. Si cette technique donne accès à la

liste de nombreuses formules brutes, elle ne permet pas d'aller plus loin dans le détail structural de chaque molécule pour un échantillon complexe où il y a de nombreux isomères.

D'autre part pour des raisons pratiques, la SFC a été couplée avec un spectromètre de masse IT-ToF/MS possédant une résolution moindre en comparaison au spectromètre FT-ICR/MS (10 000 au lieu de 100 000). Cette perte en termes de résolution induit donc une perte d'information lors de l'analyse de composés isobares. Pour vérifier l'impact que cela peut avoir lors d'une analyse, le même type d'acquisition a été réalisé directement sur le spectromètre IT-ToF/MS en l'absence de séparation chromatographique. Pour cela, l'huile de pyrolyse rapide a été infusée dans les mêmes conditions qu'en FT-ICR/MS et les données acquises via ces expériences ont été retraitées en employant le logiciel Kendrick Inside (cf. Chapitre 2) paramétré à l'identique (sauf pour l'erreur en masse qui a été mise à 20 ppm). Comme attendu, seuls les pics majoritaires sont correctement identifiés par cette approche et l'utilisation de l'IT-ToF/MS comme seule source d'information est impossible. Cependant en ajoutant une dimension de séparation, via la SFC, les performances du système s'en trouvent améliorées et ce couplage peut induire des apports vis-à-vis de la FT-ICR/MS.

Les résultats obtenus par analyses FT-ICR/MS et SFC-UV/IT-ToF de l'huile de pyrolyse rapide de biomasse ont été comparés mode d'ionisation par mode d'ionisation. Le Tableau V-3 résume alors les nombres de formules brutes identifiées par chacune des techniques dans chacun des modes d'ionisation.

Tableau V-3 : Comparaison FT-ICR/MS et SFC/MS pour l'analyse de l'huile de pyrolyse rapide

<i>Mode d'ionisation</i>	<i>Nombre de formules brutes identifiées en FT-ICR/MS</i>	<i>Nombre de formules brutes identifiées en SFC/IT-ToF</i>	<i>Nombre de formules brutes communes</i>
APCI (-)	3949	1379	835
APCI (+)	2070	258	128
ESI (-)	3813	2042	1035
ESI (+)	3223	1230	585

Ce tableau met en lumière la différence de sensibilité entre les deux spectromètres de masse. En effet, dans les quatre modes d'ionisation, on remarque que le nombre de formules brutes identifiées est bien inférieur lors de l'analyse en SFC-UV/IT-ToF (deux fois moins environ) en comparaison avec une analyse par FT-ICR/MS. Les points singuliers en FT-ICR/MS proviennent de la haute résolution de l'appareil qui permet d'observer la quasi-totalité des espèces ionisables dans la matrice. Ces espèces non détectées en SFC/IT-ToF montrent que ce couplage ne peut pas être considéré seul pour la caractérisation des huiles de pyrolyse rapide. Cela s'observe également sur les diagrammes Van Krevelen issus des analyses SFC-UV/IT-ToF (cf. Figure V-5). Tout comme en FT-ICR/MS, le mode APCI (+) ne semble pas être pertinent pour cette application. En observant la faible valeur de la somme des intensités détectées (TIC : Total ion count) (5 fois moins qu'en ESI (+) ou APCI (-)), il est

possible de supposer que la faible réponse des composés oxygénés en mode positif et la gamme de masse supposé des molécules à identifier font de l'APCI (+) le mode le moins adapté pour la caractérisation d'huile de pyrolyse rapide. Les modes négatifs concentrent donc l'essentiel de l'information obtenus en SFC-UV/IT-ToF.

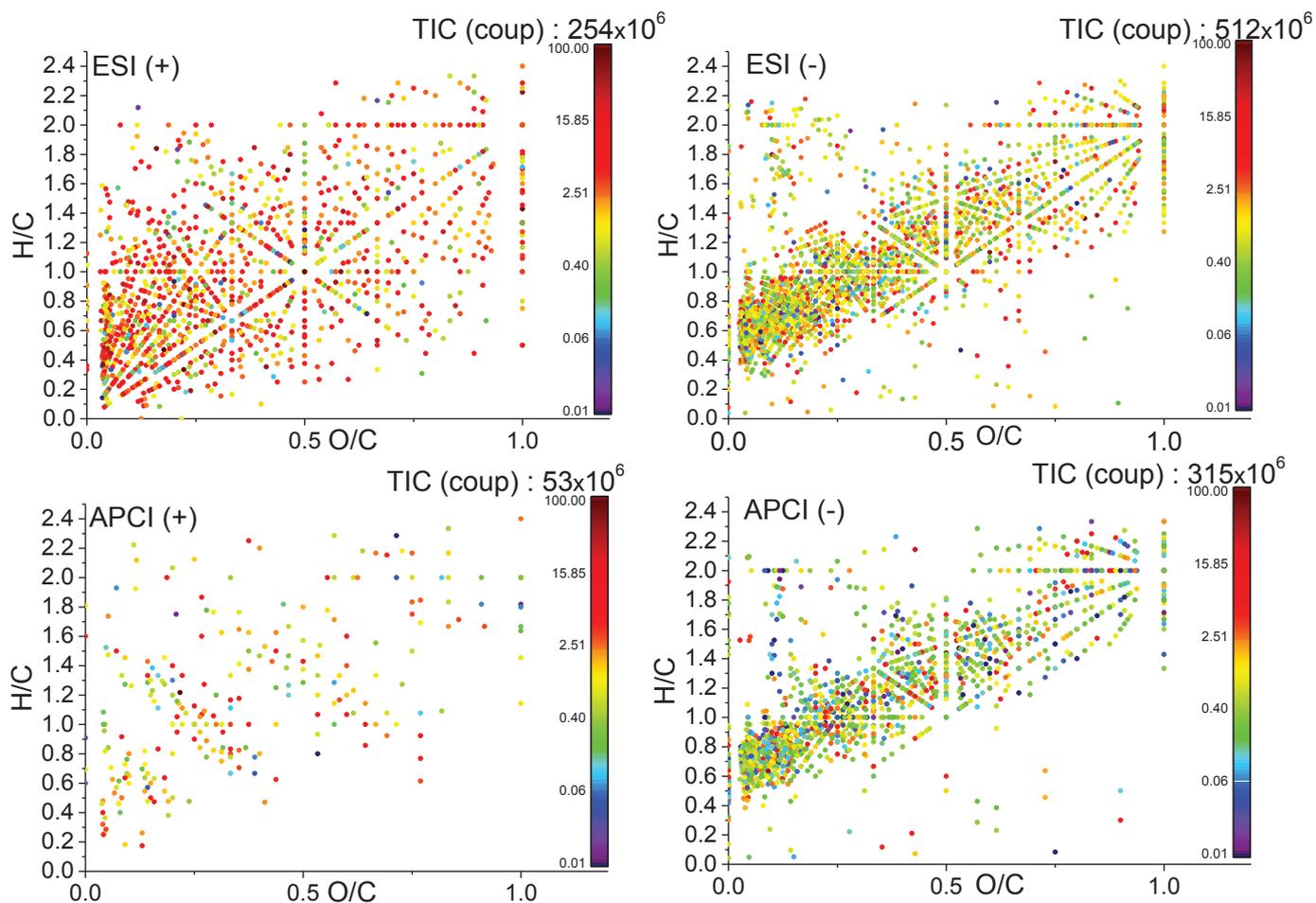


Figure V-5 : Diagramme Van Krevelen de l'huile de pyrolyse rapide dans les quatre modes d'ionisation en SFC/MS

Tout comme en FT-ICR/MS, cette figure permet de montrer le comportement proche entre APCI (-) et ESI (-). En effet, une densité importante de molécules dans la zone regroupant les composés phénoliques (O/C entre 0 et 0.6 et H/C entre 0.5 et 1.5) et les sucres (O/C entre 0.6 et 1.1 et H/C au-delà de 1.5) issus de la dégradation de la lignine, est observée. Cela traduit un nombre important de composés avec une polarité moyenne au sein de notre matrice. De plus les conclusions du chapitre 3 ont montré qu'une phase stationnaire polaire (BEH-2EP) était la plus adaptée à notre application. Il semble logique d'avoir plus de rétention sur des composés avec une polarité prononcée comme les composés phénoliques et les sucres. Le mode ESI (+) quant à lui permet une détection d'une très large gamme de composés et se focalise seulement sur une zone de faible O/C (entre 0 et 0.2). Là aussi, en accord avec les conclusions du chapitre 3, le mode positif peut permettre la détection de composés tels que les furanes localisés dans cette zone.

De plus, certaines identifications de formules brutes sont donc spécifiques à la SFC/IT-ToF. Cela s'observe dans le Tableau V-3 et sur les Figure V-4 et V-5 où certaines zones sont plus riches

pour une analyse SFC-UV/IT-ToF que pour une analyse FT-ICR/MS (en ESI(+), zone pour H/C < 0.5 et en ESI (-) zone avec H/C > 1.5 et O/C > 0.7). Cela montre que lors d'une analyse par FT-ICR/MS, la complexité de la matrice va induire de la suppression d'ionisation pour certaines espèces et induire un signal correspondant à ces molécules inférieur à la limite de détection de l'appareil. A l'inverse en SFC/IT-ToF, la complexité de la matrice lors de l'entrée dans la source d'ionisation est moindre grâce à la séparation et les effets de suppression d'ionisation peuvent être atténués. Potentiellement, la moitié (environ pour chaque mode d'ionisation) des informations acquises par SFC/IT-ToF sont impossible à détecter en FT-ICR/MS malgré la très haute résolution. Une identification structurale aboutie semble la manière la plus simple pour confirmer ces résultats. Ce phénomène s'observe également via d'autres représentations. Tout comme en FT-ICR/MS, le nombre de formules brutes identifiées en fonction du nombre d'hétéros éléments a été tracé. La Figure V-6 illustre cette représentation. Premièrement l'analyse en SFC/IT-ToF montre là aussi le peu d'intérêt du mode APCI (+) pour les huiles de pyrolyse rapide. Très peu de formules brutes sont détectées dans ce cas-là en comparaison aux trois autres modes. Pour les autres modes d'ionisation en comparant avec la Figure V-3, les familles les moins intenses, soit avec peu d'oxygène (O₁, O₂, O₃) soit avec beaucoup d'oxygène (O₁₃, O₁₄, O₁₅) sont plus fournies en nombre de composés détectés. Une explication possible provient de la suppression d'ionisation à cause de la complexité de la matrice en FT-ICR/MS. En effet, on peut supposer que la dimension de séparation va simplifier la matrice et la détection de ces composés s'en trouve améliorer. Cela constitue un avantage important de la SFC/IT-ToF en comparaison à la FT-ICR/MS.

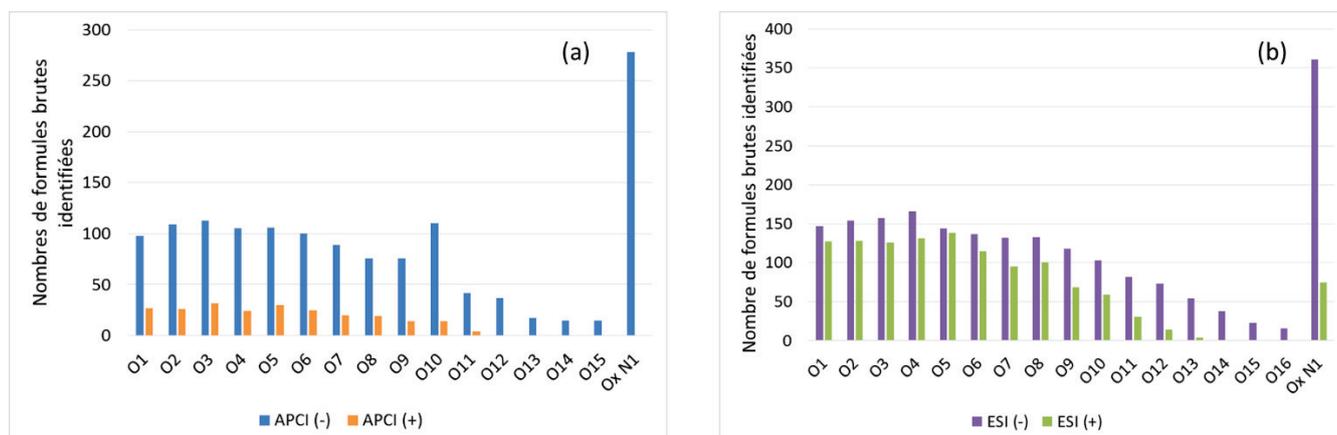


Figure V-6 : Distribution de nombre de formules brutes identifiées en SFC/IT-ToF en fonction du nombre d'hétéro élément en APCI (+/-) (a) et en ESI (+/-) (b)

Pour confirmer cette hypothèse, l'exemple du mode APCI négatif avec la SFC/IT-ToF a été sélectionné. Les formules brutes identifiées ont été regroupées selon leur temps de rétention. Le chromatogramme a été scindé en trois parties égales et une distribution a été réalisée pour chacune de ces parties. La Figure V-7 illustre chacune de ces trois parties ainsi que la distribution totale en APCI (-). Les familles O₁₂, O₁₃, O₁₄ et O₁₅, peu vues en FT-ICR/MS, ne sont détectés que sur l'histogramme vert représentant la fin du chromatogramme. Leur détection est donc peut être réalisée grâce à leur séparation du reste de la matrice dans la dernière partie de l'analyse.

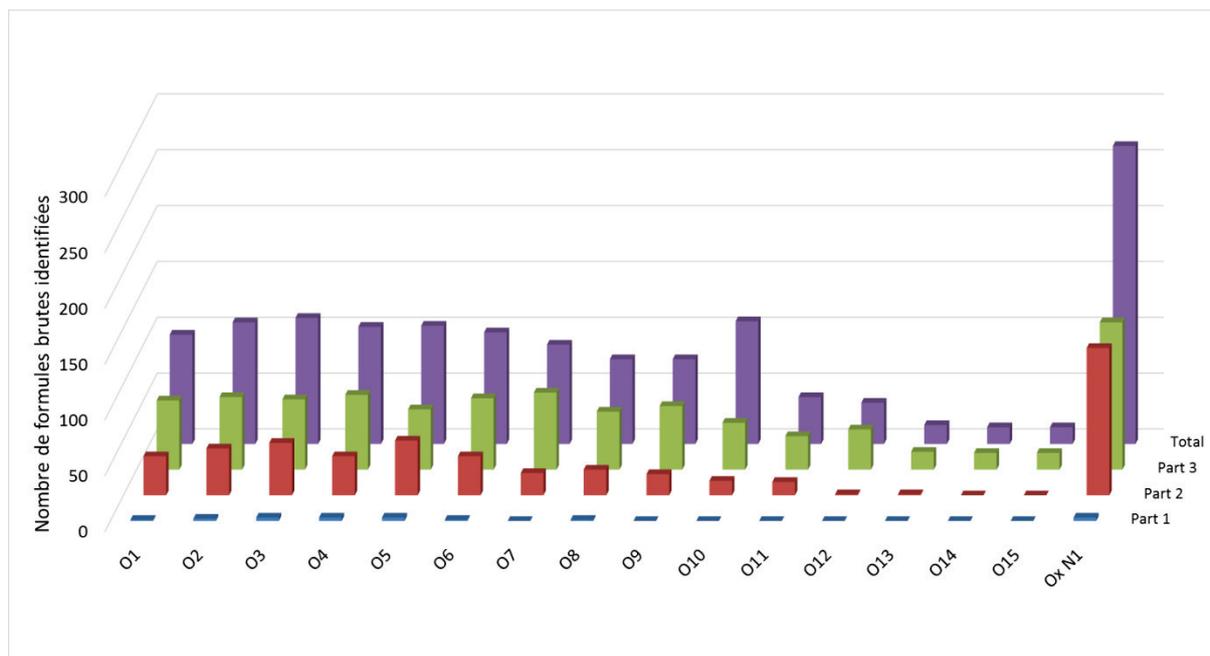


Figure V-7 : Distribution en nombres de formules brutes identifiées en SFC/APCI (-)IT-ToF en fonction du nombre d'hétéro élément et du temps de rétention

Outre cette possibilité de correspondance entre les techniques, un second intérêt de la SFC/MS vis-à-vis de la FT-ICR/MS se situe dans la différenciation des composés isomérique. Deux composés isobariques (isomériques) ne sont détectés que comme un seul pic de masse dont les deux formes apporteront une contribution. Le manque d'information structurale peut alors sous-estimer le nombre de composés réellement présents et ionisés. A contrario, avec la séparation SFC en amont, des exemples ont pu mettre en évidence qu'une même masse peut correspondre à plusieurs pics le long du chromatogramme. Le Tableau V-4 résume les différents isomères trouvés pour le mode APCI négatif en SFC/MS. Ces formules brutes ont été identifiées en FT-ICR/MS mais associées à une seule molécule potentiellement. On remarque que sur ces 25 formules brutes, au moins deux contributions ont été détectées le long du chromatogramme avec des temps de rétention bien différents (voir 3 ou 4 signaux). Cette différence en termes de rétention laisse supposer que chaque signal correspond à une structure différente. Pour aller plus loin, appliquer la méthodologie d'identification développée dans le chapitre 4 pourrait confirmer cette supposition. Dans les cas relevés dans le Tableau V-4 malheureusement, aucun spectre de fragmentation de bonne qualité n'a pu être exploité. Là aussi, le besoin d'améliorer les conditions de fragmentation constitue une nécessité pour exploitation plus poussée de nos données.

Tableau V-4 : Liste des isomères observés en SFC/APCI (-)-MS avec les différents temps de rétention observés

Formule de la molécule	Tr 1 (min)	Tr 2 (min)	Tr 3 (min)	Tr 4 (min)	Masse unitaire (uma)
C ₁₀ H ₁₀ O ₂	10.34	14.71	16.51		162
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.56	19.91			164
C ₁₀ H ₁₀ O ₃	8.13	8.46	6.61		178
C ₁₀ H ₁₂ O ₃	5.19	10.47			180
C ₁₁ H ₁₂ O ₄	6.37	14.68			208
C ₁₆ H ₁₆ O ₄	8.78	9.95			272
C ₆ H ₁₀ O ₅	14.67	15.84			162
C ₂₀ H ₂₄ O ₅	11.2	13.62	15.33		344
C ₈ H ₁₂ O ₆	13.31	15.95			204
C ₁₄ H ₁₈ O ₆	11.62	11.85	17.54		282
C ₁₆ H ₁₆ O ₆	9.9	14.81			304
C ₂₀ H ₂₆ O ₆	16.89	18.24			362
C ₇ H ₁₀ O ₇	14.61	14.78	15.8		206
C ₁₂ H ₁₆ O ₇	9.4	16.74			272
C ₁₃ H ₂₀ O ₇	12.15	17.95			288
C ₁₃ H ₁₈ O ₈	12.1	13.19	15.36		302
C ₉ H ₂₀ O ₉	8.81	15.01			272
C ₁₂ H ₂₂ O ₉	8.56	10.77			310
C ₁₀ H ₂₀ O ₁₀	9.12	13.01	14.51	15.7	300
C ₁₀ H ₂₂ O ₁₀	11.34	13.89	15.19		302
C ₁₁ H ₂₂ O ₁₀	10.87	12.45	15.58	16.63	314
C ₁₁ H ₂₄ O ₁₀	11.3	18.24			316
C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	8.38	10.97	14.65		324
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₀	10.35	12.69	14.34	16.21	326
C ₁₃ H ₂₂ O ₁₀	10.7	10.77	12.18		338

Enfin l'intérêt d'utiliser ces deux techniques se trouve dans le nombre de points communs entre les deux analyses permettant de choisir une liste de formules brutes détectées via les deux techniques afin d'effectuer des analyses ciblées futures en SFC/IT-ToF. En employant des conditions de fragmentation spécifiques et ciblées sur la masse correspondantes à ces formules brutes, il sera possible d'augmenter la qualité des spectres de fragmentation et donc améliorer la confiance dans la méthodologie d'identification développée dans le chapitre 4.

La séparation d'isomères combinée à la possibilité d'obtenir des structures précises via notre méthodologie constitue un avantage important de la SFC/MS vis-à-vis de la FT-ICR/MS. En conclusion le Tableau V-5 résume les points forts et les limites de chacune des techniques. Si la SFC/MS semble constituer un réel intérêt pour la caractérisation des huiles de biomasse, une des opportunités serait de coupler la séparation obtenue à un spectromètre de masse très haute résolution équivalente à celle du FT-ICR/MS afin d'accroître encore la résolution de l'analyse.

Tableau V-5 : Comparaison entre FT-ICR/MS et SFC/MS

<i>Techniques analytiques</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
FT-ICR/MS	<ul style="list-style-type: none"> • Très haute résolution permettant l'ionisation d'une grande majorité de la matrice 	<p><i>Infusion (sans séparation SFC)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Complexité de la matrice entraînant suppression d'ionisation • Aucune différenciation des isomères
SFC/IT-ToF	<p><i>Séparation SFC :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Ajout de l'information « temps de rétention » permettant la différenciation des isomères • Simplification de la matrice lors de l'entrée dans la source d'ionisation 	<ul style="list-style-type: none"> • Résolution de l'IT-ToF plus faible limitant le nombre d'espèces détectées

Comparaison GCxGC/ToF vs SFC/IT-ToF vs FT-ICR/MS

Prise une à une, les différentes techniques analytiques utilisées dans cette étude ne semblent pas en mesure de caractériser l'ensemble de la matrice complexe. La GCxGC/ToF ne parvient pas à éluer la partie lourde de la matrice mais permet d'identifier de manière certaine les composés détectés. La FT-ICR/MS permet de voir une grande majorité des composés ionisables mais dans nos conditions aucune structure de molécules n'est accessible. La SFC/IT-TOF quant à elle ne possède pas encore un processus d'identification abouti et ne détecte pas toute la matrice.

Comme attendu dans le cadre de la caractérisation d'échantillon complexe, la démarche à adopter consiste à croiser les informations de techniques complémentaires. Pour l'exemple des huiles de pyrolyse rapide, GCxGC/ToF, FT-ICR/MS et SFC/IT-ToF apparaissent comme tels. La Figure V-8 représente les points communs et les points singuliers de chaque technique analytique en termes de formules brutes identifiées. Les points singuliers montrent l'intérêt d'utiliser les différentes techniques ensemble, il apparaît que certaines zones sont spécifiques à la SFC/IT-ToF (faible O/C et H/C) par exemple alors que cette approche ne permet pas de décrire tous les points situés au centre du diagramme qui sont détectés seulement en FT-ICR/MS. L'utilisation d'un spectromètre plus résolutif que l'IT-ToF/MS en couplage avec la SFC pourrait peut-être donner accès aux points rouges du diagramme de gauche vu exclusivement en FT-ICR/MS.

Le nombre de points communs entre les différentes techniques ne semble pas très élevé (peu de points verts et jaunes) à cause de la représentation employée. Les résultats de GCxGC/ToF représentent peu d'informations en comparaison aux autres mais la qualité de ces informations est bien supérieure. En effet, une identification structurale aboutie est disponible et permet de caractériser la partie « légère » de la matrice. En focalisant les expériences SFC/MS (avec IT-ToF/MS ou autre spectromètre) sur la partie plus « lourde » à l'aide d'analyses ciblées, il est possible d'augmenter la qualité de la fragmentation et donc potentiellement parvenir à l'identification structurale de ces composés.

Ces trois approches semblent donc complémentaires et adaptées pour parvenir à la caractérisation la plus aboutie possible des huiles de pyrolyse rapide.

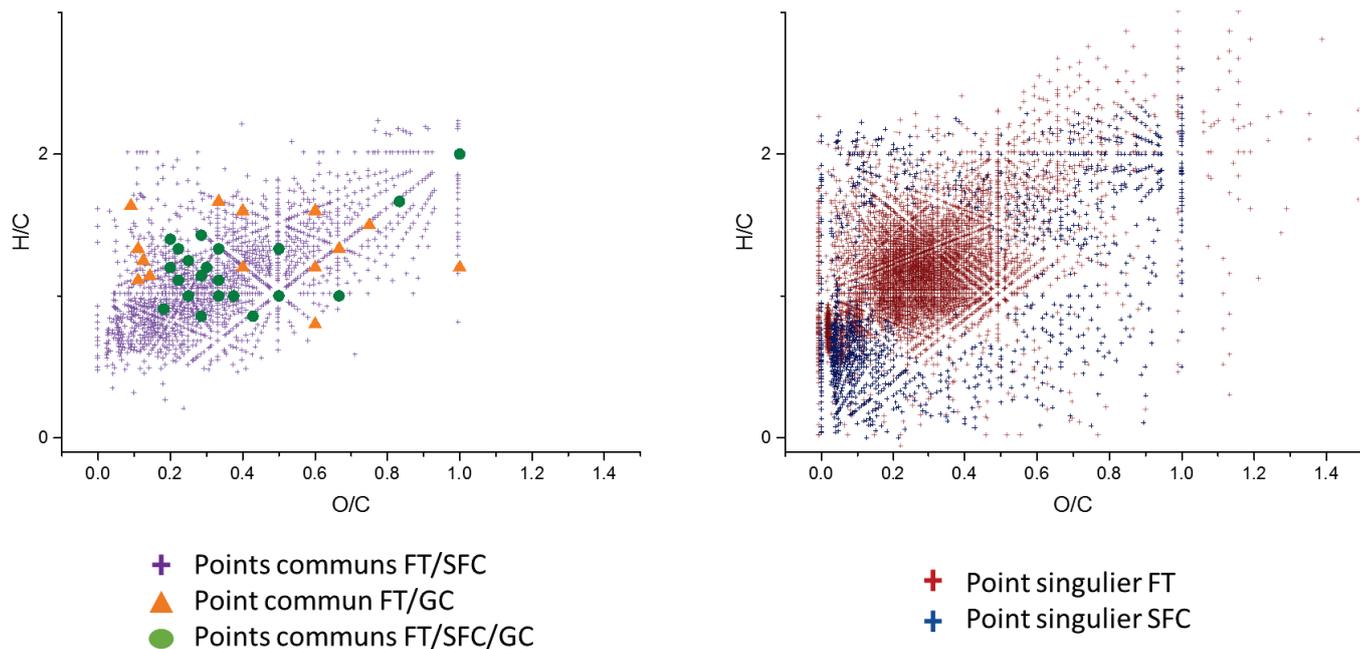


Figure V-8 : Diagrammes van Krevelen des formules brutes identifiées communes (à gauche) et des points singuliers (à droite) identifiées en SFC/MS, GCxGC/MS et FT-ICR/MS

Conclusions

Plusieurs techniques analytiques ont déjà été investiguées pour la caractérisation des huiles de pyrolyse au travers de la littérature. Les deux techniques regroupant le plus de travaux sont la GC/MS (et GCxGC/MS) ainsi que la spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS). Chacune de ces techniques permet d'accroître les informations sur les huiles de pyrolyse rapide. La GCxGC/MS apparait donc comme une technique de choix pour les molécules de petites masses moléculaires (jusqu'à 200 uma). La possibilité de comparer les données expérimentales à la base de données NIST en fait un outil puissant pour identifier la partie éluee de la matrice. Malheureusement la thermo-sensibilité et la polarité des autres espèces présentes dans la matrice empêchent une caractérisation totale par cette technique. Une autre approche utilise la spectrométrie de masse très haute résolution afin de réaliser des cartographies les plus exhaustives possibles de l'échantillon en identifiant un large nombre de formules brutes.

Le couplage SFC/MS apparait comme une alternative complémentaire à ces deux premières approches. En effet, si la GCxGC/MS est adaptée aux petites molécules, la SFC/MS permet de couvrir une gamme plus large en termes de masse molaire et de complexité chimique. En combinant les résultats de ces deux approches, la composition de davantage de constituants de l'huile de pyrolyse rapide est alors accessible pour identification.

La technique SFC/MS permet d'obtenir des données structurales par fragmentation MS^n et de différencier des isomères au sein de ces matrices s'ils ont différents temps de rétention. Une approche combinée de ces deux techniques consisterait à se focaliser sur les points communs entre les deux techniques afin de réaliser des analyses ciblées sur ces composés et ainsi parvenir à identifier de nouveaux composants des huiles de pyrolyse rapide. Enfin une dernière perspective serait d'adapter le couplage SFC/MS entre la SFC et le FT-ICR/MS. Afin d'obtenir une résolution maximum pour la caractérisation de nouvelles espèces dans les huiles de pyrolyse rapide.