



HAL
open science

Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodésorbeur / micro-chromatographe / spectromètre de masse (m-TD / m-CG / SM)

Ronan Cozic

► To cite this version:

Ronan Cozic. Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodésorbeur / micro-chromatographe / spectromètre de masse (m-TD / m-CG / SM). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2004. Français. NNT : . tel-00008935

HAL Id: tel-00008935

<https://theses.hal.science/tel-00008935>

Submitted on 3 Apr 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Spécialité : *CHIMIE*

présentée et soutenue publiquement le 24 juin 2004

par

M Ronan COZIC

**Développement d'un analyseur de gaz transportable :
couplage thermodésorbeur / micro-chromatographe /
spectromètre de masse (m-TD / m-CG / SM) –
Application à l'analyse en ligne des composés
organiques volatils à l'état de traces**

Directeur de thèse : Mme MF GRENIER-LOUSTALOT

JURY:

M P BAUSSAND, Professeur, UJF Grenoble - GRECA

Rapporteur

M JL GASS, Docteur Ingénieur, SCA - CNRS

Mme MF GRENIER-LOUSTALOT, Directeur de Recherche, SCA - CNRS

M J JOSE, Professeur, UCB Lyon 1

Président

M X MACHURON-MANDARD, Ingénieur ENSCP, Docteur en Chimie Analytique, CEA - DAM

M JC PROTOIS, Docteur Ingénieur, INRS

Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur D. DEBOUZIE

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R. GARRONE

M. le Professeur G. ANNAT

M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. le Professeur J.DOURY

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

Directeur : M. le Professeur M.LAVILLE

SECTEUR SCIENCES

Composantes :

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Département de 1^{er} cycle Sciences

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE

Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF

Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX

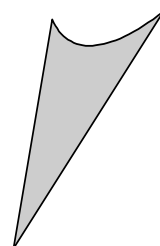
Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences

Directeur : M. le Professeur M. ODIN

Directeur : M. le Professeur G. MAREST

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au Service Central d'Analyse du CNRS. Je tiens à remercier sa Directrice, Madame Grenier-Loustalot, de m'avoir accueilli et d'avoir permis la réalisation de l'étude.

Je remercie la Direction des Applications Militaires du CEA, d'avoir accepté de financer ces travaux de thèse et pour la grande autonomie qui m'a été accordée.

Je remercie Monsieur Robert MERCIARI, Directeur Général de la société SRA Intruments, pour son aide matérielle et technique, ainsi que pour la collaboration efficace établie depuis le début.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Louis GASS, responsable scientifique du sujet, pour sa sympathie, l'expérience qu'il a pu me transmettre et les responsabilités qu'il a bien voulu me confier au cours de ces années. J'espère encore bénéficier de ses précieux conseils à l'avenir.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Ludovic FINE du Service Central d'Analyse, pour son attention amicale et toute l'aide qu'il m'a apportée, notamment par ses développements clandestins en instrumentation... Je remercie également Madame Catherine DELEPINE de m'avoir initié à l'analyse des gaz.

Je remercie vivement l'équipe Instrumentation du SCA, Messieurs J-M PUSEL, F MATRAY, C PAGES, B JUVENETON et C ARGOUD dit "Soufflette", pour leur écoute et leur contribution efficace et indispensable à la réalisation de l'étude. Je remercie tout particulièrement Monsieur Eric LEGROS, pour sa disponibilité et sa participation active.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur le Professeur Patrick BAUSSAND, Directeur du GRECA et Monsieur Jean-Claude PROTOIS, Ingénieur à l'INRS, en acceptant de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Que Monsieur Xavier MACHURON-MANDARD, Ingénieur au CEA-DAM, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, en participant au jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Jacques JOSE, de l'Université Claude Bernard, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie chaleureusement mes amis et compagnons de route, pour les moments inoubliables passés ensemble : Karim et sa classe à toute épreuve, à condition d'avoir les cheveux gominés ; Imed et sa culture sans limite, spécialité blind test ; Jeff et son humour caustique, mais pas cosmique. Encore merci à tous les trois d'avoir contribué à votre manière au bon déroulement de cette tâche.

Un grand merci à Natali, pour son attention et sa générosité. Merci pour les moments agréables passés en ta compagnie tout au long de ces années.

Merci aux tuniso-franco-canadiens Nabil & Monia, pour leur précieuse amitié et aussi pour avoir facilité mon intégration à Lyon. Merci également à Thouraya, Sami et Jalloul, pour leur gentillesse et pour avoir su me montrer la voie.

Merci à toutes les personnes dont j'ai croisé la route ou que j'ai côtoyé quotidiennement durant cette période, qui ont contribué de près ou de loin à égayer mes journées et à ce que j'achève ce travail dans les meilleures conditions.

Merci à mes parents sans qui mon parcours ne serait pas... Merci de m'avoir donné l'opportunité d'arriver jusque là.

Enfin, j'exprime mon amitié et ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du SCA, pour son accueil et sa sympathie.

**TABLE
DES
MATIÈRES**

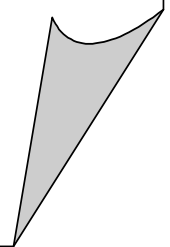


TABLE DES MATIÈRES	1
LISTE DES ABRÉVIATIONS	7
AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	12
CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	16
<i>1. Introduction</i>	17
<i>2. Les composés organiques volatils</i>	19
<i>3. Les méthodes d'analyse in situ</i>	21
3.1. METHODES ELECTRONIQUES NON SEPARATIVES	21
3.1.1. Détecteur à ionisation de flamme (DIF)	21
3.1.2. Détecteur à photo-ionisation (DPI)	22
3.2. METHODES SPECTROSCOPIQUES	22
3.2.1. Absorption du rayonnement infrarouge	22
3.2.2. Absorption dans l'ultraviolet	23
3.2.3. Détection par spectroscopie photo-acoustique (SPA)	24
3.3. DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE (SM)	24
3.4. DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MOBILITE IONIQUE (SMI)	26
3.5. LES METHODES D'ANALYSE <i>IN SITU</i> EN DEVELOPPEMENT	26
3.5.1. Les nez électroniques	26
3.5.1.1. Les capteurs de type transistor à effet de champ	27
3.5.1.2. Les capteurs à onde de surface	28
3.5.1.3. Résistances à oxydes métalliques sur support céramique	28
3.5.2. Les biocapteurs	28
3.5.3. Les capteurs chimiques à fibres optiques	29
3.6. LA METHODE SEPARATIVE	30
3.7. L'ENRICHISSEMENT	31
<i>4. Conclusion</i>	35

CHAPITRE II : INSTRUMENTATION	36
1. Couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse	37
1.1. INTRODUCTION	37
1.2. APPAREILLAGE	39
1.2.1. <i>Le micro-chromatographe</i>	39
1.2.2. <i>Le spectromètre de masse quadripolaire</i>	41
1.3. SPECIFICATIONS DE L'INTERFACE	43
1.3.1. <i>Choix de l'interface</i>	43
1.3.2. <i>Optimisation des dimensions : l'équation de Poiseuille</i>	45
1.3.3. <i>Optimisation du débit prélevé par le spectromètre de masse par ajustement de la température d'interface</i>	46
1.4. AUTOMATISATION DE L'INTERFACE	48
1.4.1. <i>Cas de l'interface ouverte</i>	48
1.4.1.1. Première méthode : par contrôle du bruit de fond dans le spectromètre de masse	48
1.4.1.2. Seconde méthode : par mesure du vide secondaire dans le spectromètre de masse	49
1.4.1.3. Troisième méthode : par mesure de la fuite au niveau de l'interface	50
1.4.2. <i>Cas de l'interface étanche</i>	54
1.5. APPLICATION	55
1.5.1. <i>Courbes de variation du débit circulant dans l'interface</i>	56
1.5.2. <i>Exemple d'optimisation du couplage μ-CG/SM</i>	56
1.5.2.1. Choix de la longueur d'interface	56
1.5.2.2. Conditions initiales	58
1.5.2.3. Conditions d'analyse	59
1.6. CONCLUSION	62
2. Le thermodésorbeur	63
2.1. INTRODUCTION	63
2.2. L'ART ANTERIEUR	64
2.3. DESCRIPTION DU μ -TD	65
2.3.1. <i>Principe</i>	65
2.3.2. <i>Fonctionnement</i>	66
2.3.2.1. L'échantillonnage	66
2.3.2.2. La thermodésorption	66
2.3.2.3. L'injection	67

2.3.2.4. Le nettoyage	68
2.3.3. Spécifications	68
3. La source d'émission contrôlée	69
3.1. INTRODUCTION	69
3.2. L'ART ANTERIEUR	70
3.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	71
3.3.1. Description du dispositif	71
3.3.2. Théorie	72
3.4. VALIDATION DE LA SOURCE D'EMISSION CONTROLEE	73
3.4.1. Atteinte du régime permanent	73
3.4.2. Homogénéité du mélange	74
3.4.3. Confirmation du débit d'air	75
4. Optimisation des paramètres d'enrichissement	76
4.1. INTRODUCTION	76
4.2. PARAMETRES D'INJECTION	76
4.3. MISE EN EVIDENCE DU VOLUME DE PERÇAGE	78
5. Conclusion	81
CHAPITRE III : APPLICATION AU CONTRÔLE D'ATMOSPHÈRES DE TRAVAIL	82
1. Introduction	83
2. Analyses in situ	85
2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES	85
2.2. RESULTATS	86
2.3. ETUDE D'APRES CAMPAGNE	86
2.3.1. Etalonnage des détecteurs	87
2.3.2. Détermination des facteurs d'enrichissement	88
2.3.3. Exemple de résultat analytique	88
2.3.4. Paramètres influençant le résultat quantitatif	89
2.3.4.1. Le volume de perçage	89
2.3.4.2. Phénomène de compétition entre les composés	90
2.3.4.3. Effet mémoire	92

2.4. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS SUR SITE	93
3. Analyses hors site	95
3.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES	95
3.2. RESULTATS	96
3.2.1. Résultats qualitatifs	96
3.2.2. Résultats quantitatifs	96
3.3. COMPARAISON DES SENSIBILITES DES DEUX TECHNIQUES D'ANALYSE	99
3.3.1. Conditions expérimentales	99
3.3.2. Résultats	100
4. Conclusion	101
CONCLUSION GÉNÉRALE	103
LISTE DES ILLUSTRATIONS	107
Liste des figures	107
Liste des tableaux	108
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	109
ANNEXES	124
Annexe 1 : détection du TBP à l'état d'ultra-traces dans l'air	125
Annexe 2 : photos des analyseurs	134
Annexe 3 : schéma de principe du micro-chromatographe	135
Annexe 4 : schéma de l'interface ouverte	136
Annexe 5 : interface ouverte, division de l'éluat	137

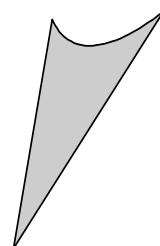
Annexe 6 : interface ouverte, dilution de l'éluat	138
Annexe 7 : débit théorique prélevé par le spectromètre en fonction de la température et de la longueur d'interface	139
Annexe 8 : schéma de l'interface étanche	140
Annexe 9 : influence de la longueur d'interface sur le débit prélevé	141
Annexe 10 : influence de la température d'interface sur le débit prélevé	142
Annexe 11 : schéma de principe du couplage thermodésorbeur/micro-chromatographe	143
Annexe 12 : schéma de la source d'émission contrôlée	144
Annexe 13 : conditions expérimentales du couplage μ-TD/μ-CG/SM	145
Annexe 14 : distributeur de solvants	146
Annexe 15 : réacteur polyvalent	147
Annexe 16 : réacteur polyvalent	148
Annexe 17 : réacteur spécial	149
Annexe 18 : essoreuse	150
Annexe 19 : essoreuse	151
Annexe 20 : calibration des produits sans enrichissement	152
Annexe 21 : détermination des facteurs d'enrichissement	153
Annexe 22 : résultat type de l'analyseur μ-TD/μ-CG/SM	154
Annexe 23 : conditions expérimentales du couplage TD/CG/SM	155
Annexe 24 : résultat type de l'analyseur TD/CG/SM	156

Liste des abréviations

μ-CG	Micro-chromatographe
μ-TD	Micro-thermodésorbeur
AFSSE	Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale
AIEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes
BTX	Benzène, toluène, xylènes
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CG	Chromatographie en phase gazeuse
CIT	Courant ionique total
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
COSV	Composés organiques semi-volatils
COTV	Composés organiques très volatils
COV	Composés organiques volatils
DCE	Détecteur à capture d'électrons
DCT	Détecteur à conductibilité thermique
DIF	Détecteur à ionisation de flamme
DPI	Détecteur à photo-ionisation
DRIRE	Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement
EPA	Environmental Protection Agency
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HEPT	Hauteur équivalente à un plateau théorique
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IR	Infrarouge
IRND	Infrarouge non dispersif
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
MEC	Méthyléthylcétone
MEPS	Micro-extraction sur phase solide
MOFSET	Metal oxide semiconductor field effect transistor
NPD	Nitrogen phosphorous detector
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PFTBA	Perfluorotributylamine
PDMS	Polydiméthylsiloxane

ppb _v	Partie par billion (10 ⁻⁹ V/V)
ppm _v	Partie par million (10 ⁻⁶ V/V)
ppt _v	Partie par trillion (10 ⁻¹² V/V)
PVC	Poly(vinyl chloride)
RTP	Réaction par transfert de proton
SAOD	Spectrométrie d'absorption optique différentielle
SAW	Surface acoustic wave
SIS	Scientific Instrument Services
SM	Spectromètre de masse
SMI	Spectrométrie de mobilité ionique
SMIM	Spectrométrie de masse par introduction membranaire
SPA	Spectroscopie photo-acoustique
TBP	Tributylphosphate
TD	Thermodésorbeur
THF	Tétrahydrofurane
Total C ₇	n-Heptane, méthylcyclohexane, éthylcyclopentane, 3-méthylhexane, 2-méthylhexane
UV	Ultraviolet
VME	Valeur limite de moyenne d'exposition

AVANT-PROPOS



Le tributylphosphate (TBP) est un extractant, utilisé notamment pour le retraitement du combustible nucléaire. La présence de ce composé, sous forme de traces dans l'environnement, peut constituer un indice d'impact environnemental ou d'activités industrielles [1]. En conséquence, plusieurs actions de recherches et développements sont conduites par le Commissariat à l'Energie Atomique sur le thème de la détection de cette molécule, dans le cadre de la surveillance d'installations impliquées dans les opérations du cycle du combustible nucléaire.

Parmi ces actions, le CEA a accepté de financer la thèse effectuée au sein du Service Central d'Analyse du CNRS et l'achat d'un micro-chromatographe (μ -CG) et d'un spectromètre de masse (SM) pour la mener à bien.

L'objectif initial était le développement d'un analyseur transportable sur la base du couplage μ -CG/SM, capable de détecter, en quelques minutes et de manière quantitative, le TBP à l'état d'ultra-traces dans l'air. L'analyseur permettrait alors de cartographier la présence du produit sur un site géographique donné, pour ensuite tenter d'établir une corrélation avec le point d'émission.

Le tributylphosphate est un composé organique peu volatil, sa pression de vapeur saturante est de 0,5 Pa à 25°C [2; 3]. Etant donné les très faibles concentrations mises en jeu, la p_{ptv} voire inférieures, aucun appareil relevant de l'analyse physico-chimique n'est assez sensible pour détecter le produit sur simple injection d'air faiblement pollué; la mesure passe nécessairement par une phase d'accumulation. L'essentiel du travail consiste donc à développer un système d'enrichissement adapté, en amont du couplage μ -CG/SM.

La première approche a concerné la détection hors site du TBP, par prélèvement sur le terrain et analyse en laboratoire. La maîtrise de l'analyse hors site permet l'acquisition des connaissances nécessaires au développement de l'analyseur transportable. Cette technique est également indispensable pour confirmer des résultats obtenus directement sur le terrain.

Différents supports et méthodes de prélèvement, connus ou inconnus pour l'application, ont été testés, ainsi que différentes techniques d'analyse.

D'importantes difficultés se sont ensuite présentées avec l'utilisation du couplage μ -CG/SM, probablement dues à l'incompatibilité des propriétés physico-chimiques du tributylphosphate avec le principe de fonctionnement du micro-chromatographe. Le système d'injection et les températures de fonctionnement de l'analyseur, sont actuellement inadaptées à la faible volatilité du TBP et son aptitude à se fixer sur tout type de matériau. Les multiples essais conduits en laboratoire se sont révélés en majorité infructueux, ainsi que l'unique tentative de mesure sur le terrain.

L'annexe 1 résume l'ensemble des travaux réalisés au cours de la thèse, sur le thème de la détection environnementale du tributylphosphate.

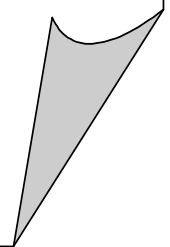
Avec l'acquisition du préconcentrateur nouvellement développé par la société Airsense Analytics, pour fonctionner avec le micro-chromatographe, la décision a été prise de différer le développement d'un analyseur transportable autour de la détection du TBP.

Les objectifs se sont ainsi reportés sur une application beaucoup plus générale, à savoir l'analyse *in situ* des composés organiques volatils (COV) dans l'air.

L'expérience acquise au cours de la thèse va néanmoins permettre de mieux appréhender les difficultés liées à la détection de composés peu volatils sur le terrain, par la technique analytique concernée. L'étude constitue une base importante pour répondre, à plus long terme, aux attentes du Commissariat à l'Energie Atomique.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE



Plus que toute autre atteinte à l'environnement, la pollution atmosphérique fait peur. Elle est rarement détectée par nos sens et elle est totalement subie, nul ne pouvant choisir l'air qu'il respire. Cet "ennemi invisible" est désormais une préoccupation croissante du grand public et le contrôle permanent de la qualité de l'air est devenu nécessaire.

Actuellement, les méthodes classiques d'analyse de l'air, développées depuis plusieurs dizaines d'années, présentent certains inconvénients : soit les instruments sont trop spécifiques et donc susceptibles de ne détecter qu'un seul type de pollution, soit la technique consiste dans un premier temps à piéger les polluants et retourner ensuite l'échantillon au laboratoire pour l'analyse. Bien que plus poussée, cette méthode est longue et moins sûre car indirecte.

Ainsi, un analyseur transportable, à la fois sensible, rapide et possédant un domaine d'investigation large, serait déterminant dans l'établissement d'un diagnostic.

Le présent mémoire a pour thème la mise au point d'une technique analytique inédite, offrant de nouvelles perspectives dans le domaine de l'analyse de l'air. L'analyseur développé résulte du couplage d'un préconcentrateur (μ -TD), d'un micro-chromatographe en phase gazeuse à détecteur catharomètre (μ -CG) et d'un spectromètre de masse (SM) (*cf.* Annexe 2).

La première étape d'enrichissement permet à l'analyseur de conduire l'analyse de produits volatils à l'état de traces. Le dénombrement des composés présents dans le mélange gazeux analysé est possible grâce à la technique de chromatographie séparative. Le détecteur catharomètre permet la quantification des espèces séparées, tout comme le spectromètre de masse qui offre en plus la possibilité d'identification des produits.

Le couplage μ -TD/ μ -CG/SM est un analyseur transportable destiné à devenir un appareil de terrain, c'est en effet sur site que l'intérêt pour cette technique est le plus grand. L'analyseur permet, en quelques minutes, de conduire l'analyse *in situ* d'une très large gamme de composés volatils présents dans l'air. Le résultat obtenu est à la fois qualitatif et quantitatif. Le couplage μ -TD/ μ -CG/SM offre ainsi la possibilité de réunir sur le terrain, les éléments qui concourent à l'établissement d'un diagnostic rapide et complet, sans nécessiter de transport d'échantillon.

Tous les domaines d'application pouvant nécessiter un résultat d'analyse immédiat, pour faciliter les décisions, sont concernés par cette technique analytique : hygiène et sécurité, contrôle de procédés, caractérisation des odeurs, émissions gazeuses, situations d'urgence, etc... L'analyseur est aussi capable d'analyser la qualité de l'air sur un site industriel, ainsi que dans les zones résidentielles environnantes.

Le fonctionnement en séquence automatisée de mesures, est également possible. Le couplage μ -TD/ μ -CG/SM permet ainsi de suivre l'évolution des concentrations des différents composés présents dans l'air analysé. L'analyseur permet de caractériser en continu l'émission des polluants relâchés par une usine (générateur de vapeur, incinérateur, craqueur, etc...) ou dans un site industriel à risques (centrale thermique, usine chimique et pétrochimique, etc...). Le couplage μ -TD/ μ -CG/SM permet également d'étudier l'influence des différents cycles de production d'une usine sur les rejets de polluants dans l'atmosphère.

Ce mémoire se décompose en trois parties :

La première partie est la synthèse bibliographique des techniques analytiques déjà utilisées pour la caractérisation *in situ* des COV. Le principe de mesure et les performances de chacune des méthodes sont présentés et discutés.

La seconde partie concerne le développement de l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM. Celui-ci débute par la réalisation d'une interface spécifique entre le détecteur catharomètre du micro-chromatographe et le spectromètre de masse. L'interface doit conserver l'intégrité de fonctionnement des deux détecteurs quelles que soient les conditions analytiques. L'automatisation de son utilisation est aussi nécessaire, dans la perspective d'une commercialisation de l'analyseur.

Il s'agit ensuite de valider la technique analytique et en particulier l'étape d'enrichissement introduite par le préconcentrateur, dans le but d'assurer un résultat quantitatif avec le couplage μ -TD/ μ -CG/SM.

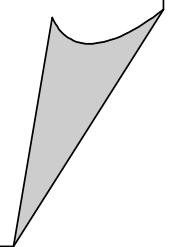
Afin de multiplier en laboratoire les analyses conduisant à la validation et à l'étalonnage de l'analyseur, il est indispensable de réaliser également un dispositif permettant de recréer une atmosphère polluée de manière contrôlée.

Dans **la troisième partie** du mémoire, l'exemple d'application du couplage sur site concerne la caractérisation dans le temps d'atmosphères de travail, dans les ateliers d'une usine chimique. L'étude permet de valider la technique analytique et d'apprécier les difficultés à surmonter en fonctionnement sur le terrain. Il s'agit en effet de traiter une matrice souvent complexe : un air d'atelier peut compter plusieurs dizaines de composés, les sources d'émission peuvent être d'intensité fluctuante dans le temps, avec des teneurs souvent inférieures à la ppm_v.

La comparaison avec la technique analytique dite hors site, par analyse des prélèvements au laboratoire, est également rapportée. Celle-ci permet d'illustrer les avantages et les inconvénients des deux méthodes et de percevoir les améliorations possibles de l'analyseur transportable μ -TD/ μ -CG/SM.

RAPPELS

BIBLIOGRAPHIQUES



I-1. Introduction

Les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle central dans la pollution atmosphérique photochimique, dont résulte l'ozone troposphérique [4]. Le suivi de ces produits dans l'air est devenu une nécessité, en raison de leur nocivité pour l'environnement mais également pour la santé [5], comme le précise l'Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale (AFSSE) [6] dans son rapport du 12 février 2004.

Les pouvoirs publics ont défini des normes allant dans le sens d'une diminution des émissions de COV dans l'atmosphère. Dans le cadre de leur application, les Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) demandent aux industriels de préciser la nature et le niveau des rejets émis au cours de leur activité.

La surveillance de l'air nécessite des instruments d'analyse performants, que ce soit lorsque la toxicité des polluants incriminés implique un diagnostic rapide et sûr, et lorsque l'exposition, même à bas niveau, peut mettre en danger la santé des personnes, sur les lieux de travail, au voisinage de sites industriels, décharges, etc...

La méthode classique de caractérisation des COV dans l'air consiste à effectuer un prélèvement sur le terrain, puis à le retourner ensuite au laboratoire pour l'analyse. Cette technique dite "hors site", présente l'inconvénient de nécessiter le transport de l'échantillon, augmentant ainsi les risques d'altération et surtout la durée de l'analyse. Or, de plus en plus souvent, il est nécessaire de prendre des décisions rapides basées sur des résultats fiables et représentatifs.

La recherche et l'industrie s'orientent désormais vers des systèmes plus légers et moins coûteux. La tendance actuelle consiste à essayer de réduire le temps d'analyse en simplifiant les procédés de prélèvement et en développant des dispositifs d'analyse *in situ*.

L'analyseur de terrain doit alors répondre à un certain nombre de critères parmi lesquels la rapidité d'analyse, la légèreté, le faible encombrement et la simplicité de mise en œuvre. Deux méthodes analytiques sont possibles : la méthode directe, sans séparation des composés et la méthode séparative. Il faut également distinguer les analyseurs transportables de ceux réellement portables, c'est à dire possédant leur propre source d'énergie et ne

nécessitant la présence que d'une seule personne. Les techniques employées et par conséquent les résultats obtenus sont très divers. La plupart des appareils proposent une large gamme de composés analysables.

Ce chapitre permet dans un premier temps de cerner les problèmes liés aux composés organiques volatils et à leur métrologie [7]. La liste non exhaustive des différentes techniques d'analyse *in situ* utilisées pour la caractérisation des COV dans l'air est ensuite présentée. Certaines de ces méthodes sont déjà commercialisées alors que d'autres sont encore en voie de développement.

I-2. Les composés organiques volatils

Il n'y a pas d'accord sur une définition exacte des composés organiques volatils. La plupart des définitions reposent sur les propriétés physico-chimiques de ces composés, celles généralement prises en compte étant la pression de vapeur saturante ou encore la température d'ébullition.

En 1989, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a ainsi défini les COV comme étant les composés organiques dont le point d'ébullition est compris entre 50 et 260°C [8]. La Directive Européenne 1999/13/CE considère, quant à elle, cette famille comme des produits chimiques organiques dont la pression de vapeur est au-dessus de 10 Pa à 20°C [9]. Il est également possible d'inclure ou de distinguer les composés organiques très volatils (COTV) et semi volatils (COSV).

Les divergences qui existent au niveau de la définition des COV ne permettent donc pas de dresser une liste exhaustive de ces produits. Cette famille rassemble un éventail très large de composés de natures diverses, *Rafson* [10] dresse l'inventaire d'un demi millier d'entre eux.

L'industrie chimique produit une grande variété de ces composés organiques volatils (solvants, composés organiques soufrés, monomères) à usage industriel ou domestique. En outre, de nombreux hydrocarbures partiellement imbrûlés sont émis par les pots d'échappement et, dans une moindre mesure, par les cheminées. De plus, certaines sources naturelles liées à la présence de pétrole ou de gaz dans le sous-sol, mais aussi de nombreuses variétés de plantes et surtout d'arbres (sources de terpènes), peuvent être recensées. Ces composés sont responsables d'une aggravation de la pollution photochimique.

En raison de la diversité des substances regroupées sous le terme de COV, aucune norme internationale ne précise les seuils de toxicité, cependant les taux d'émission, admissibles au niveau d'une installation donnée, sont réglementés.

En intérieur, les teneurs en composés organiques volatils ne sont bien souvent pas négligeables non plus. Depuis les années 60, l'utilisation de matériaux et de produits de consommation, aux émissions néfastes pour la santé, n'a cessé d'augmenter. D'innombrables sources de diffusion des COV parsèment désormais les locaux, si bien que la qualité de l'air intérieur occupe également l'attention des spécialistes [11].

Depuis le début de la chimie moderne, l'analyse des constituants de l'air a été une préoccupation constante des scientifiques. La recherche dans le domaine des composés atmosphériques se développa considérablement vers les années 40, stimulée par l'intensification des problèmes de pollution rencontrés dans les zones urbaines et industrielles. De ce fait, la métrologie environnementale s'est développée très rapidement. Cette discipline en pleine expansion doit aujourd'hui permettre aux organismes concernés d'apporter des solutions aux problèmes environnementaux et doit être une garantie pour évaluer la conformité avec la réglementation en vigueur.

La métrologie des composés organiques volatils se confronte à plusieurs difficultés, à commencer par les problèmes liés à la diversité des milieux étudiés. Ces problèmes résident essentiellement dans l'étendue des domaines de concentrations des composés (de la $\text{ppm}_V = 10^{-6} \text{ V/V}$ à la $\text{ppt}_V = 10^{-12} \text{ V/V}$) et la pluralité des familles chimiques rencontrées (oxygénés, soufrés, halogénés, etc...). Parmi les autres difficultés figurent la représentativité de l'échantillonnage, la diversité et les limites des techniques d'échantillonnage, de transfert d'échantillon et d'analyse. Le stockage des échantillons en cas de transport et la qualité des étalons sont également des paramètres très importants.

L'analyste en charge des mesures environnementales doit donc garder un œil très critique d'une part sur le milieu qu'il doit étudier et d'autre part sur chacune des étapes du protocole analytique qu'il doit adopter.

I-3. Les méthodes d'analyse *in situ*

I-3.1. Méthodes électroniques non séparatives

I-3.1.1. Détecteur à ionisation de flamme (DIF)

La majorité des composés organiques volatils, lorsqu'ils brûlent dans une flamme air-hydrogène, émettent un nombre d'ions quasi proportionnel à celui d'atomes de carbone brûlés. Le courant d'ionisation correspondant est alors mesuré au moyen d'un électromètre amplificateur.

Le détecteur n'est pas spécifique et répond à l'ensemble des composés organiques volatils présentant des liaisons carbone-hydrogène, on parle d'analyseur d'hydrocarbures totaux. Certains instruments offrent la possibilité de discrimination méthane/non méthane [12].

Le coefficient de réponse des produits organiques diffère selon les groupements fonctionnels des molécules. Il est possible d'analyser n'importe quel hydrocarbure avec des appareils étalonnés au moyen d'un mélange étalon air-méthane, mais le résultat est exprimé en "mg/m³ équivalent méthane". La réponse du détecteur à ionisation de flamme, relativement stable dans le temps, est à peu près équivalente pour les alcanes et pour les hydrocarbures aromatiques (0,1 mg/m³ pour l'analyseur N.I.R.A. Mercury 901). Par contre la sensibilité est plus faible pour les composés chlorés ou oxydés [8].

L'inconvénient avec ce type d'analyseur reste l'absence de séparation des différents composés dans le mélange analysé. Le résultat obtenu ne peut être que qualitatif et l'utilisation de la quantité d'hydrocarbures totaux comme indice de risque est peu rigoureuse [13; 14].

I-3.1.2. Détecteur à photo-ionisation (DPI)

Le principe est le même que pour l'ionisation de flamme DIF, à la différence près que l'ionisation se fait dans ce cas par un rayonnement ultraviolet avec des photons d'énergie voisine de 10 eV. Cette méthode n'est applicable qu'aux molécules ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 11 eV.

Les DPI n'ont pas une capacité sélective sur les composés détectés. Toutefois il est possible d'utiliser un filtre chimique spécifique pour la détection du benzène. Le facteur de réponse du gaz sélectionné est calculé à partir de la réponse de l'isobutylène ou de tout autre gaz étalon souhaité par l'utilisateur. La sensibilité est relativement faible pour les composés chlorés [15], mais peut atteindre 0,1 ppm_v pour certains produits (analyseur VX 500 de la société Industrial Scientific) [16]. La réponse est moins stable dans le temps que pour le détecteur DIF et un étalonnage régulier est nécessaire.

I-3.2. Méthodes spectroscopiques

Ces techniques d'analyse continue des gaz reposent sur leurs propriétés optiques. Les méthodes spectroscopiques utilisent l'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet (UV) et dans l'infrarouge (IR), en se basant sur la loi de Beer-Lambert qui exprime la relation entre l'intensité du rayonnement traversant le gaz à analyser et la concentration optique de celui-ci.

I-3.2.1. Absorption du rayonnement infrarouge

Les composés organiques volatils absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises, en raison de la mise en rotation des molécules autour de certains de leurs axes interatomiques, ou de vibrations intramoléculaires. Le domaine de travail est en général l'IR moyen (200 à 4000 cm⁻¹).

Cette technique n'est pas totalement spécifique, puisque les composés qui absorbent à la même longueur d'onde (ou au voisinage) que le composé à mesurer vont interférer : c'est le

cas en particulier de la vapeur d'eau, dont le spectre d'absorption est très large dans l'IR moyen. Différentes méthodes permettent de pallier ces inconvénients, en améliorant la spécificité, soit en interposant sur les faisceaux IR des filtres optiques interférentiels qui vont absorber totalement les longueurs d'onde pour lesquelles une interférence est redoutée, soit par correction électronique de l'interférence.

Les développements récents tendent à évoluer vers l'amélioration de la spécificité et la stabilité de réponse. D'autres types de spectromètres sont ainsi utilisés pour le contrôle continu des composés organiques volatils, tel que l'analyseur OPAG 22 de Bruker Daltonics® [17]. Ces appareils emploient la détection par infrarouge non dispersif (IRND) ou par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Cette dernière technique peut permettre, sans séparation, l'identification et la quantification individuelle des COV jusqu'à la ppb_v, avec une durée d'analyse de 360 secondes [18; 19; 20; 21].

I-3.2.2. Absorption dans l'ultraviolet

Sur le plan du principe et sur le plan de sa réalisation, la méthode est très voisine de l'absorption infrarouge. Sous l'action d'un faisceau UV certaines molécules subissent des vibrations et/ou des transitions électroniques qui conduisent à des spectres d'absorption UV. La technique permet tout comme l'absorption IR de mesurer les COV dans l'air, à ceci près que la vapeur d'eau n'interfère pas dans l'UV. La littérature [22] décrit l'association du détecteur UV à un système de préconcentration pour l'analyse des BTX (benzène, toluène et xylène) détectés aux environs de 10 ppb_v.

Une technique dérivée plus récente, dite de spectrométrie d'absorption optique différentielle (SAOD) [23; 24] utilise une lampe au xénon émettant sur un large spectre, dans l'ultraviolet. Un spectromètre mesure en continu l'absorption de la lumière par les polluants dans l'atmosphère, sur un parcours optique de plusieurs centaines de mètres. L'analyse spectrale permet de déterminer les concentrations, en temps réel, d'un certain nombre de polluants, tels que BTX, formaldéhyde et naphthalène, avec une limite de détection de quelques ppb_v sur 300 mètres.

Pour étudier correctement l'absorption des polluants à partir des spectres obtenus, la composante à large bande, propre à la diffusion, est éliminée en travaillant sur un spectre différentiel. Cette méthode implique des moyens de calcul importants et repose sur un étalonnage absolu de l'analyseur en laboratoire. Il importe donc de contrôler sur site l'absence totale de dérive du spectromètre que l'on devra régler par comparaison à un spectre de référence fourni par une lampe à vapeur de mercure. En outre, le résultat global obtenu ne permet pas d'identifier une localisation fine de la pollution et donc n'apporte aucune aide à la modélisation des dispersions de polluants.

I-3.2.3. Détection par spectroscopie photo-acoustique (SPA)

La plupart des composés organiques volatils absorbent également dans le proche IR (4000 à 12800 cm^{-1}), à une longueur d'onde de 3,4 μm . L'absorption de ces radiations entraîne une variation de pression dans la cuve contenant l'air pollué à analyser, qui peut être détectée par des microphones et convertie en signal [8; 25; 26]. La réponse est en général relativement stable dans le temps, mais l'inconvénient principal reste l'interférence causée par la vapeur d'eau.

Ces techniques spectroscopiques d'analyse des COV ne sont habituellement pas utilisées comme méthodes absolues, mais comme méthodes comparatives. Les problèmes d'interférence liés à la présence dans le milieu de composés absorbants réduisent leurs performances et des techniques d'analyse plus spécifiques sont privilégiées. Par ailleurs, l'appareillage de spectroscopie est sophistiqué et par conséquent fragile et coûteux.

I-3.3. Détection par spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse, grâce à sa grande flexibilité et sa rapidité, peut être adaptée à l'analyse continue des composés organiques volatils. Des efforts considérables ont été consentis ces dernières années dans la miniaturisation des spectromètres de masse destinés à l'analyse sur site, tout en conservant des performances proches des instruments de laboratoire.

Une grande variété d'analyseurs ont déjà été testés, parmi lesquels le secteur magnétique ou électrostatique [27; 28], le temps de vol [29], le quadripôle linéaire [30], le quadripôle trappe d'ion [31] et le spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique et à transformée de Fourier [32; 33]. Mais les performances des spectromètres de masse sur le terrain dépendent avant tout des conditions de vide obtenues à l'intérieur des instruments, ainsi que des méthodes d'échantillonnage et d'ionisation utilisées.

Les spectromètres de masse travaillant sous vide secondaire (10^{-3} Pascal), le premier problème qui se pose pour une bonne utilisation des appareillages est d'introduire l'échantillon de la pression atmosphérique jusqu'à la pression de l'analyseur, sans changement de sa composition. Une première méthode consiste à utiliser un tube capillaire en Teflon[®], silice fondue ou acier inoxydable de plusieurs dizaines de centimètres de longueur et de quelques dixièmes de millimètre de diamètre interne. L'air à analyser est directement aspiré par le capillaire et introduit dans la source du spectromètre de masse. Le tube est chauffé pour éviter la condensation des COV. L'opération peut également se faire en deux étapes, dans ce cas un vide primaire (100 Pascal) est d'abord obtenu en aval du capillaire à l'aide d'un pompage auxiliaire, un flux moléculaire de l'échantillon pénètre ensuite dans la source du spectromètre de masse [34].

Une seconde méthode est la spectrométrie de masse par introduction membranaire (SMIM) [35]. Les COV sont transportés de manière sélective au travers d'une membrane hydrophobe semi-perméable, concentrés puis introduits directement dans le spectromètre de masse (exemple : l'analyseur MS-200 de la société Horiba) [36]. Un standard interne ou externe est utilisé pour la quantification, la limite de détection pour les COV peut atteindre quelques ppt_v seulement [37].

Différents modes d'ionisation existent pour les spectromètres de masse, le plus classique étant l'impact électronique, dans lequel l'agent ionisant est un faisceau d'électrons à énergie cinétique constante. La réaction par transfert de proton (RTP) avec les ions H_3O^+ est une méthode d'ionisation chimique également utilisée pour la mesure en ligne des traces de polluants organiques dans l'air [38]. D'autres méthodes, plus spécifiques de certains composés, utilisent des impulsions laser dans l'ultraviolet [39; 40].

La spectrométrie de masse permet l'analyse de l'ensemble des composés organiques volatils présents dans l'air. Cette technique est caractérisée par une grande dynamique de mesure, de la ppb_v jusqu'à plusieurs % et la possibilité d'analyses en temps réel ou presque. Ces qualités intrinsèques font d'un spectromètre de masse un appareil polyvalent parfaitement adapté à l'analyse sur site.

I-3.4. Détection par spectrométrie de mobilité ionique (SMI)

Le spectromètre de mobilité ionique [41; 42; 43] appelé aussi chromatographe à plasma, offre une grande sélectivité et un mode de réponse rapide. Contrairement à la spectrométrie de masse, le SMI fonctionne à pression atmosphérique. L'air à analyser est aspiré au travers d'une membrane et isolé des polluants qui pénètrent seuls dans une chambre d'ionisation. Les composés organiques volatils sont ionisés par une source de tritium par exemple. Un microprocesseur permet ensuite d'identifier et de calculer la concentration des produits en fonction du temps de dérive de ceux-ci à l'intérieur d'un champ électrique. L'application principale du spectromètre de mobilité ionique est la détection d'agents chimiques immédiatement nocifs pour les populations exposées, dont la sauvegarde dépend alors de la rapidité d'identification des produits incriminés. Le SABRE 2000 de Smiths Detection [44] ou encore le RAID-M de Bruker Daltonics® [45], sont deux SMI portables, capables de détecter et identifier très rapidement une quarantaine de composés nocifs. La technologie de ces spectromètres de mobilité ionique offre une sensibilité pouvant atteindre la ppb_v.

I-3.5. Les méthodes d'analyse *in situ* en développement

I-3.5.1. Les nez électroniques

Avec pour objectif le développement de capteurs miniaturisés de traces de polluants organiques dans l'air, certains travaux de recherche s'inspirent du système olfactif humain

pour réaliser des microsystèmes qualifiés un peu abusivement de nez électroniques. Les concepteurs de systèmes de perception des COV cherchent à s'inspirer du nez humain, mais sans vouloir, ni pouvoir, le reproduire exactement. Cependant le principe d'un certain nombre de petits récepteurs très proches dans leur structure du système olfactif et dont les informations non spécifiques seront interprétées par un système intelligent et capable d'apprendre tel le cerveau, est particulièrement séduisant et fait l'objet de nombreuses études.

Deux grandes familles de capteurs permettent d'identifier et de quantifier certaines espèces organiques gazeuses. Une première famille est basée sur la réaction chimique du composé organique volatil avec la surface du capteur, dont il résulte une nouvelle espèce chimique. Soit cette espèce chimique est intégrée dans une chaîne ionique et entraîne une variation de potentiel proportionnelle à la quantité de gaz ayant réagi, soit la réaction chimique est exo- ou endothermique et la mesure de la quantité de chaleur mise en jeu est significative de la quantité de gaz ayant réagi.

Une seconde famille fait appel à l'adsorption physico-chimique sur la surface du capteur. De cette adsorption résulte la modification d'une grandeur physique aisément mesurée. Cette grandeur peut être la résistivité du matériau ou la variation de masse de l'élément sensible.

Il existe une très grande variété des éléments sensibles et des transducteurs utilisés dans les nez électroniques. Parmi cette diversité figurent trois types de capteurs déjà commercialisés, susceptibles d'identifier les polluants organiques majeurs.

I-3.5.1.1. Les capteurs de type transistor à effet de champ

Le principe consiste à intégrer sur la grille d'un transistor à effet de champ une membrane sensible aux produits à détecter. Lors de l'absorption d'un gaz accepteur ou donneur d'électrons, il va se produire une modification du potentiel de surface et donc de la conductance. De nombreux capteurs ont été développés sur ce principe, différant essentiellement par le choix du matériau sélectif constituant la grille du transistor. En utilisant, par exemple, une grille de palladium on peut réaliser des dispositifs sensibles à un éventail de gaz contenant de l'hydrogène dans leur molécule, tels que les COV. La structure

de type métal-isolant-semiconducteur est désormais la plus répandue puisqu'elle a conduit en particulier aux transistors dits MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) [46; 47].

I-3.5.1.2. Les capteurs à onde de surface

Les microsystèmes à onde de surface dits SAW (surface acoustic wave) [48] ont aussi été envisagés pour la réalisation de capteurs d'espèces chimiques gazeuses. Le principe repose sur la perturbation apportée dans la transmission d'une onde de surface entre un émetteur et un récepteur, par la membrane adsorbante (oxyde métallique ou polymère) située entre les deux. En choisissant avec soin le type de membrane on peut imaginer la réalisation de toute une famille de capteurs. La sensibilité obtenue avec ce type de dispositif oscille actuellement entre 1 et 10 ppm_v [49].

I-3.5.1.3. Résistances à oxydes métalliques sur support céramique

Cette technologie, imaginée par Naoyoshi Taguchi, est la plus répandue puisque commercialisée dès 1968 par la compagnie japonaise Figaro Inc. Une couche poreuse d'un oxyde semiconducteur, déposée sur un substrat neutre (céramique), voit ses propriétés conductrices affectées sensiblement en présence d'une faible concentration de gaz oxydant ou réducteur. Les gaz oxydants génèrent des états de surface accepteurs dans le semiconducteur et les gaz réducteurs provoquent au contraire des états donneurs. Il s'agit d'exacerber les phénomènes de surface qui dans les composants électroniques classiques sont considérés comme parasites et indésirables [50; 51].

I-3.5.2. Les biocapteurs

Afin de mettre en place des méthodes de contrôle en continu des polluants, l'accent est mis sur le développement des biocapteurs. Un biocapteur est défini comme un instrument

miniaturisé qui comprend un capteur biologique immobilisé et un traducteur de signal. Le traducteur de signal peut être de nature optique, électrochimique ou acoustique. Il existe trois sortes de biocapteurs :

- Les immunocapteurs : le capteur biologique est un anticorps. Un immunocapteur permet le suivi en continu d'un seul polluant voire d'une famille de polluants.
- Les capteurs à enzymes : le capteur biologique est une enzyme. Contrairement aux immunocapteurs, les capteurs à enzymes sont des instruments d'alerte de pollution car ils répondent à une gamme relativement large de composés [52].
- Les capteurs à cellule ou organites : le capteur biologique est un microorganisme ou un organite.

Parmi les inconvénients de ces techniques, il faut citer leur coût relativement élevé. Par ailleurs, les tests actuellement commercialisés ne couvrent pas l'ensemble des polluants recherchés.

I-3.5.3. Les capteurs chimiques à fibres optiques

Les méthodes basées sur la spectroscopie de fluorescence ou phosphorescence constituent une approche très prometteuse pour concevoir des appareils de mesure de terrain. Ces méthodes utilisent la propriété de certaines molécules d'émettre une photoluminescence lorsqu'elles sont éclairées par une source lumineuse de longueur d'onde donnée [52]. Ces méthodes s'appliquent aux polluants fluorescents tels que les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) et certains phénols. La source excitatrice est généralement un laser à azote ou une lampe au mercure. La transmission des faisceaux lumineux d'excitation et d'émission est possible via la technologie des fibres optiques. Par exemple, l'intensité émise entre 400 et 460 nm est proportionnelle à la concentration des composés de la famille des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques).

I-3.6. La méthode séparative

En dépit des développements permanents apportés aux différentes techniques d'analyse précitées, visant l'amélioration de leur sélectivité par rapport aux COV, la chromatographie en phase gazeuse reste le meilleur compromis en terme de coût et d'efficacité, pour la surveillance des composés organiques volatils.

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation non destructive qui repose sur la distribution des molécules d'échantillon entre une phase mobile gaz et une phase stationnaire à l'intérieur d'une colonne capillaire. Cette méthode ne s'adresse pas seulement aux molécules à l'état de gaz, mais à tout composé susceptible d'être volatilisé, sans décomposition, par élévation de la température d'analyse. Les produits séparés sont élués avec la phase mobile, généralement le gaz vecteur hélium, jusqu'au détecteur qui va produire un signal proportionnel à la quantité de soluté.

Cette technique permet la caractérisation du plus grand nombre de COV en une seule analyse. La séparation de tous les composés organiques atmosphériques ne peut toutefois pas être effectuée sur une seule colonne chromatographique, aussi performante soit-elle. Le choix des colonnes dépend alors du contexte de l'étude.

Les chromatographes en phase gazeuse issus des laboratoires ont été rendus compacts et ont été simplifiés dans leur fonctionnement par les constructeurs. La conséquence de cette simplification est une plus grande incertitude sur les mesures de terrain en comparaison avec celles obtenues avec les méthodes de référence au laboratoire. La caractéristique principale des chromatographes de terrain est la possibilité de conduire, sur site, des analyses régulières sur une durée de plusieurs jours, sans nécessiter aucune intervention.

Le choix des détecteurs de chromatographie est vaste, mais en pratique seuls quelques-uns d'entre eux sont utilisés pour les appareils de terrain, à commencer par ceux déjà employés pour les mesures directes. Ainsi, le détecteur à ionisation de flamme (DIF) [53; 54; 55] convient pour la détection d'une large gamme de composés organiques (quasi universel) et le détecteur à photo-ionisation (DPI) [53; 56; 57; 58], quant à lui, est sensible au degré d'insaturation des molécules (alcènes, aromatiques, aldéhydes, cétones).

Des développements récents ont également conduit aux couplages de la chromatographie en phase gazeuse (CG) avec le détecteur à onde de surface (SAW) [59; 60] et le spectromètre de mobilité ionique (SMI) [61; 62]. Une version commerciale du couplage CG/SMI, l'analyseur EVM II de FemtoScan [63], offre une sensibilité de l'ordre de la ppb_v.

Il existe des détecteurs exclusivement dédiés au couplage avec la technique de séparation, c'est le cas du détecteur à capture d'électrons (DCE) [53] recommandé pour les composés ayant une forte affinité électronique, comme les polluants halogénés.

Le catharomètre est un détecteur universel dont le principe repose sur la conductibilité thermique des gaz. Les derniers développements utilisent la technologie de l'usinage du silicium [64] issue de l'industrie des semi-conducteurs. Le détecteur équipant le **micro-chromatographe** [56; 65] profite d'ailleurs directement de ces innovations.

Actuellement, le couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse [53] constitue la méthode analytique la plus perspicace. Le détecteur donne une réponse spécifique pour chaque composé séparé, permettant de l'identifier. Cette méthode, de par ses performances, est devenue un outil de choix pour la caractérisation des composés organiques atmosphériques.

Différents modèles de spectromètre de masse ont déjà été couplés à la chromatographie en phase gazeuse, pour le développement d'un analyseur de terrain. C'est le cas du quadripôle linéaire [54] pour les systèmes VIKING 573; MM1 et EM 640 de Bruker Daltonics® [66; 67; 68; 69; 70; 71], du quadripôle trappe d'ion [69], du temps de vol [72] et du secteur magnétique [73]. L'appareil portable le plus abouti est probablement le CG/SM HAPSITE, commercialisé par la société Inficon [74; 75]. La limite de détection obtenue avec ce dernier analyseur atteint la centaine de ppb_v pour une durée d'analyse supérieure à dix minutes.

I-3.7. L'enrichissement

L'analyse directe des composés organiques volatils n'est envisageable que lorsque les concentrations sont au dessus des limites de détection des systèmes analytiques. Si les analyseurs temps réel ou quasi temps réel précités offrent une haute résolution des mesures en fonction du temps, leur sensibilité fait souvent défaut dès qu'il s'agit de détecter des traces de

produits à des concentrations inférieures à la ppm_v. Il est alors nécessaire de passer par une pré-étape d'enrichissement, qui va certes augmenter la durée entre deux mesures, mais surtout améliorer la sensibilité d'un facteur 100 à 1000 voire davantage, suivant le volume d'air échantillonné, généralement compris entre 1 et 10 litres.

La concentration des COV s'effectue principalement par adsorption sur support solide, en ce qui concerne l'analyse sur site. La préconcentration peut se dérouler en une ou deux étapes, c'est à dire sans [53; 61; 59; 76] ou avec [54; 77] refocalisation. Le facteur de concentration recherché est obtenu par aspiration du volume d'air à analyser au moyen d'une pompe, au travers d'une cartouche en verre ou en acier remplie d'adsorbant et éventuellement refroidie. Le piégeage des molécules sur le support solide met alors en jeu des phénomènes d'adsorption (physisorption, chimisorption) similaires à ceux se produisant en chromatographie.

La restitution des composés adsorbés pour l'analyse se fait par extraction thermique. Dans le cas de la refocalisation avant injection, les produits désorbés sont à nouveau piégés à froid dans un tube capillaire en silice fondue désactivée ou sur une faible quantité de matériau adsorbant. L'objectif de cette seconde étape est d'injecter avec un faible volume la totalité des composés préalablement accumulés, afin d'améliorer la résolution chromatographique.

Les performances du système, à savoir l'efficacité d'adsorption et de désorption, dépendent de :

- la nature et les propriétés physico-chimiques des composés étudiés : polarité, polarisabilité, volatilité, fonctionnalité, point d'ébullition,
- la nature et les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : polarité, fonctionnalité, porosité, surface spécifique, granulométrie, inertie chimique,
- la température et l'humidité relative du milieu,
- les conditions de prélèvement (débit et durée, concentrations des composés).

Trois types d'adsorbants compatibles avec la thermodésorption sont utilisés pour le prélèvement des composés organiques :

Les supports à base de charbon actif et les adsorbants carbonés

Parmi les adsorbants carbonés, figurent les noirs de carbone graphité (Carbotrap™, Carbopack™), adsorbants non poreux qui conviennent pour le prélèvement d'une large gamme de COV (de C₂ à C₁₄) et en particulier les composés polaires. Les tamis moléculaires (Carbosieve™, Carboxen™, Carbosphere™, Ambersorb™) sont essentiellement utilisés pour collecter les composés de petite taille.

Les adsorbants inorganiques

Ces adsorbants sont intéressants pour le piégeage de différentes classes chimiques de composés et en particulier pour les composés polaires. Toutefois, ils ont tendance à bien retenir l'eau qui peut modifier les capacités adsorbantes du support. Aussi ces matériaux sont rarement employés pour le prélèvement des composés organiques volatils. Le Thermotrap TA™, hydrophobe et thermiquement stable jusqu'à 500°C, est le seul adsorbant inorganique réellement utilisé.

Les polymères organiques

Depuis les années 1970, plusieurs polymères ont été synthétisés comme support de prélèvement. Ces polymères, moins stables thermiquement que les adsorbants carbonés sont les suivants : Chromosorb™ série 100, HayeSep™, Porapack™, Tenax GR™, Tenax TA™ (anciennement Tenax GC™). Ces supports moins polaires que les adsorbants inorganiques, sont destinés au piégeage d'une large gamme de composés à l'exception des produits très volatils (éthane, éthène, chlorure de vinyle), et de certaines substances polaires à faible poids moléculaire (alcools, cétones, aldéhydes).

Un polymère adsorbant, compatible avec la thermodésorption, est également utilisé pour le prélèvement des COV, il s'agit du polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce matériau apolaire, particulièrement hydrophobe, permet de piéger aussi bien les composés organiques volatils que semi-volatils. Dans ce cas précis, l'affinité entre le support et les produits fixés fait intervenir des phénomènes d'absorption.

Le polymère est principalement employé avec la technique de micro-extraction sur phase solide (MEPS) [78]. Mais le PDMS est aussi utilisé sous la forme de particules, pour le remplissage d'un tube de prélèvement en verre [79; 80; 81].

Compte tenu du nombre de composés organiques volatils dans l'atmosphère et de la diversité de leur nature et de leur structure, aucun adsorbant ou absorbant ne peut raisonnablement piéger l'ensemble des polluants organiques. Le Tenax TA™ [82; 83] et le PDMS permettent cependant de couvrir la plus large gamme de composés à partir de C₆, comme le montre la figure 1.1. ci-dessous.

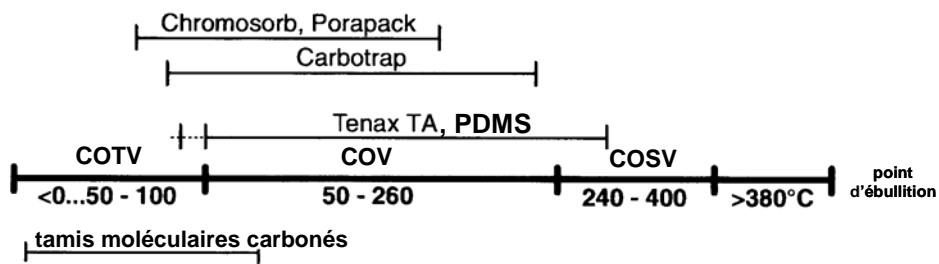


Figure 1.1. : classement des COV selon leur point d'ébullition et adsorbants appropriés

I-4. Conclusion

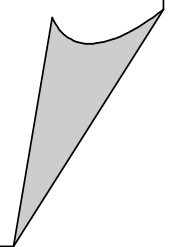
La détermination des concentrations de COV dans l'air reste encore aujourd'hui très difficile. Les scientifiques en charge de la métrologie devront garder sans cesse un œil critique sur toutes les étapes nécessaires à la détermination de ces concentrations atmosphériques car il n'existe pas de méthode universelle infaillible. Les choses sont cependant en constante amélioration avec l'évolution de la technologie et le développement des méthodes d'analyse *in situ*.

Les techniques d'analyse sur site, capables de donner directement un résultat analytique sur le terrain, présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes classiques d'analyse en laboratoire. Les méthodes *in situ* permettent de multiplier le nombre d'analyses conduites et donc d'obtenir des données statistiques fiables pour évaluer le degré de pollution dans l'air, sur un site donné. Une de leurs caractéristiques est de fournir des réponses rapides, ce qui les rend particulièrement adaptées pour sélectionner les échantillons que l'on soumettra au laboratoire pour des analyses complètes. Seules les mesures en ligne, sur site, permettent la mise en évidence des pics d'émission de polluants en fonction du temps.

Avec une large gamme d'applications et la possibilité désormais d'obtenir des résultats aussi bons voir meilleurs que ceux obtenus en laboratoire, les analyseurs transportables ont certainement un avenir prometteur en milieu environnemental.

Les techniques d'analyse sur site présentent néanmoins quelques inconvénients et notamment la nécessité de valider les résultats en les comparant à ceux obtenus en laboratoire avec les méthodes de référence. La reconnaissance des avantages de l'analyse *in situ*, sous la forme de méthodes normalisées par exemple, rencontre encore certaines réticences. Cette situation change cependant peu à peu, grâce notamment à des organismes de régulation tels que l'agence américaine EPA [74].

INSTRUMENTATION



II-1. Couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse

II-1.1. Introduction

Le micro-chromatographe est un analyseur de gaz rapide et performant. Cet appareil conduit la séparation des différents constituants d'un mélange gazeux en moins de trois minutes par la technique de chromatographie en phase gazeuse. Le détecteur est un micro-catharomètre, non destructif, ce qui invite à le coupler à un spectromètre de masse quadripolaire qui ajoute la possibilité d'identification de chaque composé séparé. Ainsi, ce couplage associe deux détecteurs reposant sur des principes analytiques complètement différents et fonctionnant à partir d'une même prise d'échantillon [84; 85].

Ce couplage est inédit, la littérature ne mentionne en effet que des couplages dits directs entre un micro-chromatographe et un spectromètre de masse. Dans ce cas, le détecteur micro-catharomètre est supprimé et la colonne chromatographique pénètre directement dans la source du spectromètre. Les détecteurs alors utilisés sont un spectromètre de masse à mobilité ionique [86], un quadripôle miniaturisé ou une trappe ionique [87].

Au mois d'avril 2004, la société Varian a annoncé la commercialisation d'un couplage micro-chromatographe/ μ -DMD (détecteur à mobilité différentielle) [88]. Le μ -DMD est un détecteur spécifique, principalement des composés soufrés, dont la limite de détection annoncée est de 100 ppbv. Le détecteur à mobilité différentielle est monté en série avec le micro-catharomètre, mais les informations concernant l'interface entre les deux détecteurs ne sont pas encore disponibles.

Le développement d'une interface spécifique entre le micro-catharomètre et la source du spectromètre de masse est nécessaire pour plusieurs raisons :

- assurer un fonctionnement du micro-catharomètre à pression atmosphérique, quelles que soient les conditions d'analyse. Ce fonctionnement est le gage de la sensibilité

optimale du détecteur et de la linéarité de la réponse en fonction de la concentration des espèces.

- prélever l'intégralité du flux quittant le premier détecteur pour obtenir un rendement maximal, conserver la séparation des espèces [89] et les transférer dans la source du spectromètre de masse, sous vide secondaire.
- maintenir un vide suffisant dans le spectromètre de masse pour obtenir une sensibilité optimale du second détecteur.

Ce chapitre donne tout d'abord une description des deux analyseurs mis en jeu dans ce couplage : le micro-chromatographe et le spectromètre de masse. Ensuite les spécifications de l'interface développée sont établies et présentées. Les essais conduits dans le but d'automatiser l'étape d'optimisation du fonctionnement du couplage, en vue d'une éventuelle commercialisation, sont exposés dans une troisième partie. Pour finir, un exemple d'optimisation de l'interface est décrit.

II-1.2. Appareillage

II-1.2.1. Le micro-chromatographe

Le cœur du micro-chromatographe est le module analytique (cf. Figures 2.1., 2.2., Annexe 3), constitué d'un injecteur automatique (1), d'une colonne chromatographique et de référence (2), équipées d'un dispositif de chauffage, du détecteur à conductibilité thermique (DCT) appelé aussi micro-catharomètre (3) [90; 91; 92; 93].

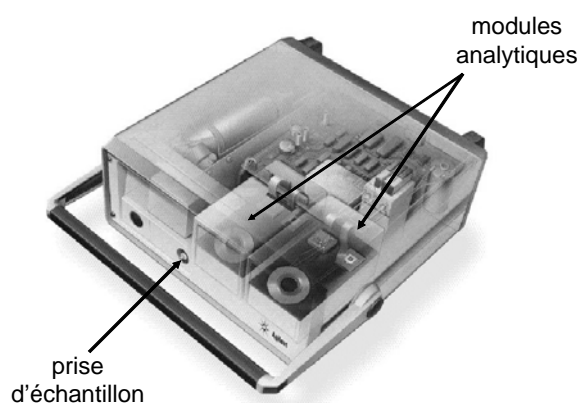


Figure 2.1. : schéma d'un micro-chromatographe modèle P200 Agilent

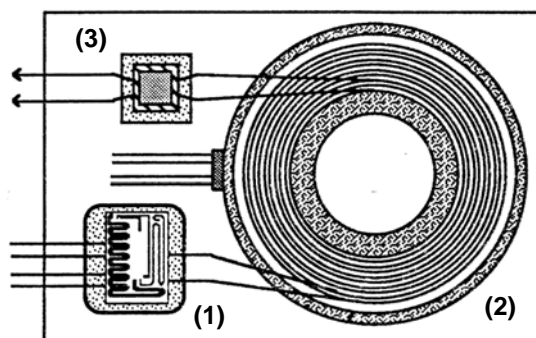


Figure 2.2. : schéma du module analytique

Le micro-chromatographe est équipé de un à quatre modules analytiques, chacun de ces modules étant à lui seul un chromatographe en phase gazeuse, possédant son détecteur et pouvant opérer avec son propre gaz vecteur. Il est possible d'ajuster la température et la

pression en tête de colonne chromatographique. Les analyses sont conduites à **température constante**, sans la possibilité de pratiquer un gradient.

Une ou plusieurs pompes à membrane assurent la prise d'échantillon commune à tous les modules, à condition que la pression soit au minimum voisine de 70 kPa et jusqu'à 200 kPa, avec un débit d'environ 4 mL.min⁻¹. Le mélange gazeux traverse chaque boucle d'échantillonnage avant que l'injecteur automatique, propre à chaque module, n'introduise des volumes programmables compris entre 1 et 10 µL de gaz.

Le détecteur universel micro-catharomètre discrimine les gaz à partir de leur conductibilité thermique. Le principe consiste à comparer la conductibilité thermique du gaz vecteur pur, dans la colonne de référence, à celle des mélanges soluté - gaz vecteur qui quittent la colonne analytique à un instant "t" donné. Le détecteur utilise pour cela un pont de Wheatstone. Le micro-catharomètre permet d'obtenir un chromatogramme pour chaque analyse.

Les caractéristiques majeures du détecteur sont une grande dynamique de linéarité (10⁶) du signal en fonction de la concentration et sa sensibilité associée à un temps de réponse de seulement 10 millisecondes : la plupart des composés sont détectés à partir de quelques dizaines de ppm_v. Des essais de répétabilité de la mesure ont permis de mettre en évidence un coefficient de variation de seulement 0,4 % pour le micro-catharomètre.

Injecteur et détecteur utilisent la technologie du micro-usinage du silicium [64] issue de la fabrication des semiconducteurs. Associés aux colonnes capillaires, l'ensemble permet des temps d'analyse très courts, de 30 à 160 secondes, soit 10 à 50 fois plus rapide que la chromatographie classique. Profitant de cette rapidité d'analyse, le micro-chromatographe permet le fonctionnement en séquence automatisée de mesures, toutes les 160 secondes.

Les performances du micro-chromatographe dépendent d'un certain nombre de paramètres, à commencer par le débit de gaz vecteur et les dimensions de la colonne chromatographique.

La hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) caractérise l'efficacité de séparation, dont la qualité dépend du débit de gaz circulant dans la colonne chromatographique, selon l'équation de Van Deemter [94]. Des régulateurs de pression en tête

de colonne permettent généralement de contrôler la vitesse de passage de la phase mobile. La figure 2.3. donne l'allure générale de la courbe de Van Deemter.

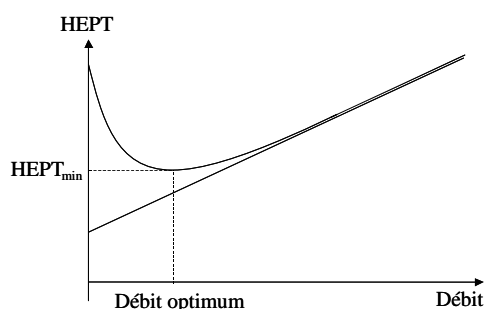


Figure 2.3. : courbe de Van Deemter

Il y a toujours un minimum pour l'HEPT, correspondant à une efficacité maximale pour un débit optimal. La conséquence évidente de cette variation de l'efficacité de séparation en fonction du débit de gaz vecteur est qu'il est intéressant, pour chaque colonne, de tracer la courbe de Van Deemter : il est alors possible de déduire le débit optimal autour duquel se placer.

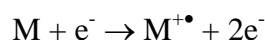
Afin de réduire les temps d'analyse en micro-chromatographie, la recherche d'une vitesse optimale du gaz vecteur conduit au développement de colonnes de faible diamètre intérieur (0,10 à 0,15 mm), et autant qu'il est possible, de longueur réduite à quelques mètres (< 15 m). A contrario, les colonnes longues (30 à 60 m), de gros diamètre (0,25 à 0,32 mm), nécessitent un temps d'analyse souvent beaucoup plus long pour une qualité de séparation équivalente [95; 96].

II-1.2.2. Le spectromètre de masse quadripolaire

Le spectromètre utilisé se compose d'une source à impact électronique, d'un analyseur quadripolaire, d'un détecteur multiplicateur d'électrons et du système de pompage classique, pompe à diffusion d'huile associée à une pompe à palettes, pour maintenir un vide secondaire dans l'appareil (environ 10^{-3} Pascal).

Le spectromètre de masse peut être considéré, dans le cas du couplage avec le micro-chromatographe, comme un détecteur dont le but est d'analyser en continu la composition de l'éluat quittant le micro-catharomètre. Le spectromètre enregistre des spectres de masse à une cadence prédéterminée. Chaque spectre présente une série de pics de masse dont la somme des intensités correspond au courant ionique total (CIT). La représentation du CIT en fonction du temps fournit un second chromatogramme, tout à fait comparable à celui obtenu avec le micro-catharomètre.

L'ionisation par bombardement électronique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons produit par un filament en tungstène et les molécules M de l'échantillon vaporisé. Lorsque l'énergie cinétique des électrons est suffisante (environ 70 eV), les ions formés résultent de la réaction :



Si l'énergie fournie par les électrons à l'ion moléculaire $M^{+\bullet}$ est suffisante, la molécule peut se dissocier pour former des ions fragments.

Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles, idéalement de section hyperbolique, entre lesquelles on applique un courant continu et un courant alternatif. Selon les valeurs du rapport masse/charge (m/z) et des courants appliqués, certains ions peuvent avoir une trajectoire oscillante leur permettant de progresser entre les barres du filtre, les autres sont éjectés.

La résolution d'un tel analyseur, définie par la valeur du rapport $m/\Delta m$ mesurable entre deux pics de masse m et $m+\Delta m$, est unitaire. En revanche, le filtre de masse quadripolaire permet une grande vitesse de balayage du rapport m/z , propriété recherchée en couplage avec un chromatographe.

Le faisceau d'ions ayant traversé l'analyseur de masse, est récupéré par un multiplicateur d'électrons. Ce détecteur est constitué d'une dynode de conversion vers laquelle les ions positifs sont accélérés. Les électrons secondaires émis par la dynode sont ensuite démultipliés avant d'être détectés.

Chaque spectre enregistré par le spectromètre de masse peut être automatiquement comparé avec ceux d'une spectrothèque, pour obtenir l'identification des composés élués.

II-1.3. Spécifications de l'interface

II-1.3.1. Choix de l'interface

Le problème du couplage se pose différemment selon le dispositif chromatographique utilisé et la capacité de pompage du spectromètre. La génération précédente des catharomètres classiques, de volume interne relativement important, imposait l'utilisation de colonnes remplies, de gros diamètre (plusieurs millimètres) et de débit de gaz vecteur élevé (quelques dizaines de mL.min⁻¹). Le couplage avec un spectromètre de masse exigeait alors un séparateur de flux entraînant une division et un pompage différentiel dont la maîtrise était toujours très délicate [97]. Le micro-catharomètre, associé aux colonnes capillaires de faible débit (0,5 à 1,5 mL.min⁻¹), est désormais parfaitement compatible avec les capacités de pompage d'un spectromètre de masse moderne. Le couplage direct, sans division, est donc possible, à condition toutefois de s'assurer qu'une perte de charge permanente d'environ 100 kPa soit entretenue entre le micro-catharomètre et la source du spectromètre de masse : c'est la fonction assurée par un tube capillaire spécialement dimensionné.

En supposant cette condition satisfaite, il est techniquement possible d'effectuer le raccordement au micro-catharomètre de deux manières : par un **couplage étanche**, ou un **couplage ouvert**.

Le couplage étanche assure un transfert intégral de l'éluat quittant le premier détecteur, mais présente le risque de perturber le fonctionnement du micro-catharomètre, à la merci d'une variation des capacités de pompage du spectromètre ou du changement de la température d'analyse. Les résultats de l'expérimentation d'une interface de ce type sont présentés dans la suite du mémoire.

Le raccordement ouvert possède quant à lui l'avantage de conserver les conditions de fonctionnement optimal des deux détecteurs et les temps de rétention sont identiques à ceux

obtenus en chromatographie classique [98]. Avec ce montage, la perte de charge de la ligne de transfert est imposée et correspond à la pression atmosphérique. Le diamètre et la longueur du capillaire sont choisis de telle façon qu'un débit de gaz vecteur, inférieur au maximum tolérable par le spectromètre, traverse la ligne de transfert, et ce débit est aussi proche que possible du débit quittant le premier détecteur [99]. Les auteurs préconisent un apport d'hélium complémentaire pour pallier à une baisse de débit et protéger le spectromètre de masse d'une entrée d'air. Cette solution présente l'avantage de préserver à la fois le spectromètre de masse et le catharomètre, mais elle induit une dilution du soluté qui peut être préjudiciable dans les cas où la recherche de traces est l'objectif visé (*cf.* Figure 2.4.).

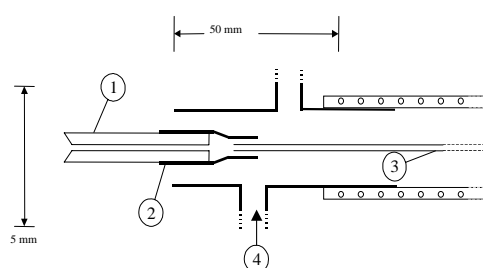


Figure 2.4. : schéma du couplage ouvert. (1) colonne; (2) rétrécissement; (3) capillaire; (4) flux d'hélium

La suite du mémoire décrit l'étude et le développement d'une nouvelle approche du couplage ouvert, conservant le flux dans son intégralité. L'une des extrémités d'un tube capillaire en silice fondue désactivée [98] est raccordée de façon étanche à la source du spectromètre, l'autre étant approchée au plus près de la sortie du micro-catharomètre, mais avec une liaison ouverte sur l'atmosphère (*cf.* Annexe 4).

Deux situations peuvent alors se présenter avec ce type d'interface, lesquelles correspondent à un défaut d'optimisation et à une baisse de la sensibilité du second détecteur. Soit le débit prélevé par le spectromètre de masse est inférieur à celui quittant la colonne chromatographique, il en résulte une perte de produit (*cf.* Annexe 5). Soit le débit prélevé est supérieur et dans ce cas le flux quittant la colonne est complété par l'air circulant autour de la liaison ouverte avec le micro-catharomètre (*cf.* Annexe 6). La configuration idéale est celle correspondant à un débit prélevé exactement égal à celui en sortie du premier détecteur.

II-1.3.2. Optimisation des dimensions : l'équation de Poiseuille

Le rôle de l'interface est de créer la perte de charge nécessaire entre la pression atmosphérique et le vide secondaire dans le détecteur de masse, tout en conservant la séparation des espèces déjà détectées par le micro-catharomètre. La longueur et le diamètre du capillaire sont déterminés de telle façon que le débit qui circule à l'intérieur du tube, fixé par la perte de charge, se rapproche au maximum du débit en sortie de colonne du micro-chromatographe.

La relation de Poiseuille permet de calculer le débit gazeux circulant en régime visqueux à l'intérieur d'un tube capillaire de dimensions connues [100] :

$$Q = \frac{\pi r^4 P dP}{8 \eta L} \quad [\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}]$$

ou encore, en dérivant et en introduisant le facteur température :

$$Q = \left(\frac{60 \pi r^4}{16 \eta L} \right) \left(\frac{P_i^2 - P_o^2}{P_o} \right) \left(\frac{P_o}{P_{réf}} \right) \left(\frac{T_{réf}}{T} \right) \quad (1)$$

Q : débit circulant à l'intérieur du tube [$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$]

r : rayon du tube [cm]

L : longueur du tube [cm]

η : viscosité du gaz à la température T [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

P_i : pression à l'entrée du tube [Pa]

P_o : pression en sortie du tube [Pa]

$P_{réf}$: pression de référence ($1,01\cdot 10^5$ Pa)

T : température [K]

$T_{réf}$: température de référence (300 K)

Cette expression confirme que le débit est d'autant plus faible que la longueur du capillaire est importante et son diamètre petit. Cependant, les conditions de vide en sortie du

tube supposent que le flux qui circule dans l'interface est visqueux à l'entrée et devient progressivement moléculaire [97; 101]. Le régime d'écoulement est par conséquent fondamentalement différent de celui considéré initialement par Poiseuille. Cela se traduit par l'introduction dans la formule de la viscosité effective du gaz vecteur η/F [102; 103]. De l'équation (1) modifiée ressort l'expression de la longueur du capillaire en fonction du débit à considérer dans le tube :

$$L = \left(\frac{60 \pi r^4}{16 \frac{\eta}{F} Q} \right) \left(\frac{P_i^2 - P_o^2}{P_o} \right) \left(\frac{P_o}{P_{réf}} \right) \left(\frac{T_{réf}}{T} \right) \quad (2)$$

où le facteur de correction F s'exprime de la façon suivante :

$$F = \left[1 + 4 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{f} - 1 \right) \left(\frac{200\eta}{r(P_i - P_o)} \right) \left(\frac{M}{R_G T} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (3)$$

f : fraction des molécules en collision avec les parois du tube, réfléchies de manière diffuse [104; 105]

M : masse molaire du gaz [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R_G : constante des gaz parfaits [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

La formule (2) permet ainsi théoriquement de calculer la longueur minimum nécessaire de l'interface, en fonction de la température, pour un diamètre de tube et un débit en sortie de colonne chromatographique donnés (*cf.* Annexe 7).

II-1.3.3. Optimisation du débit prélevé par le spectromètre de masse par ajustement de la température d'interface

Selon la théorie cinétique, la viscosité est une propriété de transport des gaz, au même titre que la conductibilité thermique et le coefficient de diffusion de masse. Ces trois propriétés sont liées au mouvement d'agitation des molécules. Les coefficients de transport

des gaz s'expriment en fonction d'intégrales traduisant la dynamique de la collision des molécules. Or ces intégrales de collision sont fonction de la température, de telle sorte que la vitesse de transport d'un gaz dans un capillaire diminue lorsque la température et donc la viscosité du gaz augmentent [106]. L'équation de Poiseuille (1) confirme cette théorie.

Ainsi, pour une pression en tête donnée et constante, le débit en sortie de colonne du micro-chromatographe est d'autant plus élevé que la température d'analyse est faible. De même, le débit prélevé par le spectromètre de masse est d'autant plus important que la température de l'interface est proche de l'ambiante. A condition de maîtriser ce dernier paramètre, le contrôle de la température d'interface offre la possibilité d'un ajustement très précis du débit prélevé par le détecteur de masse et d'amener ce débit au voisinage immédiat de celui sortant de la colonne chromatographique.

D'après les observations, la régulation thermique de l'interface doit respecter un certain nombre de critères. La température fournie est idéalement comprise entre l'ambiante et 250°C environ et la régulation doit s'ajuster le plus rapidement possible quelle que soit la consigne. La température ne doit pas ou peu varier au cours d'une analyse, sous peine d'entraîner des problèmes de répétabilité des résultats et la perturbation des signaux enregistrés par les deux détecteurs, une dérive de la ligne de base par exemple. Il est préférable de chauffer de manière homogène la longueur maximale du tube capillaire, c'est à dire entre la sortie du micro-chromatographe et l'entrée du détecteur de masse.

Il s'avère qu'une régulation par impulsions semble perturber considérablement le micro-catharomètre et entraîne l'apparition d'artefacts sur le chromatogramme. Le dispositif actuellement utilisé consiste à faire circuler un courant électrique dans un tube en acier inoxydable dont le diamètre extérieur est de 1,6 mm (1/16"), au travers duquel passe la ligne de transfert. La régulation thermique est de type proportionnelle, par fractions d'alternance, la tension appliquée est contrôlée électroniquement et la température qui en résulte peut ainsi être ajustée avec une relative précision.

La principale difficulté reste alors de pouvoir vérifier l'optimisation du débit circulant dans l'interface et si possible l'associer à la régulation de température de celle-ci, en vue d'une automatisation du couplage micro-chromatographe/détecteur de masse. La suite du mémoire fait état des résultats obtenus pour différentes méthodes de contrôle testées, dans le cas d'une interface de type ouvert et celui d'une interface étanche.

II-1.4. Automatisation de l'interface

II-1.4.1. Cas de l'interface ouverte

II-1.4.1.1. Première méthode : par contrôle du bruit de fond dans le spectromètre de masse

L'observation, en temps réel, du bruit de fond du spectromètre de masse permet un ajustement précis du débit prélevé par celui-ci en fonction du débit quittant le micro-catharomètre.

En effet, l'abondance relative des ions de m/z égal à 18, 28 et 32, correspondant respectivement à l'eau, l'azote et l'oxygène présents, peut être visualisée en temps réel (*cf.* Figures 2.5. et 2.6.). Ces ions reflètent la quantité d'air arrivant dans le spectromètre. En l'absence de fuite d'air, les intensités relatives des pics $m/z=18$ (H_2O), $m/z=28$ (N_2) et $m/z=32$ (O_2) doivent se classer dans l'ordre $I_{18} > I_{28} > I_{32}$. A l'opposé, une présence d' N_2 majoritaire devant celle d' H_2O traduit la présence d'une fuite.

Dans le cas présent du couplage ouvert, une augmentation des pics caractéristiques de l'air (N_2 et O_2) par rapport à celui de l'eau, implique que le débit prélevé par le capillaire est légèrement trop fort. Celui-ci se compose alors de l'intégralité du flux quittant le détecteur, auquel s'ajoute un complément indésirable provenant de l'air présent autour de la liaison ouverte (*cf.* Annexe 6).

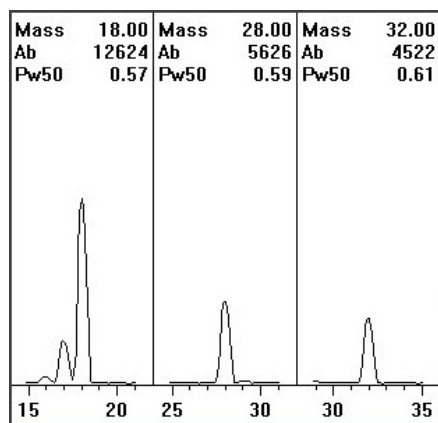


Figure 2.5. : bruit de fond sans entrée d'air

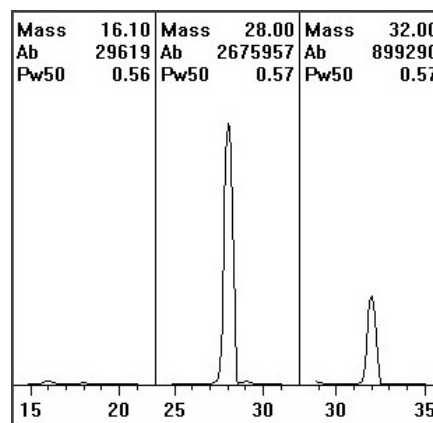


Figure 2.6. : bruit de fond avec entrée d'air

Cette méthode visuelle est ainsi utilisée pour optimiser la température de la ligne de transfert quelle que soit celle de la colonne chromatographique. L'objectif final d'une automatisation du couplage suppose que le signal du bruit de fond commande directement la régulation thermique de l'interface. Cette condition n'a pu être remplie à cause de problèmes liés au logiciel informatique. Les recherches se sont donc tournées vers d'autres méthodes de contrôle de l'optimisation tout en conservant la mesure du bruit de fond comme élément de comparaison.

II-1.4.1.2. Seconde méthode : par mesure du vide secondaire dans le spectromètre de masse

En pratique, il est possible de mesurer le vide secondaire dans le spectromètre de masse, avec la jauge d'ionisation HP59864 Hewlett-Packard. La pression est estimée à partir de la quantité d'air mesurée dans l'appareil.

Cette possibilité a été exploitée afin de mettre en évidence un défaut d'optimisation de l'interface. L'apparition d'une entrée d'air dans le détecteur de masse, correspondant à un débit trop fort prélevé par celui-ci, a ainsi pu être caractérisée par une chute de $7 \cdot 10^{-3}$ Pascal du vide secondaire. A l'inverse, une diminution du débit prélevé par rapport au débit optimal correspond à une amélioration de $1 \cdot 10^{-3}$ Pascal du vide secondaire. Les expériences concernant cette méthode n'ont pas été poursuivies davantage, la méthode demeure néanmoins envisageable.

Le vide secondaire dans le spectromètre de masse a pu être apprécié lorsque le couplage présente les conditions optimales de débit, la pression est alors d'environ **$3 \cdot 10^{-3}$ Pa**. Cette valeur interviendra par la suite dans les calculs à partir de l'équation modifiée (2) de Poiseuille.

II-1.4.1.3. Troisième méthode : par mesure de la fuite au niveau de l'interface

L'objectif est de mettre en évidence et si possible caractériser le flux gazeux au niveau de la liaison ouverte, significatif d'un défaut d'optimisation. Soit l'entrée d'air, dans le cas d'un débit prélevé trop important, soit la sortie d'une fraction de l'éluat quittant la colonne chromatographique, si le débit prélevé est trop faible (cf. Annexes 5 et 6).

La première approche consiste à démontrer le phénomène dynamique sur lequel repose cette méthode. Pour cela, l'argon est utilisé pour remplacer l'air circulant autour de la liaison ouverte. Il est possible d'affirmer par spectrométrie de masse la présence de ce gaz dans le flux prélevé par le second détecteur. Soit un débit auxiliaire $Q_{Ar} = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'argon apporté à l'entrée de l'interface (cf. Figure 2.7.), le débit Q_{Ar}' est alors mesuré en sortie.

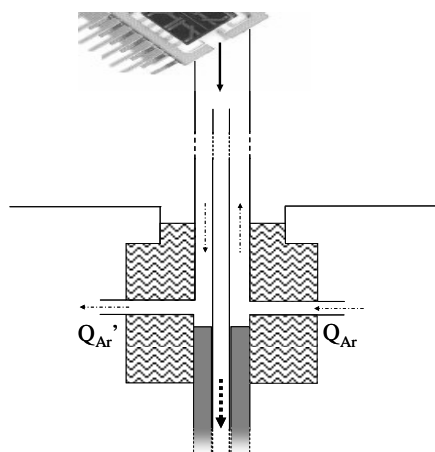


Figure 2.7. : démonstration du phénomène dynamique

Une différence au minimum de $\pm 0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est détectée en fonction des conditions utilisées. Il s'agit d'une augmentation du débit auxiliaire dans le cas d'une division de l'éluat ou d'une diminution corrélée à la présence d'argon dans le détecteur de masse, dans le cas d'une dilution. La détection d'une variation de débit de l'ordre de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est donc une des méthodes possibles d'optimisation de l'interface.

Un principe de détection approprié pour caractériser la fuite au niveau de la liaison ouverte de l'interface est semblable à celui du catharomètre et repose sur la variation de la conductibilité thermique. Il est en effet possible de détecter aussi bien un changement de composition qu'une variation du débit gazeux. Deux systèmes utilisant ce principe de détection sont testés, toujours avec l'automatisation de l'interface comme objectif final, en essayant à chaque fois de définir les limites d'utilisation et le niveau de sensibilité.

Le premier système est un micro-catharomètre, identique à celui constituant le micro-chromatographe. La première étape consiste à confirmer les capacités du détecteur à mesurer une variation de débit.

Le montage suivant est réalisé : dans une des branches du micro-catharomètre circule un débit d'hélium constant, aux alentours de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, dans l'autre arrive un débit sensiblement voisin, qu'il est possible de faire varier. Le choix de l'hélium permet d'obtenir une sensibilité maximale avec ce type de détecteur, compte tenu de la grande conductibilité thermique de ce gaz ($156,7 \cdot 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300K [107]). L'enregistrement du signal est assuré par le même logiciel informatique que celui utilisé pour les acquisitions en micro-chromatographie, en l'occurrence EZChrom™. Les expériences mettent en évidence une variation significative du signal du micro-catharomètre pour un changement du débit d'hélium de l'ordre de $0,09 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, confirmant ainsi la sensibilité attendue de ce détecteur.

Bien que le micro-catharomètre soit assez sensible pour détecter une faible variation de débit, son utilisation dans une configuration correspondant à celle de l'interface (*cf.* Figure 2.8.), présente en revanche quelques difficultés liées à la perte de charge imposée par ce détecteur. La conservation nécessaire de la pression atmosphérique au niveau de la liaison ouverte de l'interface, entre les deux branches du micro-catharomètre, conduit en effet à un flux inexistant en sortie, rendant toute détection de variation de débit impossible.

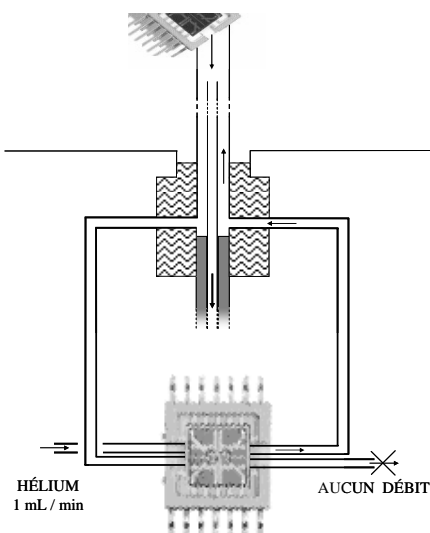


Figure 2.8. : utilisation du micro-catharomètre comme détecteur de fuite

Le second système testé est un appareil spécifique pour la détection de fuite de gaz. L'instrument utilise un catharomètre et fonctionne à partir de la différence de conductibilité thermique entre l'air ambiant et le gaz. L'utilisation normale suppose une mise à zéro avec l'air, puis le positionnement de la sonde aspirante près du point où une fuite est suspectée.

Un signal positif (ou négatif), proportionnel à la concentration de gaz, indique une fuite. La sensibilité annoncée dépend de la conductibilité thermique du gaz détecté et peut atteindre $0,01 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'hélium, avec le modèle LD-228 de GL Sciences Inc. utilisé.

Pour les essais, le point d'aspiration de la sonde est placé au plus près de l'orifice de l'interface, tout en conservant l'ouverture de la liaison sur l'atmosphère (cf. Figure 2.9.).

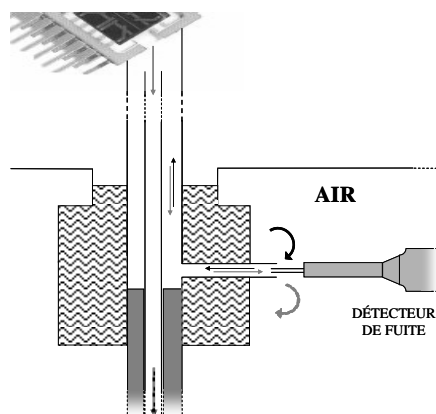


Figure 2.9. : utilisation du détecteur de fuite LD-228

Le détecteur de fuite permet ainsi de mesurer en temps réel la composition du flux entrant ou sortant au niveau de la liaison ouverte de l'interface. En effectuant une mise à zéro de l'appareil dans les conditions optimales de couplage, celui-ci est ensuite capable de détecter soit la sortie du mélange gaz vecteur - soluté, soit une entrée d'air, correspondant respectivement à une division ou à une dilution de l'éluat quittant la colonne chromatographique.

La bonne sensibilité du détecteur de fuite est confirmée par ces essais. L'appareil détecte en effet un défaut d'optimisation résultant d'une variation de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ de la température soit de l'interface, soit de la colonne chromatographique, par rapport aux conditions optimales. Cette différence de température correspond selon la théorie et les mesures expérimentales, à une variation de débit de $\pm 0,01 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, limite de détection annoncée du détecteur de fuite.

Ces essais démontrent que la méthode reposant sur la mesure de fuite au niveau de l'interface est appropriée au contrôle de l'optimisation du débit prélevé par le spectromètre de masse.

Dans la perspective de développer une version commercialisable de l'interface automatisée, une possibilité serait d'utiliser, par exemple, les débitmètres AWM 40000 Series de Honeywell. Ces capteurs fonctionnent, comme le micro-catharomètre, à partir d'un pont de Wheatstone et sont sensibles à la variation de conductibilité thermique.

Il est ainsi possible de conserver le principe de fonctionnement du détecteur de fuite de gaz décrit précédemment tout en utilisant ce type de capteur. L'avantage est de pouvoir facilement récupérer le signal mesuré pour contrôler ensuite la régulation en température de l'interface. Ce système nécessite cependant une aspiration stable et permanente, difficile à mettre en œuvre.

II-1.4.2. Cas de l'interface étanche

Un autre concept d'interface pour le couplage micro-chromatographe/détecteur de masse est envisagé. Il s'agit d'une liaison étanche entre le détecteur micro-catharomètre et la ligne de transfert connectée au spectromètre de masse (*cf.* Annexe 8).

Comme dans le cas de l'interface ouverte, les dimensions idéales du tube capillaire sont déterminées à partir de l'équation modifiée de Poiseuille (2) et le débit circulant dans l'interface est ajusté au moyen de la régulation en température de celle-ci.

En accord avec la description précédente, le micro-catharomètre fonctionne au voisinage immédiat de la pression atmosphérique. L'interface étanche impose donc un ajustement précis du débit prélevé par le détecteur de masse, de telle sorte qu'il soit rigoureusement identique à celui sortant de la colonne chromatographique. Le contraire suppose en effet une dérive de la pression au niveau du micro-catharomètre par rapport aux conditions normales. Selon que le débit prélevé soit supérieur ou inférieur à celui quittant la colonne chromatographique, la dérive correspond respectivement à une dépression ou à une surpression au niveau du premier détecteur, dont le fonctionnement est alors perturbé.

Reste à déterminer une méthode de contrôle appropriée de l'optimisation, pour ce type d'interface. C'est le rôle tenu par un capteur de pression placé au niveau de la liaison étanche. La détection d'une dérive par rapport à la pression atmosphérique, induite par un changement de la température de colonne chromatographique par exemple, permet alors un réajustement de la température d'interface, afin de corriger cette dérive et revenir aux conditions optimales.

Pour faciliter les premiers tests, une micro-fuite non mesurée est entretenue au niveau de l'interface, afin de pouvoir utiliser le contrôle du bruit de fond comme élément de vérification de l'optimisation (*cf.* Figure 2.10.).

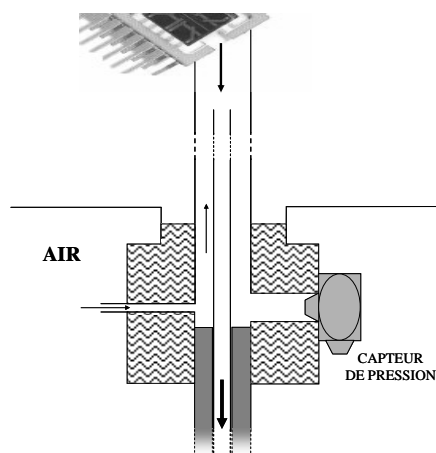


Figure 2.10. : utilisation d'un capteur de pression

Les premiers essais sont conduits avec le capteur permettant de mesurer la pression en tête de la colonne analytique du micro-chromatographe. Cependant, les domaines de pression n'étant pas les mêmes (environ 1500 kPa pour la colonne chromatographique, contre pression atmosphérique pour l'interface), ces essais ne donnent aucun résultat significatif.

Un second capteur, de type HCX Series de Sensor Technics, est ensuite testé. Le domaine d'utilisation correspond cette fois parfaitement. Les essais permettent de démontrer l'évolution logique de la pression dans l'interface, suivant les conditions de température utilisées. L'entrée d'air dans le spectromètre de masse, significative d'un débit prélevé supérieur à celui en sortie de colonne analytique, est bien corrélée à une dépression dans l'interface. Le capteur semble présenter une bonne sensibilité, correspondant à une variation de pression induite par un changement de débit de l'ordre de $\pm 0,01 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Par ailleurs, aucune perturbation significative du micro-catharomètre n'est observée au cours des différents tests conduits sur l'interface étanche.

II-1.5. Application

Cette partie illustre la procédure non automatisée d'optimisation du couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse. Deux des systèmes de contrôle précédemment cités sont utilisés, à savoir le détecteur de fuite pour l'interface ouverte et le capteur de pression

pour l'interface étanche. Dans les deux cas, le contrôle du bruit de fond dans le spectromètre de masse permet de confirmer les conditions d'optimisation.

II-1.5.1. Courbes de variation du débit circulant dans l'interface

Une première étape consiste à tracer les courbes de variation du débit prélevé par le spectromètre de masse en fonction de la longueur (*cf.* Annexe 9) puis de la température d'interface (*cf.* Annexe 10).

L'équation donnant le débit en sortie de colonne chromatographique en fonction de la pression en tête est tout d'abord déterminée expérimentalement. La longueur du tube capillaire est ensuite progressivement réduite, de 120 jusqu'à 59 cm, sans chauffage de l'interface. Pour chaque longueur, le débit prélevé correspondant est déterminé par ajustement précis de la pression en tête de colonne chromatographique jusqu'à disparition de l'entrée d'air dans le spectromètre de masse. Le débit prélevé correspond alors au débit en sortie de colonne.

De la même manière, le débit circulant dans l'interface de longueur 59 cm est déterminé pour des températures comprises entre 27 et 180°C. Seule la longueur du tube capillaire à l'extérieur du micro-chromatographe (44 cm) est chauffée.

II-1.5.2. Exemple d'optimisation du couplage μ -CG/SM

II-1.5.2.1. Choix de la longueur d'interface

Le micro-chromatographe utilisé est alimenté par le gaz vecteur hélium et équipé d'une colonne chromatographique apolaire, de type OV-1, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- longueur : 10 m
- diamètre interne : 150 μ m

- épaisseur de phase : 2 μm

La pression en tête de colonne est ajustée à 172 kPa. Dans ces conditions, le débit en sortie varie entre 0,69 et 0,39 mL.min⁻¹, pour des températures d'analyse respectivement de 40 et 180°C (cf. Annexes 9 et 10).

L'équation modifiée (2) de Poiseuille permet de calculer la longueur minimum nécessaire de l'interface, par rapport au débit maximum en sortie de colonne chromatographique (cf. Annexe 9). Le capillaire en silice fondue désactivée utilisé possède un diamètre interne de 100 μm .

$$L = \left(\frac{60 \pi r^4}{16 \frac{\eta}{F} Q} \right) \left(\frac{P_i^2 - P_o^2}{P_o} \right) \left(\frac{P_o}{P_{réf}} \right) \left(\frac{T_{réf}}{T} \right) \quad [\text{cm}] \quad (2)$$

où le facteur de correction F s'exprime de la façon suivante :

$$F = \left[1 + 4 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{f} - 1 \right) \left(\frac{200\eta}{r(P_i - P_o)} \right) \left(\frac{M}{R_G T} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

Données numériques :

$$Q = 0,69 \text{ mL.min}^{-1}$$

$$r = 0,005 \text{ cm}$$

$$M = 4.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$R_G = 8,31461 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$f = 0,7 [103]$$

$$P_i = 1,01.10^5 \text{ Pa}$$

$$P_o = 3.10^{-3} \text{ Pa}$$

$$P_{réf} = 1,01.10^5 \text{ Pa}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$T_{réf} = 300 \text{ K}$$

$$\eta_{\text{HÉLIUM}} = 20.10^{-6} \text{ Pa.s}$$

Ce qui donne une longueur théorique de capillaire de 57 cm, pour un diamètre interne de 100 μm . La courbe expérimentale permet cependant d'annoncer une longueur minimale inférieure, correspondant à 40 cm.

Pour la suite des essais, les dimensions de la ligne de transfert sont finalement conservées à 59 cm, pour un diamètre interne de 100 μm .

II-1.5.2.2. Conditions initiales

Le couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse est mis en oeuvre et les interfaces de type ouvert, puis étanche, sont successivement testées.

Les températures initiales non optimisées du couplage sont les suivantes :

- température de la colonne chromatographique : **40°C**
- température de l'interface : **27°C** (non chauffée)

Dans ces conditions, le débit expérimental prélevé par le spectromètre de masse est de **0,53 mL.min⁻¹**, ce qui induit une division de l'éluat quittant la colonne chromatographique dont le débit est alors de **0,69 mL.min⁻¹**.

Le résultat du contrôle du bruit de fond (*cf.* Figure 2.11.) rejoint cette affirmation puisque qu'il confirme l'absence d'entrée d'air dans le spectromètre de masse.

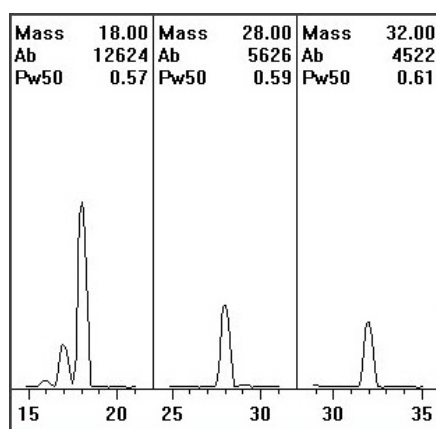


Figure 2.11. : état du bruit de fond (colonne : 40°C; interface : 27°C)

La mise à zéro du détecteur de fuite est effectuée dans les mêmes conditions de température : le signal est nul. La composition gazeuse référence du détecteur est alors constituée en majorité de l'hélium quittant la liaison ouverte de l'interface.

Le capteur de pression Sensor Technics est dans un premier temps utilisé afin d'enregistrer le signal correspondant à la pression atmosphérique, qui servira par la suite de référence. La valeur affichée est de 924 mV.

Placé dans la configuration de l'interface étanche, avec entretien d'une micro-fuite non mesurée, le capteur de pression donne un signal de 942 mV pour les mêmes conditions initiales de température. Cette valeur, synonyme d'une surpression dans l'interface, confirme un débit insuffisant prélevé par le détecteur de masse par rapport à celui en sortie de colonne chromatographique.

II-1.5.2.3. Conditions d'analyse

Il s'agit désormais de conduire l'analyse de la phase vapeur d'une solution référence de composés organiques volatils Mix 4 Supelco. Pour obtenir la meilleure séparation, la colonne chromatographique est portée à **115°C**, le débit en sortie est alors de **0,50 mL.min⁻¹**.

Pour chaque température d'analyse, celle optimale de l'interface peut être calculée, toujours à partir de l'équation modifiée (2) de Poiseuille (*cf.* Annexe 10). Ainsi, la température d'interface correspondant à une température de colonne chromatographique de 115°C est théoriquement de 131°C.

La ligne de transfert est dans un premier temps maintenue à **27°C**. Dans ces conditions, le spectromètre de masse détecte une entrée d'air (*cf.* Figure 2.12.).

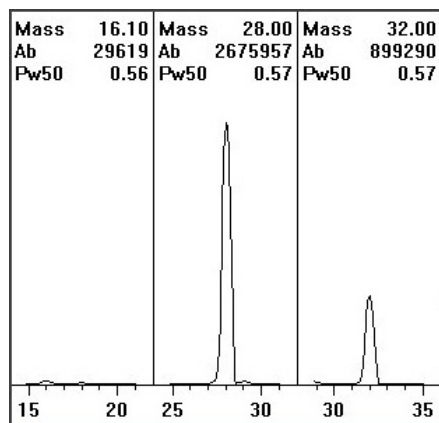


Figure 2.12. : état du bruit de fond (colonne : 115°C; interface : 27°C)

La valeur affichée par le capteur de pression est alors de 914 mV. Ce signal est bien en accord avec une dépression dans l'interface, induite par un débit prélevé trop important.

Le signal du détecteur de fuite est saturé lorsque la colonne chromatographique passe de 40 à 115°C et que la température d'interface reste inchangée. Ceci suppose un changement de la composition du flux gazeux au niveau de la liaison ouverte de l'interface et dans ce cas précis, une entrée d'air.

La température optimale de l'interface, pour une température d'analyse de 115°C, est déterminée expérimentalement au voisinage immédiat de **45°C**. Dans ces conditions, l'entrée d'air observée par contrôle du bruit de fond du spectromètre de masse disparaît (*cf.* Figure 2.13.).

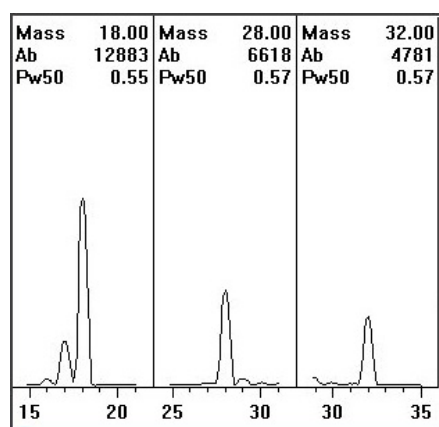


Figure 2.13. : état du bruit de fond (colonne : 115°C; interface : 45°C)

Le capteur de pression mesure un signal de 923 mV, soit seulement 1 mV en dessous de la valeur correspondant à la pression atmosphérique. Ceci confirme l'absence d'une dérive de la pression dans l'interface et donc que le débit prélevé par le détecteur de masse est très proche de celui en sortie de colonne chromatographique.

Le détecteur de fuite présente cette fois un signal non-saturé, correspondant à 45 % de l'échelle de sensibilité. Ce signal est dû au fait que la mise à zéro de l'appareil n'a pas été effectuée dans les conditions optimales, d'où une différence dans la composition du flux gazeux au niveau de la liaison ouverte de l'interface.

II-1.6. Conclusion

L'exemple d'optimisation met en évidence un écart non négligeable entre la théorie et la pratique, tant sur la longueur que sur la température optimale de l'interface. Cette différence peut avoir plusieurs origines, telles que l'imprécision des mesures de température et de débit circulant dans l'interface ou l'utilisation d'une formule empirique pour les résultats théoriques.

Cette expérimentation permet néanmoins de démontrer l'ensemble des considérations établies dans le cadre du développement de l'interface entre le micro-catharomètre et le spectromètre de masse.

La version automatisée du couplage μ -CG/SM a été prioritairement étudiée dans l'intention d'une commercialisation future de cet analyseur, de manière à simplifier son utilisation quelles que soient les conditions analytiques adoptées.

Dans la suite du mémoire, l'analyseur transportable est utilisé dans sa version dite de laboratoire. C'est une interface de type ouvert entre le micro-chromatographe et le spectromètre de masse qui est mise en oeuvre. Les dimensions sont optimisées de telle sorte que le chauffage de la ligne de transfert ne soit plus indispensable pour éviter une entrée d'air dans le second détecteur, quelles que soient les conditions de température et de pression de la micro-chromatographie. Le rendement entre le micro-catharomètre et le spectromètre de masse n'est donc pas nécessairement optimisé, mais n'en demeure pas moins suffisant pour obtenir une meilleure sensibilité du second détecteur par rapport au premier : d'un facteur dix environ. Des essais de répétabilité de la mesure du détecteur de masse, couplé au micro-chromatographe, ont également permis de mettre en évidence un coefficient de variation de seulement 0,7 % pour le spectromètre.

II-2. Le thermodésorbeur

II-2.1. Introduction

Les limites de détection du couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse sont comparables à celles des méthodes classiques d'analyse *in situ*. La plupart des composés sont détectés par le micro-catharomètre à partir de 10 ppm_v. Le détecteur de masse associé permet à lui seul d'améliorer cette sensibilité à 1 ppm_v, dans les conditions d'optimisation de l'interface.

Les domaines d'application concernés par cette technique sont ceux où l'analyse de gaz s'avère indispensable : raffineries, stockage et distribution de gaz naturel, contrôle de procédés, assurance qualité, catalyse, etc...

Les mesures relatives à la pollution en milieu environnemental requièrent cependant d'abaisser encore le seuil de détection du couplage μ -CG/SM d'un facteur 100, voire 1000, pour atteindre une limite de l'ordre de la ppb_v.

Comme cela était décrit précédemment dans la synthèse des méthodes d'analyse *in situ* (cf. Chapitre I-3.7.), le gain en sensibilité peut être obtenu par enrichissement à partir d'un dispositif d'accumulation sur support solide/thermodésorption placé en amont. Le préconcentrateur doit cependant conserver les caractéristiques essentielles du couplage μ -CG/SM, c'est à dire la rapidité d'analyse et la transportabilité.

Le thermodésorbeur μ -TD [108], de la société Airsense Analytics, assure ce rôle de préconcentrateur en ligne. Un cycle complet comportant une phase d'accumulation sur matériau adsorbant, la thermodésorption, l'injection et enfin l'analyse, requiert de 10 à 15 minutes environ. Les limites de détection atteignent quelques dizaines de ppb_v selon la nature des composés. Le μ -TD a été développé pour faciliter la conduite d'analyses *in situ*, la possibilité de fonctionner en séquence entièrement automatisée étant conservée.

II-2.2. L'art antérieur

Plusieurs systèmes d'enrichissement ont déjà été étudiés et développés pour le micro-chromatographe, avec différents principes de fonctionnement et des efficacités discutables.

La société MTI Analytical Instruments [109], à l'origine du micro-chromatographe, a développé un dispositif appelé TRAPPER 2000. Ce système est un préconcentrateur portable et autonome, fonctionnant à partir d'un tube contenant quatre matériaux adsorbants différents. Une pompe interne fait transiter l'air à analyser au travers du tube, à température ambiante. Les COV piégés sont ensuite thermodésorbés et envoyés vers une seringue à gaz, le mélange est alors injecté manuellement dans le micro-chromatographe. Le facteur d'enrichissement annoncé est de 500 pour un temps d'accumulation de 15 minutes.

L'inconvénient majeur du TRAPPER 2000 est bien entendu la perte de conduite d'analyse en ligne du système, qui interdit toute utilisation en fonctionnement continu. L'appareil a d'ailleurs complètement disparu du marché aujourd'hui.

Limero et collaborateurs [86] ont inséré un dispositif d'enrichissement des COV au niveau de la ligne d'introduction de l'échantillon, dans le micro-chromatographe. Il s'agit d'un tube en verre contenant deux matériaux adsorbants et entouré d'une résistance chauffante permettant une thermodésorption rapide des composés accumulés. L'air à analyser est aspiré par la pompe interne du chromatographe, une arrivée d'hélium auxiliaire permet l'injection des produits désorbés dans la colonne.

Les auteurs sont peu explicites sur les capacités d'enrichissement de leur système, la possibilité de détecter une concentration de 5 ppm_v est simplement évoquée, cette concentration est pourtant très proche de la sensibilité commune du microcatharomètre, sans enrichissement (10 ppm_v environ).

Enfin, *Tuan et collaborateurs* [110] décrivent une nouvelle approche de la préconcentration, basée sur le principe de l'équilibre d'absorption [111; 112]. Le système, adapté au micro-chromatographe, utilise une pré-colonne de type tube-ouvert, permettant d'accumuler les COV et une vanne six-voies pour le transfert des produits dans la boucle d'injection du micro-chromatographe. L'accumulation s'effectue à température ambiante et l'extraction par montée en température de la colonne.

Le facteur d'enrichissement obtenu va de 500 pour l'heptane à 17000 pour le xylène, avec des temps d'accumulation relativement longs, respectivement de 2 et 3 heures.

II-2.3. Description du μ -TD

II-2.3.1. Principe

Le préconcentrateur μ -TD fonctionne sur le principe de l'accumulation sur matériau adsorbant suivie d'une thermodésorption. Cet appareil est disposé en amont du microchromatographe, de telle sorte que l'enrichissement en ligne des composés analysés avec le couplage μ -CG/SM est possible. La pré-concentration se déroule en plusieurs étapes paramétrables, entièrement automatisées et le fonctionnement en séquence est conservé avec l'utilisation du thermodésorbeur.

Le matériau adsorbant est contenu dans un tube en verre interchangeable standard SKC[®] (cf. Figure 2.14.), dont les dimensions externes sont 110 × 8 mm. Comme à l'accoutumée, tout type de matériau compatible avec la thermodésorption peut être utilisé. Dans le cadre des travaux de recherche, les tubes employés (référence 226-35-03 SKC) renfermaient une masse d'environ 150 mg de Tenax TA[™] (a), de granulométrie 20/35 mesh, divisée en deux sections de 50 et 100 mg, séparées par de la laine de verre (b).

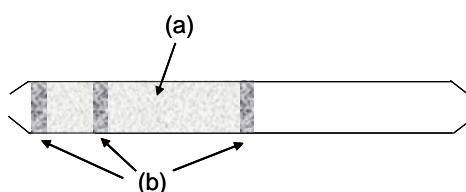


Figure 2.14. : schéma du tube d'adsorption

II-2.3.2. Fonctionnement (cf. Annexe 11)

II-2.3.2.1. L'échantillonnage

La première étape du cycle de pré-concentration est l'échantillonnage (cf. Figure 2.15.). Une pompe d'aspiration (1) interne au μ -TD fait transiter l'air à analyser au travers du tube (2) contenant l'adsorbant. Le débit, constant, réglable et contrôlé par un débitmètre massique est généralement choisi entre 50 et 150 mL.min⁻¹. Au-delà de cette limite, le risque d'une fixation incomplète des produits les plus volatils à la surface de l'adsorbant, en raison d'une vitesse de passage trop rapide dans le tube, est considérablement augmenté. L'opération d'accumulation est conduite à une température de 45°C, imposée par le dispositif.

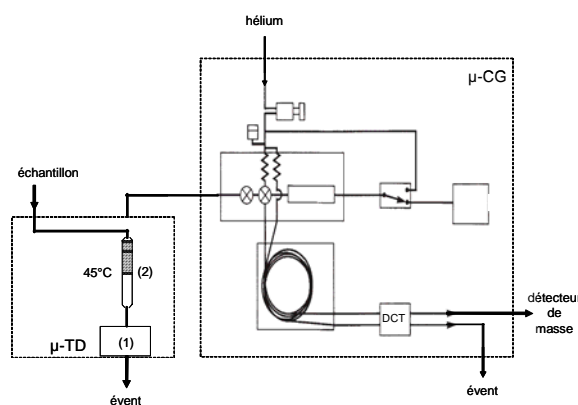


Figure 2.15. : schéma de l'étape d'échantillonnage du μ -TD

II-2.3.2.2. La thermodésorption

La seconde étape est la thermodésorption des composés précédemment piégés sur le support (cf. Figure 2.16.). Le matériau adsorbant est chauffé à une température pré-définie et le flux au travers du tube pendant le chauffage est nul. Les produits accumulés repassent à l'état de vapeur.

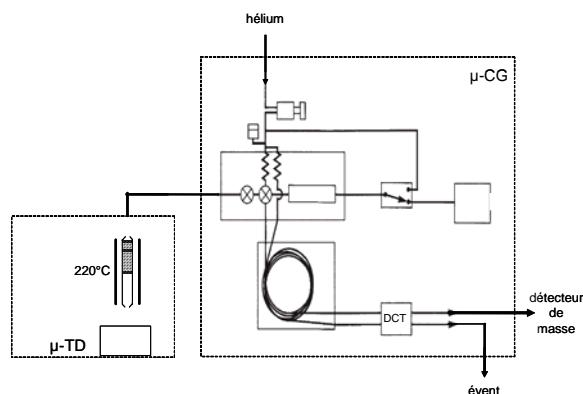


Figure 2.16. : schéma de l'étape de thermodésorption du μ -TD

II-2.3.2.3. L'injection

Ensuite c'est l'étape d'injection (*cf.* Figure 2.17.), sans refocalisation, au cours de laquelle la température est maintenue élevée. La pompe (3) interne du micro-chromatographe aspire les composés désorbés pour leur faire traverser la boucle d'échantillonnage (4). Ce mode de fonctionnement implique que seule une fraction de la quantité totale de produit désorbé peut être injectée dans la colonne chromatographique (5) puis analysée par le couplage μ -CG/SM. Il s'agit donc d'optimiser les réglages de manière à injecter la quantité maximale de produits. Cette optimisation fera l'objet d'un chapitre dans la suite du manuscrit (*cf.* Chapitre II-4.2.). Au cours de cette étape, c'est l'air extérieur, purifié au passage dans un filtre contenant du charbon actif, qui balaye le tube de prélèvement et permet d'entraîner les produits désorbés jusque dans la boucle d'échantillonnage.

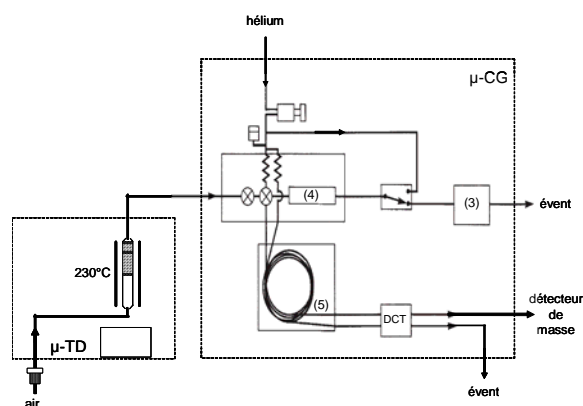


Figure 2.17. : schéma de l'étape d'injection du μ -TD

II-2.3.2.4. Le nettoyage

Au cours d'une quatrième étape dite de nettoyage (*cf.* Figure 2.18.), l'adsorbant est rétrobalayé avec de l'air purifié, toujours à haute température, pendant 25 secondes, afin d'éliminer les produits incomplètement extraits au cours de l'injection. Puis la température redescend à 45°C pour le prélèvement suivant.

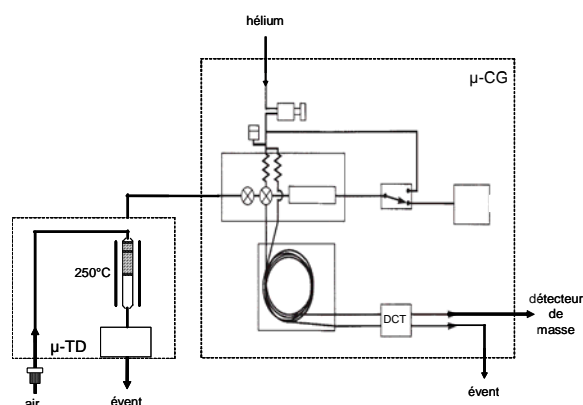


Figure 2.18. : schéma de l'étape de nettoyage du μ -TD

II-2.3.3. Spécifications

Le tableau 2.1. ci-dessous rassemble les caractéristiques techniques du thermodésorbeur μ -TD Airsense :

Température d'échantillonnage	ajustable, au minimum de 40°C
Durée d'échantillonnage	de 0 à 4800 secondes
Débit d'échantillonnage	ajustable de 20 à 500 mL.min ⁻¹
Volume échantillonné	de 0 à 40 litres
Température de désorption	ajustable jusqu'à 300°C
Lignes de transfert	chauffées jusqu'à 150°C
Gaz auxiliaire	air extérieur purifié
Caractéristiques physiques	210 x 260 x 60 mm; 2,3 kg

Tableau 2.1. : caractéristiques techniques du μ -TD

II-3. La source d'émission contrôlée

II-3.1. Introduction

L'accumulation des COV sur matériau adsorbant introduit plusieurs étapes en amont de l'analyse : l'adsorption à température proche de l'ambiante, suivie de la thermodésorption avant l'injection dans la colonne chromatographique. Le rendement de chacune de ces étapes peut s'écarter notablement de 100 %, selon la nature des produits et les conditions d'enrichissement. Il convient donc de reproduire à volonté une atmosphère polluée contrôlée afin d'assurer une quantification la plus fiable possible avec l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM. En outre, les concentrations doivent être ajustables de la ppm_v, pour être mesurables sans préconcentration, jusqu'à la ppt_v.

La source d'émission [113] a été développée au cours de la thèse pour répondre à ce besoin. Le dispositif fonctionne en régime dynamique et permet de générer de manière contrôlée les concentrations d'un ou de plusieurs composés organiques volatils dans l'air, sur un large domaine.

Les analyses conduites sur la pollution artificielle sont comparées aux mesures réelles acquises sur le terrain. Le dispositif permet d'étudier les éventuelles compétitions d'adsorption entre produits à la surface du matériau, ainsi que les efficacités relatives de différents adsorbants ou superpositions de lits d'adsorbants.

De manière générale, la source d'émission contrôlée permet de tracer les courbes de calibration du couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse, avec ou sans système d'enrichissement et d'étalonner la plupart des capteurs de gaz existants.

Après un rappel de l'art antérieur, ce chapitre va donner le principe de fonctionnement de la source d'émission contrôlée et décrire l'ensemble des essais conduits pour valider ce dispositif.

II-3.2. L'art antérieur

Afin de générer une atmosphère polluée de manière contrôlée, deux régimes de fonctionnement sont envisageables : statique ou dynamique.

Le fonctionnement en régime statique est le plus couramment utilisé et le plus simple à mettre en œuvre. Il consiste à injecter une quantité connue de produit à l'état liquide, dans un volume connu lui aussi. Le composé se vaporise entièrement à condition que la pression partielle correspondante soit inférieure à sa pression de vapeur saturante. La connaissance de la quantité injectée et du volume dans lequel l'atmosphère est générée permet de calculer la concentration théorique du produit. Classiquement, le liquide est injecté à l'aide d'une micro-seringue dans un ballon en verre ou un sac Tedlar®.

La société Perkin Elmer® [114] a développé une version plus évoluée du modèle statique. Le mélange présent dans un ballon en verre de 5 litres est homogénéisé en permanence, par agitation à l'aide d'une hélice et la pression est maintenue constante à l'intérieur du système.

Cette méthode présente plusieurs inconvénients comme ont pu le reconnaître les auteurs. L'adsorption d'une fraction de produit sur les parois du dispositif est quasi systématique, dans des proportions variables selon la nature des composés injectés. Cette perte entraîne inévitablement un écart entre la concentration réelle et la concentration théorique, à moins de disposer d'un analyseur en ligne préalablement étalonné [114]. Le second inconvénient est la relative imprécision sur la quantité de liquide injectée aux très faibles concentrations, ce qui limite le domaine d'utilisation aux ppm_v.

Le modèle dynamique limite les problèmes liés à la fixation de produit sur les parois, dès l'instant où le régime permanent est atteint. Les systèmes dynamiques les plus couramment utilisés fonctionnent à partir d'un tube de perméation en Teflon™ ou en silicone, dans lequel est introduit le produit à l'état liquide [115; 116; 117].

Les parois du tube sont généralement balayées avec de l'air pur ou reconstitué, avec un débit constant. La pression du produit liquide contenu à l'intérieur du tube de perméation est égale à la pression de vapeur saturante, tandis que la pression partielle du produit dans l'air circulant autour du tube est nulle. De ce fait, il existe un gradient de pression de part et d'autre de la paroi du tube, entraînant la diffusion du produit à l'extérieur. La concentration ainsi

obtenue dépend directement du débit d'air balayant le tube. A débit fixe, le gradient de pression ne varie pas et la concentration est constante. En revanche, l'augmentation ou la diminution du débit entraîne dans le même sens la variation du taux de diffusion, donc de la concentration.

Les dispositifs utilisant le principe de la perméation présentent certains inconvénients. En premier lieu, la concentration théoriquement générée est difficilement calculable et repose sur des considérations statistiques faisant intervenir la porosité du tube de perméation. Par ailleurs, la pression du produit croît exponentiellement avec la température, ce qui a des conséquences défavorables sur le maintien d'une concentration constante.

Un autre type de dispositif permet de générer artificiellement une atmosphère polluée, en régime dynamique. Le ou les produits étudiés sont injectés de manière contrôlée à l'aide d'un pousse-seringue de précision, puis vaporisés dans un débit d'air connu [118; 119]. La connaissance des deux débits permet de calculer la concentration théorique du ou des polluants dans le mélange final. La quantité de produit injecté peut être ajustée avec précision de façon à obtenir n'importe quelle concentration sur une large gamme allant de la ppm_v jusqu'à la ppt_v. Les auteurs [118; 119] préconisent l'utilisation d'un bloc chauffant pour faciliter l'évaporation du produit.

C'est un dispositif similaire, intitulé "source d'émission contrôlée" qui a été développé dans l'intention de générer en laboratoire tout type d'atmosphère polluée et ainsi conduire le développement du couplage μ -TD/ μ -CG/SM et la validation de la quantification.

II-3.3. Principe de fonctionnement

II-3.3.1. Description du dispositif (cf. Annexe 12)

Les produits étudiés sont initialement à l'état liquide dans une micro-seringue. Il peut s'agir d'un composé unique ou du mélange de plusieurs composés en concentration connue. La solution est injectée et se vaporise dans un débit d'air primaire (1) de l'ordre de 1,5 L/min, mesuré avec un débitmètre à bille (2) et apporté par un compresseur. L'injection liquide, de l'ordre du μ L/h, est contrôlée par un pousse-seringue (3) modèle Pump '11' Basic Harvard. Le

débit d'air primaire circulant dans un tube en Teflon™ (4) d'une longueur de 200 cm et d'un diamètre extérieur de 0,635 cm (1/4 pouce) est dilué dans un flux principal circulant dans un tube (5) en acier inoxydable d'un diamètre de 10 cm et d'une longueur de 115 cm. Le débit d'air principal est compris entre 10 et 20 m³/h, apporté par un ventilateur (6) de type "extracteur pour gaines" S&P et contrôlé en sortie à l'aide d'un anémomètre (7) modèle 435 Testo muni d'une sonde à fil chaud. En aval du point de dilution, des anneaux de garnissage (8) modèle Hiflow® Rauschert, en acier inoxydable, permettent d'homogénéiser le mélange sur une longueur de 50 cm. Le point de prélèvement (9) du mélange est situé en sortie du dispositif, au centre du tube et l'excédent de flux est récupéré par aspiration.

II-3.3.2. Théorie

Connaissant à la fois le débit d'air et le débit de produit injecté, il est possible de calculer la concentration théorique dans le mélange final, au point de prélèvement. Cela suppose notamment la vaporisation complète du produit injecté et l'homogénéité du mélange en sortie. Cela suppose également que le régime permanent soit atteint, c'est à dire que l'accumulation éventuelle de produit sur les parois internes du dispositif n'ait plus aucune influence sur la concentration finale. Il est donc nécessaire de vérifier ces différents paramètres avant l'utilisation de la source d'émission contrôlée.

Par la suite, le changement de la concentration se fait par modification du débit d'injection liquide, le débit d'air étant constant. L'équation (4) ci-dessous permet de calculer la concentration théorique générée en fonction du débit d'injection, dans le cas d'un produit unique :

$$C = \frac{D_{\text{liquide}} \frac{\mu}{M} V_{\text{molaire}}}{D_{\text{air}}} \quad (4)$$

C : concentration générée [ppb_v]

D_{liquide} : débit d'injection liquide [$\mu\text{L}/\text{h}$]

D_{air} : débit d'air [m³/h]

μ : masse volumique du produit [g/cm³]

M : masse molaire du produit [g/mol]

V_{molaire} : volume molaire = $25 \cdot 10^3$ mL/mol à 25°C et 101 kPa

Les concentrations ainsi obtenues avec la source d'émission contrôlée peuvent varier de la ppm_v jusqu'à la ppt_v.

II-3.4. Validation de la source d'émission contrôlée

Dans un premier temps, le débit d'air est mesuré à l'aide de l'anémomètre à fil chaud, en sortie du dispositif. Plusieurs mesures sont effectuées en différents points de la section du tube et l'ensemble donne un débit d'air moyen de 15 m³/h soit une vitesse moyenne de 0,5 m/s. Cette valeur sera par la suite contrôlée par une autre méthode de mesure.

II-3.4.1. Atteinte du régime permanent

La figure 2.19. ci-après représente l'évolution dans le temps des concentrations générées à partir de la source d'émission contrôlée, pour trois produits de natures différentes : toluène, dichloropropane et heptane. Les mesures sont conduites avec le détecteur DCT du couplage μ -CG/SM, sans enrichissement, toutes les 125 secondes.

Pour chaque produit, le temps t_0 correspond au début de l'injection liquide, ajustée pour obtenir une concentration finale de 50 ppm_v. Le temps t_1 coïncide avec le doublement du débit d'injection et donc de la concentration générée, le temps t_2 correspond à l'arrêt de l'injection.

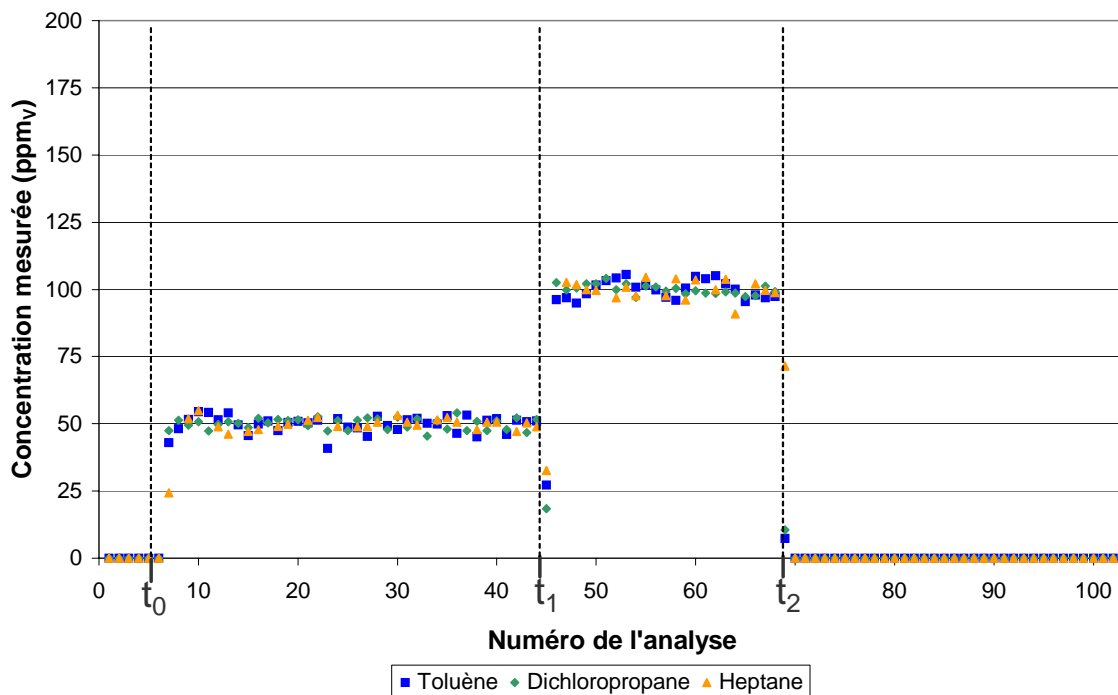


Figure 2.19. : illustration du régime permanent atteint avec la source d'émission contrôlée

Les trois produits présentent des profils similaires. Le régime permanent est rapidement atteint, en trois injections successives pour générer 50 ppm_v et deux seulement pour le passage à 100 ppm_v. Les concentrations ainsi obtenues sont relativement stables dans le temps pour le toluène, le dichloropropane et l'heptane, dont les coefficients de variation moyens pour 50 et 100 ppm_v correspondent respectivement à 4,5; 2,9 et 3,6 %. Enfin, l'effet mémoire dans le dispositif est quasi inexistant puisqu'au plus tard, les produits sont mesurés au cours des deux analyses suivant l'arrêt de l'injection.

II-3.4.2. Homogénéité du mélange

L'expérience consiste à mesurer la réponse d'un produit, en l'occurrence l'hexane, selon la position du point de prélèvement sur la section du tube. Le débit d'injection liquide et donc la concentration théorique restent inchangés durant toute la durée de l'expérience. Une série d'au moins 10 mesures est conduite à chaque fois pour 42 points de prélèvements différents.

Au terme de ces analyses, les réponses moyennes de l'hexane présentent un coefficient de variation correspondant à 3,6 %, ce qui confirme l'homogénéité du mélange final.

Dans la suite du mémoire, c'est un point de prélèvement au voisinage du centre de la section du tube qui est choisi pour la conduite des mesures à partir de la source d'émission contrôlée.

II-3.4.3. Confirmation du débit d'air

Une méthode permet de contrôler le débit d'air mesuré à l'aide de l'anémomètre à fil chaud. Il s'agit de mesurer la concentration d'un produit émis par le dispositif, avec le couplage μ -CG/SM préalablement étalonné au moyen d'un mélange gazeux étalon du même produit, pour en déduire le débit d'air correspondant.

L'expérience est conduite avec deux mélanges étalons, sur le pentane, l'hexane et l'heptane aux concentrations respectives de 101,1; 101,7 et 1,2 ppm_v. Pour chaque produit, le débit d'injection liquide est choisi de manière à générer une concentration voisine de celle du mélange étalon, d'après le débit d'air mesuré avec l'anémomètre à fil chaud.

Les concentrations moyennes obtenues pour les trois produits permettent de calculer un débit d'air correspondant à 15 ± 1 m³/h, confirmant ainsi la valeur précédemment mesurée. Les coefficients de variation de la trentaine de mesures conduite sur le pentane, l'hexane et l'heptane sont respectivement de 2; 3 et 4 %.

II-4. Optimisation des paramètres d'enrichissement

II-4.1. Introduction

L'objectif avec l'analyseur transportable μ -TD/ μ -CG/SM est de se donner les moyens de conduire des analyses qualitatives, mais également quantitatives, directement sur le terrain. Si l'aspect qualitatif ne pose pas de problème majeur étant donné l'identification possible avec le spectromètre de masse, l'aspect quantitatif, en revanche, nécessite la bonne maîtrise de plusieurs paramètres concernant l'étape d'enrichissement. L'accumulation sur matériau adsorbant fait intervenir un certain nombre de propriétés physico-chimiques, dont il est indispensable de tenir compte pour espérer mesurer une concentration de manière fiable.

La meilleure façon de pouvoir annoncer un résultat quantitatif est de connaître le facteur d'enrichissement spécifique de chaque produit prélevé, en fonction des conditions d'accumulation utilisées. Ce facteur d'enrichissement correspond au rapport entre la concentration mesurée et la concentration réelle dans l'air prélevé.

Les conditions précises d'enrichissement utilisées sur un site ne sont cependant pas connues au préalable. L'idée est donc d'établir des banques de données dont le domaine d'utilisation reste à définir, permettant de déduire, sur place, le facteur d'enrichissement pour chaque produit piégé.

Ce chapitre précise comment les paramètres concernant l'étape d'injection des produits désorbés dans la colonne chromatographique peuvent être optimisés. Le facteur limitant majeur de l'utilisation de banques de données est également décrit : il s'agit du volume de perçage, qui correspond à la baisse du rendement d'adsorption au cours de l'accumulation.

II-4.2. Paramètres d'injection

Le couplage entre le thermodésorbeur et le micro-chromatographe est conçu de telle sorte qu'aucune modification des caractéristiques techniques du μ -CG n'est nécessaire. L'étape de balayage par l'échantillon de la boucle d'échantillonnage du micro-chromatographe, avant l'injection dans la colonne, est ainsi conservée (*cf.* Chapitres II-1.2.1. et II-2.3.2.3.).

Cette étape entraîne la perte non négligeable d'une fraction de la quantité de produit thermodésorbée par le μ -TD, ainsi qu'une désorption souvent incomplète, à l'origine d'un effet mémoire dans le tube.

Afin d'illustrer cette division de l'échantillon et déterminer les paramètres d'injection optimaux, un profil de désorption est établi pour différents produits. Pour cela, le facteur d'enrichissement est déterminé en fonction de la durée de balayage de la boucle d'échantillonnage du μ -CG, au cours de l'étape d'injection du cycle du μ -TD. Les produits étudiés sont l'heptane, le 1,2-dichloropropane et le toluène, la figure 2.20. ci-dessous représente la superposition des trois profils obtenus.

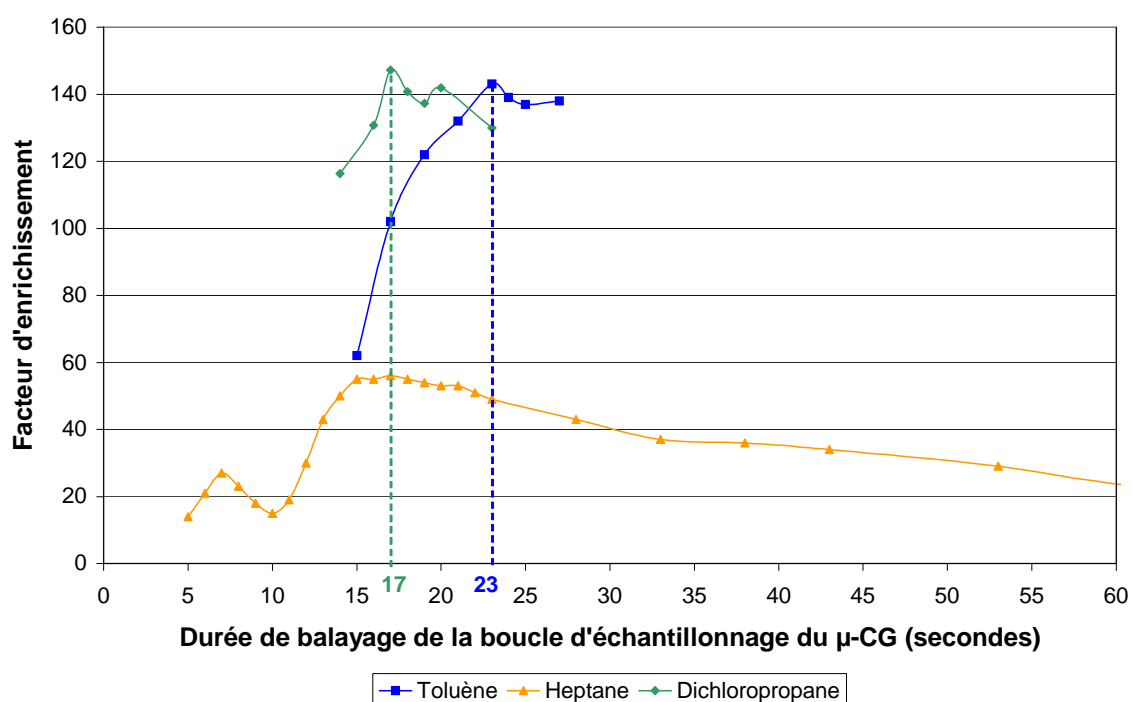


Figure 2.20. : profils de désorption caractéristiques pour le toluène, l'heptane et le dichloropropane

Pour chaque composé, il est possible de déterminer un temps de balayage optimal, c'est-à-dire auquel correspond un facteur d'enrichissement maximal. Cette durée d'aspiration dépend en réalité de la volatilité du produit concerné. Les profils de désorption obtenus laissent apparaître que le temps optimal peut aller de 17 secondes pour le 1,2-dichloropropane et l'heptane, dont les points d'ébullition sont respectivement de 96,2°C et 98,4°C, à 23 secondes pour le toluène, moins volatil, dont le point d'ébullition est de 110,6°C.

Une durée de balayage intermédiaire de **20 secondes** a donc été définitivement fixée pour la suite des analyses conduites avec le couplage μ -TD/ μ -CG/SM, permettant d'obtenir un

facteur d'enrichissement proche de l'optimal, pour l'ensemble des produits de volatilités différentes.

Les profils de désorption permettent également de mieux apprécier la perte de produit au cours de l'étape d'injection. Le débit de la pompe d'échantillonnage du microchromatographe étant de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la durée du balayage de la boucle d'injection permet de déduire le volume dans lequel est diffusée la quantité totale de produit désorbé, par exemple 4 mL (60 secondes) environ pour l'heptane. Etant donné que le volume de gaz injecté correspond lui à $10 \mu\text{L}$, cela signifie qu'à peine 0,25 % du volume de désorption est réellement injecté dans la colonne chromatographique. Ce problème sera soulevé à nouveau dans la troisième partie du mémoire (*cf.* Chapitre III-3.3.).

II-4.3. Mise en évidence du volume de perçage

Le volume de perçage, ou de claquage, associe un composé organique volatil au matériau adsorbant utilisé pour le piéger. Le terme désigne le volume d'air nécessaire à l'élution des molécules du composé, de l'entrée du tube de prélèvement jusqu'à sa sortie. Le volume de perçage, qui s'exprime en L/g (litres par gramme d'adsorbant), détermine la limite après laquelle la quantité de produit fixé dans le tube n'est plus directement proportionnelle au volume échantillonné, mais tend vers un palier.

Le tube de prélèvement contenant le matériau adsorbant est assimilable à une colonne chromatographique remplie. Ainsi, chaque composé piégé possède un volume de perçage spécifique, dépendant essentiellement de son affinité avec le support, de la masse et de la température de l'adsorbant. En pratique, de fortes concentrations [120], d'éventuels phénomènes de compétition entre les composés [121; 122], ainsi que l'humidité peuvent également avoir une influence directe sur le volume de perçage. Certains de ces paramètres seront d'ailleurs évoqués et discutés dans la partie concernant l'application sur le terrain (*cf.* Chapitre III-2.3.4.).

Le dépassement du volume de perçage correspond à une perte de produit. Dans ce cas, un prélèvement ne peut être considéré comme réellement représentatif de la concentration

moyenne du composé, sur toute la durée de l'échantillonnage : **la quantification devient approximative.**

La seconde conséquence est que, pour chaque produit, la concentration minimale mesurée avec un prélèvement correspondant au volume de perçage, permet d'estimer la limite de détection de l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM. En effet, un volume échantillonné supérieur n'est alors plus forcément synonyme d'un meilleur enrichissement.

La plupart des fabricants d'adsorbants et méthodes normalisées proposent aujourd'hui des tables indiquant le volume de perçage d'un grand nombre de COV en fonction de l'adsorbant utilisé. Les volumes sont en général donnés pour une température d'échantillonnage de 20°C [123; 124], inférieure à celle de 45°C imposée par le μ -TD. Ainsi, les volumes de perçage obtenus avec le préconcentrateur sont nécessairement diminués par rapport aux valeurs fournies dans les tables classiques. La société Scientific Instrument Services (SIS) a cependant pu établir la corrélation avec la température d'échantillonnage [125], ce qui permet d'estimer le volume de perçage pour chaque composé prélevé avec le μ -TD. Les tables fournies par SIS permettent également de déduire la température minimale nécessaire de désorption, pour limiter l'effet mémoire de chaque produit piégé.

Il est toujours possible de vérifier expérimentalement le volume de perçage, il suffit pour cela de déterminer le facteur d'enrichissement en fonction du volume échantillonné. La figure 2.21. ci-après présente les résultats obtenus pour le toluène, l'heptane et le 1,2-dichloropropane, dans les conditions normales d'utilisation du μ -TD.

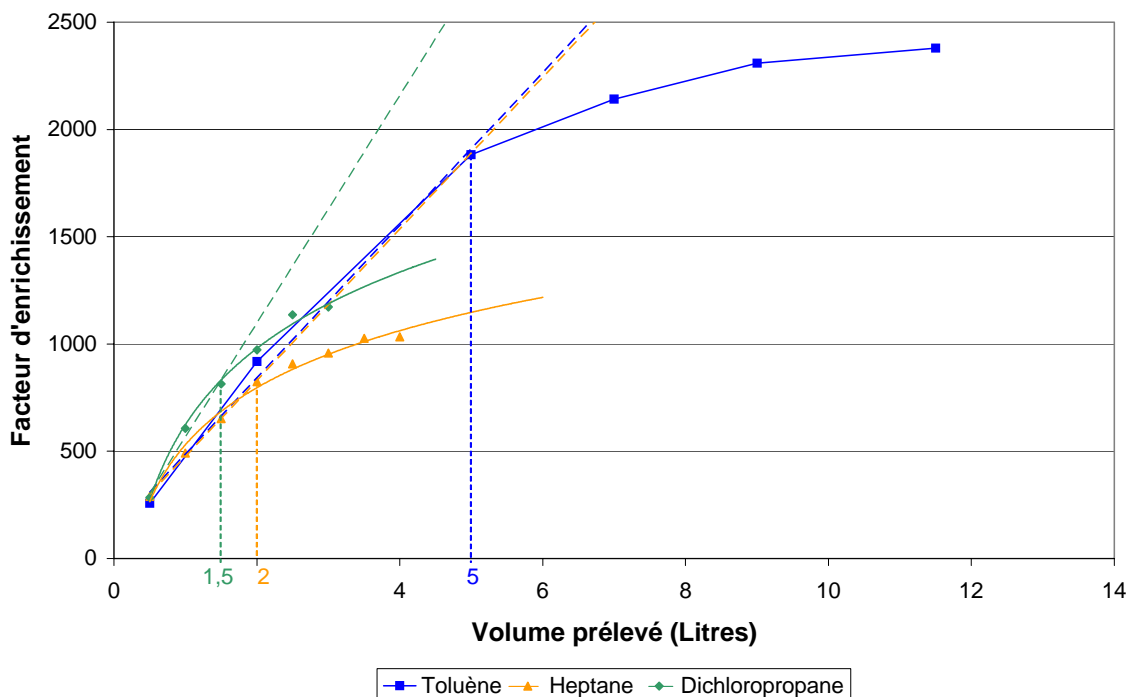


Figure 2.21. : mise en évidence du volume de perçage avec le μ -TD (150 mg de Tenax TA™ à 45°C)

Pour chaque produit est observé un domaine de linéarité du facteur d'enrichissement en fonction du volume prélevé, dont la limite correspond au volume de perçage. Il est ainsi possible de déduire pour le 1,2-dichloropropane, l'heptane et le toluène des volumes de perçage respectivement de 1,5; 2 et 5 litres. En ce qui concerne le 1,2-dichloropropane et l'heptane, les valeurs sont en accord avec celles déduites par extrapolation des données fournies par SIS. En revanche, le volume de perçage expérimental du toluène est réduit de moitié par rapport aux tables.

Si la meilleure solution reste de déterminer expérimentalement le volume de perçage de chaque produit, l'utilisation des tables ne s'avère pas complètement erronée pour les composés les plus volatils. Les méthodes normalisées [124] préconisent généralement l'emploi d'un volume d'échantillonnage de sécurité correspondant au maximum à 70 % du volume de perçage, pour des résultats quantitatifs.

II-5. Conclusion

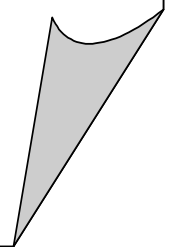
Cette seconde partie du manuscrit a permis de définir l'appareillage assurant l'analyse *in situ* des composés organiques volatils. Le couplage μ -TD/ μ -CG/SM et son interface, associé à la source d'émission contrôlée, constitue en effet la chaîne analytique complète pour une mesure qualitative et quantitative fiable des COV à l'état de traces dans l'air.

La réalisation de l'analyseur transportable et l'optimisation de ses performances analytiques ont nécessité des considérations techniques approfondies. La validation du dispositif a demandé une maîtrise parfaite des paramètres intervenant dans l'obtention du résultat quantitatif. La somme des connaissances acquises au cours du développement de l'appareillage a ainsi permis la rédaction et le dépôt de trois brevets internationaux.

Le bon fonctionnement de l'analyseur est maintenant validé en laboratoire. Celui-ci assure l'identification et la mesure des COV dans l'air à des concentrations allant jusqu'à la ppb_v. Les points sensibles concernant l'interface entre le micro-chromatographe et le spectromètre de masse, ainsi que ceux liés à l'enrichissement ont également été identifiés.

La dernière étape du développement consiste donc à conduire une campagne d'analyse *in situ*, en situation réelle sur le terrain. L'étude permettra de confirmer les performances du système et d'illustrer l'intérêt de la technique dans le domaine de l'analyse de l'air. Les difficultés propres à l'analyse sur site seront également soulevées.

**APPLICATION AU
CONTRÔLE
D'ATMOSPHÈRES DE
TRAVAIL**



III-1. Introduction

Ce chapitre expose une campagne d'analyse *in situ* conduite avec le couplage thermodésorbeur/micro-chromatographe/spectromètre de masse. Le domaine d'application concerné est celui de l'hygiène et de la sécurité du travail.

Les mesures sont réalisées au sein d'une usine de production de molécules utilisées dans le secteur de la chimie fine. Les analyses sont conduites à partir de l'atmosphère caractéristique de différents postes de travail. La majorité des COV rencontrés correspond aux solvants intervenant dans les processus de fabrication et à certains produits intermédiaires de synthèse.

L'objectif est de caractériser, en quasi temps réel, la composition de l'air pour chaque point de prélèvement étudié et de mesurer la concentration des différents produits détectés. Il est ensuite permis d'établir, pour chaque composé, le profil d'évolution des teneurs dans l'air, sur une durée de plusieurs heures.

Les concentrations moyennes calculées peuvent être ensuite confrontées aux valeurs réglementaires spécifiques de chaque produit, de manière à vérifier le respect des normes en vigueur.

Dans le cas de l'application présentée, tous les étalonnages de produits rencontrés sur le terrain, ainsi que les essais de validation des paramètres analytiques considérés ont été réalisés après la campagne de mesures sur site. Cette étape, indispensable au traitement des résultats obtenus *in situ*, doit également contribuer à la constitution de banques de données utilisables *a posteriori*.

L'aspect quantitatif de l'analyse constitue la partie la plus délicate à traiter. Les paramètres possédant une influence directe ou indirecte sur les concentrations mesurées sont examinés dans cette dernière partie de la thèse.

Les résultats obtenus sont également comparés avec ceux de la méthode d'analyse hors site, à partir de prélèvements réalisés au cours de la campagne et analysés au laboratoire. Le but est d'une part de confirmer les concentrations mesurées, mais également de mettre en évidence les avantages et les inconvénients des deux techniques.

Les informations obtenues au cours de cette campagne vont permettre de démontrer la faisabilité de la méthode d'analyse *in situ* et l'intérêt qu'elle présente pour le contrôle de la qualité de l'air.

III-2. Analyses *in situ*

III-2.1. Conditions expérimentales

La campagne de mesures se déroule sur 5 jours au cours desquels 4 postes de travail sont contrôlés successivement :

- **Poste 1** : distributeur de solvants
- **Poste 2** : réacteur polyvalent
- **Poste 3** : réacteur spécial
- **Poste 4** : essoreuse

L'analyseur transportable μ -TD/ μ -CG/SM est installé sous abri, à une distance équivalente des différents points de prélèvement. Une ligne de transfert permet, à l'aide d'une pompe relais, de faire transiter un mélange représentatif depuis le poste de travail, jusqu'à la prise d'échantillon de l'analyseur. La canalisation est en polychlorure de vinyle (PVC), non chauffée, d'une longueur de 30 mètres et d'un diamètre de 7 millimètres. Le débit gazeux circulant en permanence à l'intérieur est de l'ordre de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ainsi, l'équivalent du volume de la ligne de transfert est aspiré en 23 secondes. Pour chaque poste de travail, l'air est prélevé à hauteur d'homme, c'est-à-dire à environ 1,7 mètres du sol.

Les paramètres d'enrichissement sont choisis de manière à trouver un compromis entre la durée du cycle, le volume échantillonné et le débit d'échantillonnage, si bien que l'intervalle de temps entre deux mesures est de 15 minutes tout au long de la campagne.

Concernant le micro-chromatographe, seul un module chromatographique est utilisé. Le couplage est mis en œuvre avec le spectromètre de masse, paramétré pour permettre l'identification et la quantification de l'ensemble des produits détectés.

Enfin, les dimensions de la ligne de transfert entre le μ -CG et le spectromètre de masse sont optimisées de manière à ne pas nécessiter le chauffage de l'interface comme méthode d'ajustement du débit prélevé par le spectromètre de masse. Dans ces conditions, la température de l'interface est à peu près constante, au voisinage de la température ambiante.

Les paramètres d'enrichissement, les conditions chromatographiques et les réglages du spectromètre de masse sont présentés dans l'annexe 13.

III-2.2. Résultats

Au cours des 111 heures d'analyse, 440 mesures sont conduites, réparties sur les 4 postes de travail étudiés. Au total, 21 produits organiques volatils différents sont détectés et identifiés avec le couplage μ -TD/ μ -CG/SM. Les profils d'évolution des concentrations des principaux composés, obtenus pour chaque point de prélèvement, sont représentés sur les annexes 14 à 19. Parmi les produits minoritaires, non représentés, figurent le cyclohexane, le n-hexane, le valylène et la pyridine.

Pour le traitement quantitatif des résultats, la réponse du spectromètre de masse est privilégiée devant celle du micro-catharomètre. Le détecteur de masse présente en effet l'avantage d'une meilleure sensibilité et donc une limite de détection plus basse. La possibilité de ne considérer qu'un seul ion caractéristique, pour chaque composé, facilite également l'intégration de chaque pic et donc la quantification à partir du signal enregistré par le spectromètre de masse.

Le micro-catharomètre présente néanmoins un avantage, la réponse de ce détecteur reste inchangée entre une utilisation du couplage au laboratoire et un fonctionnement sur le terrain. Ceci est beaucoup moins évident avec le spectromètre de masse, dont la réponse dépend d'un grand nombre de paramètres à commencer par la température d'interface.

Le signal du micro-catharomètre permet de valider la réponse du spectromètre de masse sur site, par rapport à celle obtenue au cours de l'étape d'étalonnage en laboratoire. Il est ainsi possible de tenir compte d'une variation du signal du détecteur de masse si celle-ci est confirmée et de déterminer le facteur de correction nécessaire.

III-2.3. Étude d'après campagne

De retour au laboratoire, il s'agit d'étalonner les deux détecteurs de l'analyseur transportable, avec les produits majoritaires rencontrés sur site. Pour cela, le couplage μ -

TD/ μ -CG/SM est placé dans les mêmes conditions d'utilisation que sur le terrain. La ligne de prélèvement de 30 mètres est conservée et permet de faire transiter un mélange représentatif à partir de la source d'émission contrôlée, jusqu'à l'entrée d'échantillon de l'analyseur.

L'étalonnage des détecteurs est conduit en deux étapes successives, chaque produit étant considéré indépendamment des autres. La première étape consiste à étalonner les détecteurs du couplage μ -CG/SM, sans enrichissement, à des concentrations de l'ordre de la ppm_v. Au cours de la seconde étape, les concentrations sont abaissées aux ppb_v et l'étalonnage des détecteurs fait alors intervenir la préconcentration. Il est ainsi possible de déterminer un facteur d'enrichissement pour chaque produit, qu'il faut ensuite appliquer aux résultats obtenus sur site.

La prise en compte des paramètres susceptibles d'influencer le résultat quantitatif est cependant obligatoire, tels que les phénomènes de compétition entre composés et l'effet mémoire rencontrés au niveau de l'étape d'enrichissement.

Au cours de cette étude d'après campagne, la multiplication des mesures permet de s'assurer de leur bonne répétabilité. Pour chaque atmosphère générée à partir de la source d'émission contrôlée, dans le but de mesurer une concentration avec l'analyseur, une série d'au moins une dizaine d'analyses est conduite.

III-2.3.1. Étalonnage des détecteurs

Le couplage μ -CG/SM, sans enrichissement, est étalonné successivement avec 6 produits présents sur le terrain : acétone, méthyléthylcétone (MEC), acétate d'éthyle, tétrahydrofurane (THF), n-heptane et toluène. Parmi ces 6 composés, le n-heptane a été retenu pour servir de base d'étalonnage de 4 isomères supplémentaires (méthylcyclohexane, éthylcyclopentane, 3-méthylhexane et 2-méthylhexane), dont les réponses avec le détecteur micro-catharomètre sont considérées équivalentes, ainsi que celles avec le spectromètre de masse. Ces 5 alcanes sont regroupés par la suite sous l'appellation "**Total C₇**".

Les ions caractéristiques considérés pour le traitement quantitatif des données du détecteur de masse sont les ions $m/z = 58; 72; 43; 71; 100$ et 91 , correspondant respectivement à l'acétone, la MEC, l'acétate d'éthyle, le THF, le n-heptane et le toluène.

L'annexe 20 rassemble les droites d'étalonnage obtenues pour les 6 produits, à partir des concentrations générées avec la source d'émission contrôlée.

III-2.3.2. Détermination des facteurs d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement des 6 produits étalonnés est mesuré expérimentalement, dans les mêmes conditions de préconcentration que celles utilisées sur le terrain. Il s'agit de déterminer le rapport entre la concentration mesurée et la concentration réelle dans l'air prélevé. Pour cela, différents teneurs dans le domaine des ppb_v sont indépendamment générées pour chaque produit, à partir de la source d'émission contrôlée. L'annexe 21 rassemble les droites expérimentales obtenues et les facteurs d'enrichissement associés. Le facteur d'enrichissement déterminé pour le n-heptane est par la suite appliqué aux 4 isomères de ce composé.

III-2.3.3. Exemple de résultat analytique

L'annexe 22 présente un exemple des deux chromatogrammes types obtenus pour une analyse avec le couplage μ -TD/ μ -CG/SM, au cours de cette campagne. Il s'agit de l'analyse du mélange des six produits étalonnés, à des concentrations de plusieurs centaines de ppb_v. Le premier chromatogramme correspond au signal enregistré par le micro-catharomètre. Le second est reconstruit à partir des données du spectromètre de masse (courant des ions $m/z = 58; 72; 43; 71; 100$ et 91). Cet exemple illustre notamment la meilleure sensibilité du spectromètre de masse par rapport au micro-catharomètre : d'un facteur dix environ.

III-2.3.4. Paramètres influençant le résultat quantitatif

III-2.3.4.1. Le volume de perçage

Le tableau 3.1. ci-dessous rassemble les volumes de perçage des 6 composés étudiés. Les volumes correspondent à la température d'échantillonnage de 45°C utilisée et sont calculés à partir des tables fournies par la société SIS [125].

	Acétone	MEC	Acétate d'éthyle	THF	n-Heptane	Toluène
Point d'ébullition (°C)	56,1	79,6	77	66	98,4	110,6
Volume de perçage (mL) 45°C; Tenax TA™ 150 mg	156	787	627	inconnu	2030	10879

Tableau 3.1. : volumes de perçage des 6 composés

Il apparaît que le volume de perçage de l'acétone est inférieur au volume échantillonné de 500 mL, utilisé au cours de la présente étude. Par définition, la fixation du produit sur le support adsorbant n'est pas totale, ce qui est confirmé par le faible facteur d'enrichissement obtenu ($F = 72$). La conséquence directe est que le prélèvement ne peut être considéré comme réellement représentatif de la concentration moyenne de l'acétone, sur toute la durée de l'échantillonnage. La quantification n'est qu'approximative pour ce composé, bien que l'incertitude soit modérée par la courte durée du prélèvement (5 minutes).

Concernant le THF, sa température d'ébullition de 66°C peut laisser supposer un volume de perçage inférieur à 500 mL. Le facteur d'enrichissement associé de 177, plus faible que ceux des 4 autres composés étudiés, corrobore cette hypothèse.

Pour la MEC, l'acétate d'éthyle, le n-heptane et le toluène, leurs volumes de perçage respectifs indiquent une fixation théoriquement complète du produit sur le Tenax TA™, au cours de l'échantillonnage.

III-2.3.4.2. Phénomène de compétition entre les composés

Les facteurs d'enrichissement respectifs des 6 produits majoritaires ont été précédemment déterminés de manière indépendante. Les atmosphères générées pour les différents étalonnages correspondaient à chaque fois au composé seul dans l'air.

Comme le montrent les profils d'évolution des concentrations obtenus sur site (*cf.* Annexes 14 à 19), l'air analysé en ambiance de travail est en réalité constitué de plusieurs produits présents dans des teneurs comparables. Les différents composés sont ainsi susceptibles d'entrer en compétition, au cours de l'étape d'accumulation sur le matériau Tenax TA™ permettant la préconcentration. Ce phénomène de compétition dépend essentiellement de la différence d'affinité des produits pour le Tenax TA™.

Il s'agit donc de déterminer pour chaque composé, l'influence de la présence des autres COV sur le facteur d'enrichissement.

Pour l'expérience, une atmosphère constituée des 6 produits majoritaires étudiés est générée à partir du banc d'étalonnage. La solution injectée avec un débit contrôlé est un mélange équivolumique des 6 composés organiques volatils. Comme pour l'étalonnage des produits seuls, les facteurs d'enrichissement sont déterminés en deux étapes successives. Dans un premier temps, les détecteurs de l'analyseur sont étalonnés sans préconcentration. Plusieurs séries d'analyses sont ensuite conduites avec le couplage μ -TD/ μ -CG/SM, à partir de concentrations générées dans le domaine des ppb_v. La figure 3.1. ci-après rassemble les droites expérimentales obtenues et le tableau 3.2. les facteurs d'enrichissement associés.

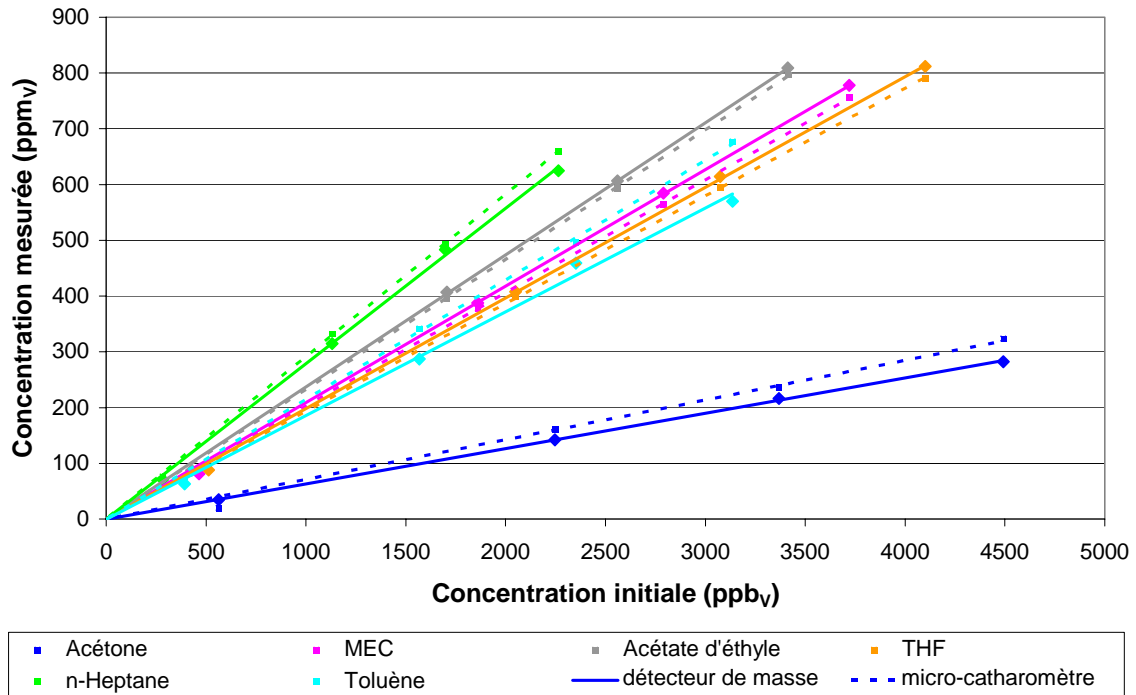


Figure 3.1. : détermination des facteurs d'enrichissement dans le cas d'un mélange

	Facteur d'enrichissement du produit seul (détecteur de masse)	Facteur d'enrichissement du produit en mélange (détecteur de masse)	Différence
Acétone	72	63	- 13 %
MEC	217	209	- 4 %
Acétate d'éthyle	264	237	- 10 %
THF	177	198	+ 12 %
n-Heptane	282	279	- 1 %
Toluène	217	186	- 14 %

Tableau 3.2. : influence du mélange sur le facteur d'enrichissement

L'expérience permet de mettre en évidence une diminution du facteur d'enrichissement pour la majorité des produits. Cette diminution laisse supposer que la quantité de produit accumulé est inférieure dans le cas d'un mélange et donc que la fixation sur le matériau

adsorbant est incomplète. La MEC et le n-heptane semblent néanmoins peu affectés par la présence des autres COV.

Le THF possède en revanche un facteur d'enrichissement plus important. Cette amélioration signifie que la quantité de tétrahydrofurane injectée après désorption est supérieure dans le cas du mélange des 6 produits. Une augmentation du volume de perçage et donc de la quantité de produit accumulé, consécutive à la présence d'autres composés, pourrait justifier l'amélioration du facteur d'enrichissement du THF. L'hypothèse la plus probable reste cependant un décalage dans le temps du maximum de la quantité de tétrahydrofurane désorbé au cours de l'étape d'injection (*cf.* Chapitre II-4.2.).

Le traitement quantitatif des résultats d'analyses obtenus sur site suppose donc de tenir compte des interactions possibles entre les différents composés rencontrés. Il est cependant impossible de considérer la totalité des produits en raison de leur nombre trop important. La méthode consiste donc à ne sélectionner que les composés majoritaires, dans la mesure du possible. L'autre solution, adoptée pour la présente étude, est de négliger ces interactions et étalonner les COV indépendamment les uns des autres.

III-2.3.4.3. Effet mémoire

Il a été démontré précédemment (*cf.* Chapitre II-4.2.) que la quantité de produit fixée dans le tube d'adsorption du μ -TD n'est pas totalement extraite au cours de l'étape d'injection du cycle d'analyse. Par ailleurs, l'étape suivante de nettoyage du support adsorbant, par rétrobalayage à température élevée (*cf.* Chapitre II-2.3.2.4.), ne dure que 25 secondes. Ainsi, pour chaque cycle d'analyse, une quantité indésirable de produit issue du prélèvement précédent peut persister dans le tube d'adsorption.

Il s'agit de mettre en évidence ce phénomène appelé l'effet mémoire et de déterminer son influence sur le résultat quantitatif. Pour cela, une analyse du mélange des 6 produits est dans un premier temps conduite avec le couplage μ -TD/ μ -CG/SM. Deux cycles sans accumulation sont ensuite programmés, de manière à analyser exclusivement les produits encore présents dans le tube d'adsorption. La figure 3.2. ci-après regroupe les quantités mesurées au cours des trois analyses successives, ainsi que les pourcentages associés.

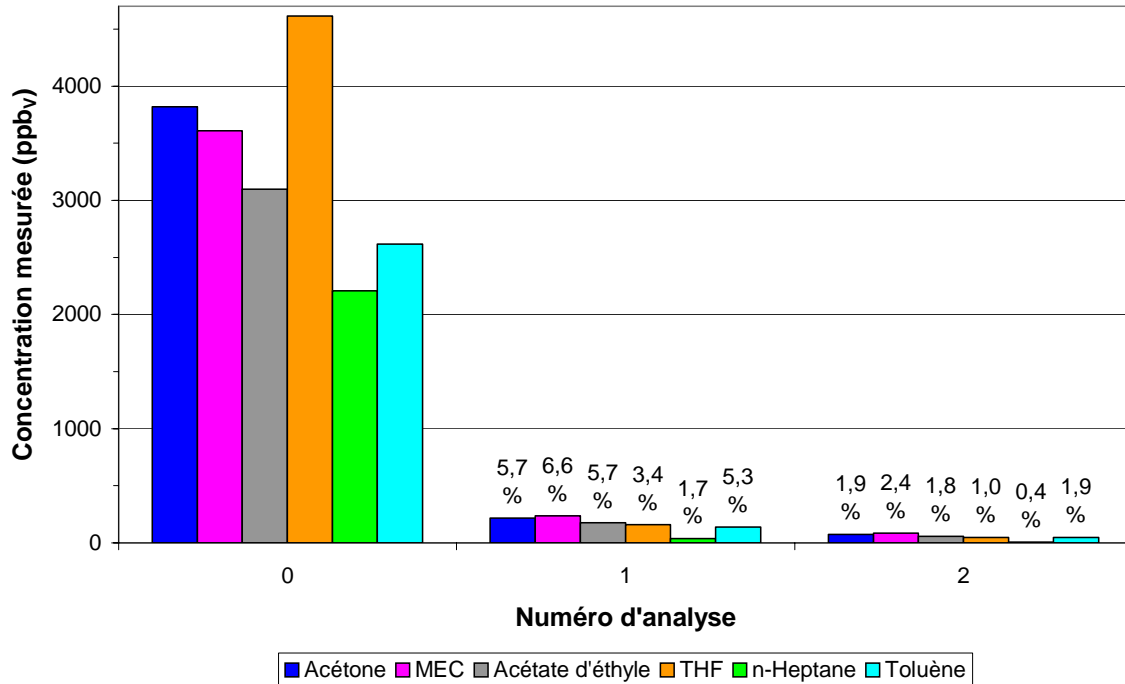


Figure 3.2. : mise en évidence de l'effet mémoire

L'expérience a permis de mieux caractériser l'effet mémoire. Celui-ci correspond à environ 6 % de la quantité de produit précédemment mesurée, puis 2 % au cours du second cycle.

Bien que le phénomène ne paraisse pas négligeable, il est important de préciser que celui-ci est également présent au cours des étalonnages avec préconcentration. L'effet mémoire est ainsi pris en compte dans la détermination des facteurs d'enrichissement.

D'autre part, aucune augmentation erronée de la concentration mesurée avec le couplage μ -TD/ μ -CG/SM, causée par un accroissement permanent de l'effet mémoire au cours d'une série d'analyse, n'a été constatée. Les essais de répétabilité des mesures, conduits avec l'analyseur transportable, présentent un coefficient de variation au maximum de 4 %.

III-2.4. Interprétation des résultats obtenus sur site

Le tableau 3.3. ci-après donne un aperçu des résultats quantitatifs obtenus sur le terrain. A chaque produit est associée la valeur limite de moyenne d'exposition (VME)

réglementaire. Ces données, applicables en France, sont fournies par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).

Les concentrations maximales mesurées pour chaque poste de travail contrôlé sont présentées, ainsi que les durées d'analyse correspondantes.

	Valeur limite de moyenne d'exposition sur 8 heures (ppb _v)	Distributeur de solvants	Réacteur polyvalent	Réacteur spécial	Essoreuse
		Durée des analyses			
		15H 30min	69H 15min	5H	21H 15min
Acétone	750000	8727	47848	1886	168472
MEC	200000	-	5609	67	409
Acétate d'éthyle	400000	4696	677	812	4814
THF	200000	49356	104	7583	86
Total C₇ (cf. page 87)	400000	-	156	41	544
Toluène	100000	25548	2464	1940	1731

Tableau 3.3. : concentrations maximales mesurées sur site (ppb_v)

Il apparaît que les concentrations maximales mesurées et donc à fortiori les concentrations moyennes, sont inférieures aux valeurs réglementaires pour les 6 produits. La campagne de mesures ne révèle donc pas de pollution critique des atmosphères de travail contrôlées.

Concernant les profils d'évolution des concentrations obtenus (cf. Annexes 14 à 19) et la nature des produits détectés, ceux-ci sont en adéquation avec l'ensemble de la production de l'usine concernée par cette investigation. Les teneurs mesurées corréleront dans le temps le niveau d'activité du poste de travail étudié.

III-3. Analyses hors site

Le couplage μ -TD/ μ -CG/SM assure une fonction décisive : contribuer à l'établissement d'un diagnostic rapide et fiable, y compris quantitatif, au plus près des sources d'émission, c'est à dire sur site.

La technique complémentaire, dite d'analyse hors site, est également employée pour la présente étude, de manière à confirmer et éventuellement compléter les résultats obtenus sur le terrain.

III-3.1. Conditions expérimentales

Sept prélèvements d'air sont réalisés sur site, répartis sur les postes de travail 2, 3 et 4, puis rapportés au laboratoire pour l'analyse.

Les échantillons sont obtenus à l'aide d'une pompe volumétrique, à partir de tubes de prélèvement similaires à ceux utilisés avec le thermodésorbent μ -TD. Les dimensions des tubes, en acier inoxydable ou en verre sont 6,3 mm (1/4 pouce) de diamètre extérieur, 5 mm de diamètre intérieur et 90 mm de longueur. La masse d'adsorbant est d'environ 200 mg de Tenax TATM, de granulométrie 60/80 mesh, retenue par des tamis en acier inoxydable et/ou par des bouchons en laine de verre désactivée.

Les prélèvements sont réalisés à la température ambiante d'environ 20°C, à partir du flux gazeux circulant dans la ligne de transfert. Les débits d'échantillonnage sont compris entre 50 et 150 mL.min⁻¹ et les volumes échantillonnés entre 0,75 et 1,20 litres.

L'analyseur est un couplage thermodésorbent/chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse (TD/CG/SM) UNITYTM Markes; 6890 GC/5973 MSD Agilent, équipé du passeur automatique ULTRATM Markes de 100 tubes de prélèvement (*cf.* Annexe 2). La thermodésorption est conduite avec refocalisation dans un piège secondaire, refroidi par effet Peletier.

S'agissant d'un équipement de laboratoire, le chromatographe étant équipé d'une colonne séparative plus longue que celles du μ -CG et moyennant une durée d'analyse plus

conséquente (plusieurs dizaines de minutes), les capacités de dénombrement des espèces présentes sont décuplées par rapport à l'analyseur de terrain.

Les conditions d'analyse des sept prélèvements sont rassemblées dans l'annexe 23.

III-3.2. Résultats

III-3.2.1. Résultats qualitatifs

L'annexe 24 présente un résultat analytique type, obtenu avec le couplage TD/CG/SM de laboratoire. Il s'agit de l'analyse d'un prélèvement réalisé à partir de l'atmosphère de travail du réacteur polyvalent. Le premier chromatogramme correspond à la représentation en fonction du temps du courant ionique total enregistré par le spectromètre de masse. Le second chromatogramme est reconstruit à partir des courants des ions $m/z = 58; 57; 61; 71; 100$ et 65 , correspondant respectivement à l'acétone, la MEC, l'acétate d'éthyle, le THF, le n-heptane et le toluène. Ces mêmes ions caractéristiques seront par la suite considérés pour le traitement quantitatif des résultats.

L'analyse met en évidence un grand nombre de composés, plus d'une centaine, dont ceux déjà détectés sur site par le couplage μ -TD/ μ -CG/SM. D'autres produits, moins volatils, sont également identifiés, parmi lesquels le dichlorobenzène et le phénol.

L'exemple illustre ainsi la complexité de la matrice étudiée et les capacités de dénombrement de la technique analytique de laboratoire.

III-3.2.2. Résultats quantitatifs

Il s'agit d'obtenir un résultat quantitatif pour les 6 produits étudiés, à partir des prélèvements analysés hors site. Les concentrations mesurées seront ensuite comparées aux teneurs issues des analyses conduites sur le terrain.

Il est dans un premier temps nécessaire de tracer les courbes d'étalonnage des produits étudiés. Plusieurs atmosphères, constituées des 6 composés, sont établies à partir de la source d'émission contrôlée. Pour chaque niveau de concentration généré, deux prélèvements sont

réalisés dans les mêmes conditions que sur site. Les débits d'échantillonnage sont compris entre 100 et 130 mL.min⁻¹ et les volumes échantillonnés entre 0,55 et 0,95 litres.

Connaissant le volume de gaz prélevé et la concentration des composés dans le mélange, il est possible de déduire la quantité de produit théoriquement fixée. Sur le même principe, pour chaque échantillon il est possible de calculer une concentration à partir de la quantité de produit mesurée et du volume de prélèvement.

La figure 3.3. ci-dessous rassemble les droites d'étalonnage obtenues pour les 6 composés.

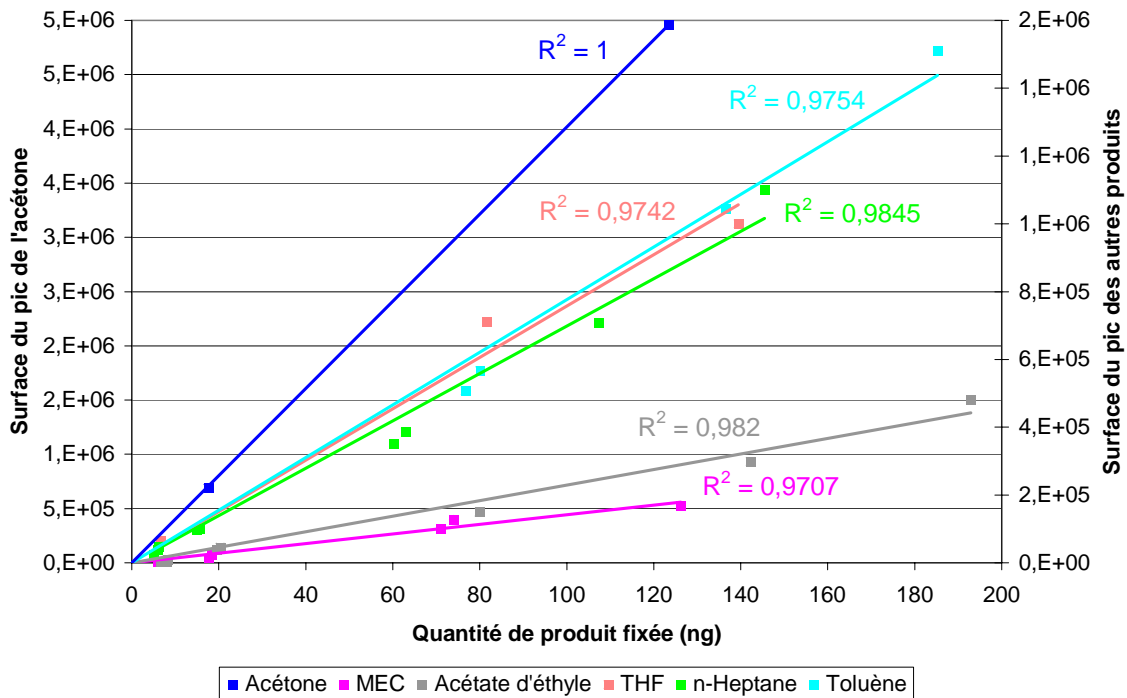


Figure 3.3. : droites d'étalonnage obtenues avec la technique d'analyse hors site

Le tableau 3.4. ci-après résume en partie les concentrations déduites des prélèvements réalisés sur site et analysés au laboratoire. Celles-ci sont confrontées aux teneurs mesurées au même moment avec l'analyseur transportable μ -TD/ μ -CG/SM.

	Réacteur polyvalent		Réacteur spécial		Essoreuse	
	le 14/11/03 à 15H00		le 17/11/03 à 14H15		le 18/11/03 à 14H45	
	Technique hors site	μ -TD/ μ -CG/SM	Technique hors site	μ -TD/ μ -CG/SM	Technique hors site	μ -TD/ μ -CG/SM
Acétone	21	11237	5	1340	3	1361
MEC	119	58	35	27	78	179
Acétate d'éthyle	21	68	313	293	137	51
THF	34	3	121	1196	62	14
n-Heptane	3	0	3	1	3	1
Toluène	494	499	342	712	120	358

Tableau 3.4. : tableau comparatif des résultats quantitatifs des deux techniques d'analyse (ppb_v)

Un écart considérable apparaît entre les concentrations de l'acétone mesurées par les deux méthodes. Il semblerait en effet que les conditions expérimentales de la technique d'analyse hors site étaient inadaptées à la mesure de ce composé. La purge du tube échantillon avec de l'hélium, imposée par la méthode avant chaque désorption, pourrait entraîner une perte de l'acétone initialement fixée.

En revanche, pour les 5 autres produits, les différences de concentrations obtenues avec les deux techniques analytiques sont davantage acceptables.

Malgré une imprécision apparente qui peut paraître importante, il convient de rappeler que les concentrations sont exprimées en ppb_v. L'acétone et le THF mis à part, les écarts de résultats rencontrés entre les deux méthodes, dans un rapport au pire de 1/3, ne constituent pas un argument rédhibitoire.

Cette expérience ne permet pas de déterminer les causes exactes de l'imprécision constatée, ni laquelle des deux techniques incriminer davantage. La comparaison des résultats obtenus avec les méthodes d'analyse *in situ* et de laboratoire est néanmoins possible.

III-3.3. Comparaison des sensibilités des deux techniques d'analyse

Il s'agit de confronter la sensibilité de l'analyseur transportable à celle de la technique TD/CG/SM de laboratoire. L'expérience doit permettre d'apprécier l'importance de la division de l'échantillon au cours de l'étape d'injection du couplage μ -TD/ μ -CG/SM (cf. Chapitre II-4.2.). Il s'est en effet avéré que cette division entraîne une perte non négligeable de la quantité de produit initialement accumulée par le préconcentrateur.

Le principe consiste à comparer les réponses des détecteurs de masse des deux techniques, pour des prélèvements gazeux comparables. La comparaison est possible car il s'agit dans les deux cas du même type de spectromètre de masse 5973 MSD Agilent.

III-3.3.1. Conditions expérimentales

Pour cette expérience, les tubes de prélèvement employés avec les deux techniques sont similaires. La masse d'adsorbant correspond à 200 mg de Tenax TA™ de granulométrie 60/80 mesh.

Les produits étudiés séparément sont choisis arbitrairement. Il s'agit du 1,2-dichloropropane et du toluène, dont les concentrations générées à partir de la source d'émission contrôlée sont de 30 ppbv. Les volumes de prélèvement, inférieurs aux volumes de perçage, sont de 1 L pour le 1,2-dichloropropane et 500 mL pour le toluène, ce qui correspond à des quantités de produit fixé respectivement de 136 et 55 ng.

L'analyseur TD/CG/SM est utilisé en mode "sans division/sans division", c'est-à-dire avec une injection complète de la quantité de produit désorbé.

Pour l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM, les conditions de fonctionnement de l'interface entre le détecteur catharomètre du micro-chromatographe et le spectromètre de masse sont optimisées de manière à s'approcher au plus près d'un rendement de 100 %. La perte de produit est alors négligeable entre les deux détecteurs.

La comparaison des réponses du spectromètre de masse pour les deux techniques se fait à partir des surfaces de pic de l'ion caractéristique de chaque produit ($m/z=63$ pour le 1,2-dichloropropane et $m/z=91$ pour le toluène).

Cette comparaison suppose que les deux détecteurs de masse possèdent un même coefficient de réponse intrinsèque, ce qui, en pratique, est impossible. La méthode de calibration interne du spectromètre de masse, utilisant le composé perfluorotributylamine (PFTBA), permet néanmoins de s'assurer que cette différence peut également être négligée (inférieure à 4 %).

III-3.3.2. Résultats

L'expérience permet, à partir des deux composés organiques volatils, de mettre en évidence pour le couplage μ -TD/ μ -CG/SM, une sensibilité environ 1200 fois inférieure à celle de l'analyseur TD/CG/SM.

Avec la technique de laboratoire, la quantité de produit désorbé est injectée en totalité dans la colonne du chromatographe. La différence de sensibilité entre les deux analyseurs laisse donc supposer que dans le cas du couplage μ -TD/ μ -CG/SM, seulement 0,08 % ($1/1200^{\text{ème}}$) de la quantité de produit réellement accumulée sur le matériau adsorbant est injectée dans la colonne du micro-chromatographe. Les 99,92 % restant sont à la fois rejetés à l'évent du micro-chromatographe après avoir balayé la boucle d'échantillonnage de l'appareil, ou encore présents dans le tube de prélèvement après l'étape d'injection.

Il semble donc évident qu'une amélioration très sensible peut être apportée au niveau du rendement de la quantité de produit injecté. Cependant, en l'état actuel du dispositif, il est difficile d'intervenir davantage sur l'étape d'injection. Il faudrait désormais envisager une nouvelle génération de système de préconcentration.

III-4. Conclusion

L'application démontre la faisabilité de la technique analytique *in situ* et son intérêt dans le domaine d'application du contrôle de la qualité de l'air.

Les performances de l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM ont été confirmées, notamment sa robustesse par un fonctionnement continu durant 5 jours. La sensibilité du système, de l'ordre de la ppb_v, s'est également révélée suffisante pour l'application. Enfin, la faible sélectivité de la technique analytique s'est illustrée par la détection d'un nombre important de produits : 21 composés au total.

De retour au laboratoire, l'étude d'après campagne a permis de conduire l'étalonnage nécessaire au traitement quantitatif des résultats. Cette étape contribue à la constitution de banques de données qui pourront être utilisées lors de futures campagnes de mesures sur site. Il sera alors possible d'estimer les concentrations directement sur le terrain.

L'étude d'après campagne a par ailleurs permis de conforter l'utilité et l'efficacité de la source d'émission contrôlée.

Les interférences possibles pour le résultat quantitatif ont été isolées et estimées. Bien que l'effet mémoire soit pris en compte au cours de l'étalonnage, sa suppression est un des perfectionnements à apporter au dispositif d'analyse. Le phénomène de compétition entre les composés a également été mis en évidence, mais constitue un paramètre difficilement maîtrisable dans sa globalité.

L'amélioration prioritaire demeure la diminution de la quantité de produit perdu au cours de l'étape d'injection (99,92 %), pénalisante en terme de sensibilité du système.

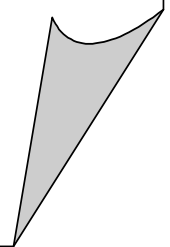
Les résultats obtenus avec l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM ont été confirmés en partie par les analyses hors site conduites *a posteriori*. Dans le cadre du contrôle d'hygiène et de sécurité réalisé dans l'usine, aucun dépassement des concentrations limites d'exposition réglementaires n'a été constaté pour les produits étudiés.

L'utilisation de la méthode analytique de laboratoire a également permis de souligner les avantages et les inconvénients des deux techniques, mais surtout leur complémentarité. L'analyseur transportable μ -TD/ μ -CG/SM assure le suivi *in situ*, en quasi temps réel, de

l'évolution des concentrations d'un grand nombre de COV. En revanche, la méthode analytique de laboratoire permet la caractérisation de la majorité des composés présents sur le site.

Les investigations en matière d'analyse de l'air sont souvent difficiles à prédire sur le plan qualitatif comme quantitatif. L'utilisation de la technique d'analyse *in situ* peut donc s'avérer infructueuse si aucune étude sur la nature et la concentration des produits sur le terrain n'a été réalisée au préalable. Cette étude suppose alors le concours de la technique complémentaire d'analyse hors site.

CONCLUSION
GÉNÉRALE



Le contrôle de la qualité de l'air est aujourd'hui une préoccupation grandissante. En conséquence, l'identification des émissions industrielles gazeuses et l'évaluation des teneurs atmosphériques, deviennent des demandes courantes. De plus, les responsables doivent désormais être en mesure de prendre des décisions rapides basées sur des résultats fiables et représentatifs.

L'objectif de la thèse était le développement d'une méthode analytique inédite, permettant l'analyse *in situ* des composés organiques volatils à l'état de traces dans l'air.

Au terme de l'étude, il s'avère que le couplage μ -TD/ μ -CG/SM mis au point, répond avec succès au domaine d'application recherché. Il s'agit en effet d'une technique d'analyse performante, à la fois sensible, opérationnelle sur site, fonctionnant en continu et universelle. L'analyseur transportable offre la possibilité de réunir sur le terrain, les éléments qui concourent à l'établissement d'un diagnostic rapide et complet, sans nécessiter de transport d'échantillon.

Le développement de l'analyseur et l'optimisation de ses performances analytiques ont avant tout nécessité un travail conséquent en matière d'instrumentation. La somme des connaissances acquises au cours de l'étude a d'ailleurs conduit à la rédaction et au dépôt de deux brevets internationaux concernant le couplage μ -TD/ μ -CG/SM. Un troisième brevet international déposé concerne la source d'émission contrôlée, développée pour permettre la validation de l'analyseur au laboratoire.

La mise au point et l'optimisation de fonctionnement du couplage entre le thermodésorbeur et le micro-chromatographe, nouvellement développé, a dans un premier temps été nécessaire. De manière à valider les résultats obtenus à partir de l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM, l'ensemble des paramètres concernant l'étape de préconcentration a ensuite été considéré. Ainsi, la confirmation des résultats quantitatifs annoncés a pu être apportée scientifiquement.

Le travail de thèse a permis d'acquérir la maîtrise de la technique d'adsorption/thermodésorption à partir d'un support solide, en l'occurrence le Tenax TA™.

Cette méthode de préconcentration est actuellement la plus couramment employée dans le domaine de l'analyse de gaz *in situ*.

Si ses performances en matière d'enrichissement et d'analyse qualitative sont établies depuis longtemps, son utilisation pour des mesures quantitatives est en revanche plus délicate. L'étape de préconcentration exige en effet du manipulateur des connaissances et une attention particulière.

Finalement, le couplage μ -TD/ μ -CG/SM est le fruit d'une combinaison, la plus aboutie possible actuellement, d'équipements ou appareils qui additionnent les performances : le tube d'adsorption permet d'enrichir, le μ -TD restitue les produits concentrés, le μ -CG conduit leur séparation et le détecteur de masse donne l'identification et contribue à la quantification.

Le type de prestation apporté par l'ensemble thermodésorbeur/micro-chromatographe/spectromètre de masse, sans équivalence directe en chimie analytique, présente un avenir certain. **L'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM permet, en quelques minutes, de conduire l'analyse qualitative et quantitative *in situ* d'une large gamme de COV, de la ppm_v jusqu'à la ppb_v dans l'air.**

Les travaux de recherche ont d'ailleurs donné lieu à un transfert de technologie et à la création de la société TERA Technologie. Dans le cadre du contrôle de la pollution de l'air, la fonction de cette société est d'offrir aux industriels une prestation analytique innovante par rapport aux techniques traditionnelles d'analyse des COV. C'est aujourd'hui un des précurseurs dans l'utilisation commerciale de l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM.

La société conforte ainsi quotidiennement la mobilité de la technique analytique, sa robustesse et son aptitude à fonctionner *in situ*.

La comparaison des sensibilités avec la méthode TD/CG/SM de laboratoire, a cependant confirmé la nécessité et la possibilité d'optimiser le rendement d'injection de l'analyseur transportable, actuellement de 0,08 %. Un accroissement de la quantité de produit injectée permettrait en effet d'augmenter de manière significative la sensibilité du couplage μ -TD/ μ -CG/SM. Le volume prélevé serait en outre diminué et par conséquent la durée du cycle de préconcentration également.

A ce sujet, la nouvelle génération du système d'enrichissement adapté au micro-chromatographe est dorénavant et déjà à l'étude. Le dispositif, intégré au μ -CG, tend à réduire considérablement les volumes morts et à obtenir un rendement proche de 100 % entre la quantité de produit accumulée et celle injectée.

Enfin la miniaturisation du spectromètre de masse est également en développement. Ainsi le couplage μ -TD/ μ -CG/SM devrait à l'avenir évoluer d'un système transportable, vers un analyseur portable toujours plus performant.

La problématique de départ, sur le thème de la détection *in situ* du tributylphosphate dans l'air, reste d'actualité. Les travaux de recherche ont néanmoins permis de préciser les axes éventuels de progrès à suivre.

Le micro-chromatographe s'étant révélé inadapté à la mesure du TBP, une amélioration de ses performances analytiques s'impose (températures, inertie, etc...). La substitution de la micro-chromatographie par une technique plus conventionnelle de chromatographie ultra-rapide, pourrait également être une solution intéressante.

Liste des illustrations

Liste des figures

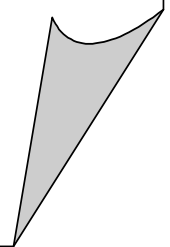
<u>Figure 1.1.</u> : classement des COV selon leur point d'ébullition et adsorbants appropriés	34
<u>Figure 2.1.</u> : schéma d'un micro-chromatographe modèle P200 Agilent	39
<u>Figure 2.2.</u> : schéma du module analytique	39
<u>Figure 2.3.</u> : courbe de Van Deemter	41
<u>Figure 2.4.</u> : schéma du couplage ouvert. (1) colonne; (2) rétrécissement; (3) capillaire; (4) flux d'hélium	44
<u>Figure 2.5.</u> : bruit de fond sans entrée d'air	48
<u>Figure 2.6.</u> : bruit de fond avec entrée d'air	48
<u>Figure 2.7.</u> : démonstration du phénomène dynamique	50
<u>Figure 2.8.</u> : utilisation du micro-catharomètre comme détecteur de fuite	52
<u>Figure 2.9.</u> : utilisation du détecteur de fuite LD-228	52
<u>Figure 2.10.</u> : utilisation d'un capteur de pression	55
<u>Figure 2.11.</u> : état du bruit de fond (colonne : 40°C; interface : 27°C)	58
<u>Figure 2.12.</u> : état du bruit de fond (colonne : 115°C; interface : 27°C)	60
<u>Figure 2.13.</u> : état du bruit de fond (colonne : 115°C; interface : 45°C)	60
<u>Figure 2.14.</u> : schéma du tube d'adsorption	65
<u>Figure 2.15.</u> : schéma de l'étape d'échantillonnage du μ -TD	66
<u>Figure 2.16.</u> : schéma de l'étape de thermodésorption du μ -TD	67
<u>Figure 2.17.</u> : schéma de l'étape d'injection du μ -TD	67
<u>Figure 2.18.</u> : schéma de l'étape de nettoyage du μ -TD	68
<u>Figure 2.19.</u> : illustration du régime permanent atteint avec la source d'émission contrôlée	74

<u>Figure 2.20.</u> : profils de désorption caractéristiques pour le toluène, l'heptane et le dichloropropane	77
<u>Figure 2.21.</u> : mise en évidence du volume de perçage avec le μ -TD (150 mg de Tenax TA™ à 45°C)	80
<u>Figure 3.1.</u> : détermination des facteurs d'enrichissement dans le cas d'un mélange	91
<u>Figure 3.2.</u> : mise en évidence de l'effet mémoire	93
<u>Figure 3.3.</u> : droites d'étalonnage obtenues avec la technique d'analyse hors site	97

Liste des tableaux

<u>Tableau 2.1.</u> : caractéristiques techniques du μ -TD	68
<u>Tableau 3.1.</u> : volumes de perçage des 6 composés	89
<u>Tableau 3.2.</u> : influence du mélange sur le facteur d'enrichissement	91
<u>Tableau 3.3.</u> : concentrations maximales mesurées sur site (ppb _v)	94
<u>Tableau 3.4.</u> : tableau comparatif des résultats quantitatifs des deux techniques d'analyse (ppb _v)	98

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



-
- [1] Rautio, M.; Bjoerk, H.; Haekkinen, V.; Kostianen, O.; Kuitunen, M. L.; Lehtonen, P.; Mesilaakso, M.; Soederstroem, M. Application of CWC analytical procedures for safeguard analysis of phosphorous-containing organic chemical signatures from environmental samples. Final report on Task FIN A844 on the Finish Support Program to IAEA safeguards. [Rapp.] STUK-YTO-TR 77 March **1995**, Finland.
- [2] Schulz, W. W.; Navratil, J. D. Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I. **1984**, CRC Press, Florida.
- [3] Skene, W.G.; Krzymien, M.E. Vapor pressure of tri-n-butyl phosphate. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 394-397.
- [4] Houweling, S.; Dentener, F.; Lelieveld, J. The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 10673-10696.
- [5] Anonymous WHO Air Quality Guidelines for Europe. **1987**, *European Series* 23, Geneva, CH.
- [6] Momas, I.; Caillard, J.F.; Lesaffre, B. Plan national santé environnement. Rapport final de la commission d'orientation, 12 février **2004**, France.
- [7] Jacob, V.; Denis, I.; Foster, P. La métrologie des composés organiques volatils (COV) : méthodes et difficultés. *Analisis Magazine* **1998**, *26(9)*, M33-M37.
- [8] Hodgson, A. T. A review and a limited comparison of methods for measuring total volatile organic compounds in indoor air. *Indoor Air* **1995**, *5*, 247-257.
- [9] Dewulf, J.; Van Langenhove, H. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry* **2002**, *21(9-10)*, 637-645.

- [10] Rafson, H. J. Odor and VOC control handbook. **1998**, McGraw-Hill, USA.
- [11] Salthammer, T. Organic indoor air pollutants. **1999**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [12] Mitra, Somenath; Feng, Chaohua; Zhu, Naihong; McAllister, Gary Application and field validation of a continuous nonmethane organic carbon analyser. *Journal of the Air & Waste Management Association* **2001**, 51(6), 861-868.
- [13] Andersson, K.; Bakke, J. V.; Bjorseth, O.; Bornehag, C. G.; Clausen, G.; Hongso, J. K.; Kjellman, M.; Kjaergaard, S.; Levy, F.; Molhave, L.; Skerfving, S.; Sundell, J. TVOC and health in non-industrial indoor environments – Report from a Nordic scientific consensus meeting at Langholmen in Stockholm, 1996. *Indoor Air* **1997**, 7, 78-91.
- [14] Molhave, L.; Clausen, G.; Berglund, B.; De Ceaurriz, J.; Kettrup, A.; Lindvall, T.; Maroni, M.; Pickering, A. C.; Risse, U.; Rothweiler, H.; Seifert, B.;Younes, M. Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations. *Indoor Air* **1997**, 7, 225-240.
- [15] Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations. *Indoor Air Quality and its Impact on Man*. **1997**, 19, EC-European Commission, Luxembourg.
- [16] <http://www.fire-end.com/gasmonitors-vx500.htm>
- [17] <http://www.bdal.com/opag22.html>
- [18] Mao, Zhuoxiong; Demirgian, Jack; Mathew, Alex; Hyre, Richard Use of Fourier transform infrared spectrometry as a continuous emission monitor. *Waste Management* **1995**, 15(8), 567-577.
- [19] Bunding Lee, K. A.; Clobes, A. L.; Schroeder, J. A.; Hawkins, L. Methods of continuous monitoring of volatile organic compounds in indoor environments. *Proceedings of Indoor Air '93, Helsinki, Finland* **1993**, 2, 245-250.

- [20] Hicks, J. B.; Winegar, E. D.; Sim, C. S. The application of FTIR remote sensing for indoor air quality monitoring. Proceedings of IAQ '92: Environments for People, San Francisco, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. Atlanta, USA **1992**, 251-256.
- [21] Marshall, T. L.; Chaffin, C. T.; Hammaker, R. M.; Fateley, W. G. An introduction to open-path FT-IR atmospheric monitoring. *Environmental Science and Technology* **1994**, 28(5), 224A-232A.
- [22] Di Benedetto, D.; Breuil, P.; Marchand, J. C. Automatic analysis of BTX in ambient air using UV spectrophotometry in comparison with analysis using gas chromatography. World Clean Air & Environment Congress and Exhibition, 12th, Seoul, Republic of Korea Aug. 26-31 **2001**, 1096-1100.
- [23] Ciccioili, P. VOCs and air pollution, in H. J. Th. Bloemer and J. Burn (eds), Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment, Blackie Academic & Professional **1992**, 23-174.
- [24] McClenny, W. A. VOCs and air pollution, in H. J. Th. Bloemer and J. Burn (eds), Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment, Blackie Academic & Professional **1992**, 237-267.
- [25] Rosencwaig, A. Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy. In Elving P.J., Winefordner J.D. and Kolthoff I.M. (eds) Chemical Analysis. **1980**, 57, Wiley, Chichester, UK.
- [26] Bruel & Kjaer Innova Gas detection limits. Bruel & Kjaer Innova Air Tech Instruments **1997**, Naerum, Danmark.
- [27] Diaz, J. A. PhD Thesis, **1999**, University of Minnesota.
- [28] Diaz, J. A.; Gentry, W. R.; Giese, C. F.; Polla, D. L. The 12th ASMS Sanibel Conference on Field Portable Miniature Mass Spectrometry January 22-25 **2000**, 54, Sanibel Island: FL.

- [29] White, A. J.; Blamire, M. G.; Corlett, C. A.; Griffiths, B. W.; Martin, D. M.; Spencer, S. B.; Mullock, S. J. Development of a portable time of flight membrane inlet mass spectrometer for environmental analysis. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 565-5741.
- [30] Holkeboer, D. H.; Karandy, T. L.; Currier, F. C.; Frees, L. C.; Ellefson, R. E. Miniature quadrupole residual gas analyser for process monitoring at milliTorr pressures. *J. Vac. Sci. Technol.* **1998**, *16*, 1157-1162.
- [31] Kornienko, O.; Reilly, P. T. A.; Whitten, W. B.; Ramsey, J. M. Micro ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 50-53.
- [32] Prieto, M. C.; Dietrich, D.; Keville, R.; Hopkins, D. Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics June 1-5 **1997**, 474, Palm Springs: CA.
- [33] Miller, G.; Koch, M.; Hsu, J. P.; Ozuna, F. Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics June 1-5 **1997**, 1163, Palm Springs: CA.
- [34] Nicholas, P. Process and environmental monitoring using mass spectrometry. *Spectroscopy* **1991**, *6*(9), 36-40, 42-5.
- [35] Bohatka, S.; Langer, G.; Szilagyi, J.; Berecz, I. Gas concentration determination in fermentors with quadrupole mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* **1983**, *48*, 277.
- [36] <http://www.horiba.fr/INSTRUMENT/MS-200.htm>
- [37] Wong, P. S. H.; Cooks, R. G.; Cisper, M. E.; Hemberger, P. H. On-line, *in situ* analysis with membrane introduction MS. *Environmental Science and Technology* **1995**, *29*(5), 215A-218A.

- [38] Warneke, C.; van der Veen, C.; Luxembourg, S.; de Gouw, J. A.; Kok, A. Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *International Journal of Mass Spectrometry* **2001**, *207*(3), 167-182.
- [39] Muehlberger, F.; Zimmermann, R.; Kettrup, A. A mobile mass spectrometer for comprehensive on-line analysis of trace and bulk components of complex gas mixtures: parallel application of the laser-based ionization methods VUV single-photon ionization, resonant multiphoton ionization, and laser-induced electron impact ionisation. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*(15), 3590-3604.
- [40] Hafner, Klaus; Zimmermann, Ralf; Rohwer, Egmont R.; Dorfner, Ralph; Kettrup, Antonius A Capillary-Based Supersonic Jet Inlet System for Resonance-Enhanced Laser Ionization Mass Spectrometry: Principle and First On-line Process Analytical Applications. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*(17), 4171-4180.
- [41] Spangler, G. E.; Carrico, J. P.; Campbell, D. N. Recent advances in ion mobility spectrometry for explosives vapor detection. *J. Test. Evaluat.* **1985**, *13*, 234-240.
- [42] Eiceman, G. A.; Nazarov, E. G.; Takjikov, B.; Miller, R.A. Monitoring Volatile Organic Compounds in Ambient Air Inside and Outside Buildings using a Radio-Frequency Based Ion Mobility Analyzer with a Micro-Machined Drift Tube. *Field Analytical Chemistry and Technology*. **2000**, *4*(6), 297-308.
- [43] Miller, R.; Eiceman, G. A.; Nazarov, E. G. A MEMS Field Asymmetric-Ion Mobility Spectrometer (FA-IMS) for Chemical Warfare Agent Detection. *Draper Report no. P-3779* **2000**.
- [44] <http://63.89.158.169/products/Default.asp?Product=23>

- [45] <http://www.bdal.com/raid.html#>
- [46] Kalman, Eva-Lotta; Lofvendahl, Anders; Winqvist, F.; Lundstrom, I. Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *403*(1-2), 31-38.
- [47] Sundgren, H.; Lundstrom, I.; Winqvist, F. Evaluation of a multiple gas mixture with a simple MOSFET gas sensor array and pattern recognition. *Sensors Actuators B* **1990**, *17*, 587-592.
- [48] Liron, Z.; Kaushansky, N.; Frishman, G.; Kaplan, D. Greenblatt, J. The polymer-coated SAW sensor as a gravimetric sensor. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 2848-2854.
- [49] Frye-Mason, Gregory C. *In situ* field screening of volatile organic compounds using a portable acoustic wave sensor system. *Vadose Zone Science and Technology Solutions* **2000**, *1*, 580-589.
- [50] Taguchi, N. Gas-sensing element containing an electroconductivity-changing semiconductor material. American patent. US 3625756, **1971**.
- [51] Taguchi, N. Gas-detecting apparatus. German patent. DE 2032634, **1972**.
- [52] Boncyk, E. M. A bioluminescent explosives vapour detection and identification system. Proc. 3rd Int. Symp. On Analysis and Detection of Explosives, Mannheim-Neustheim, Germany **1989**, 40.1-40.14.
- [53] Manuri, F.; Mapelli, G. P.; Kotzias, D.; Duane, M. Performance and characteristics of a trace gas analyzer for the determination of volatile organic compounds in air. *J. High Resol. Chromatogr.* **1996**, *19*, 333-338.
- [54] Wedel, Arno; Muller, Klaus-Peter; Ratte, Monika; Rudolph, Jochen Measurements of volatile organic compounds (VOC) during POPCORN 1994: applying a new online GC-MS-technique. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1998**, *31*(1-2), 73-103.

- [55] Overton, E. B.; Carney, K. R.; Dharmasena, H. P.; Stewart, M. T.; Ehrmann, U. A new portable micro gas chromatograph for environmental analysis. Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, Proceedings of an International Symposium, Las Vegas, USA, Feb. 22-24, **1995**, *1*, 207-212.
- [56] Berkley, R. E.; Davis, M.; Hansen, M.; Lane, D. Performance comparison of field-deployable gas chromatographs with canister/TO-14 analyses. Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Proceedings of an International Specialty Conference may 7-9 **1996**, 707-719, Research Triangle Park, N.C.
- [57] Das, T. N. Terpenes in a conifer forest: detection at sub-parts per billion level without sample preconcentration. *Atmospheric Environment* **1992**, *Part A: General Topics 26A(15)*, 3853-7.
- [58] Burroughs, G. E.; Woodfin W. J. On-site screening for benzene in complex environments. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1995**, *56*, 874-882.
- [59] Staples, E. J. Dioxin/Furan Detection and Analysis Using a SAW-Based Electronic Nose, Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium, Sendai, Japan, Oct., **1998**.
- [60] <http://www.estcal.com/Products.html>
- [61] Dworzanski, J. P.; Kim, M.-G.; Snyder, A. P.; Arnold, N. S.; Meuzelaar, H. L. C. Performance advances in ion mobility spectrometry through combination with high speed vapor sampling, preconcentration and separation techniques. *Analytica Chimica Acta* **1994**, *293*, 219-235.
- [62] Limero, Thomas; Reese, Eric; Peters, Randy; James, John T. Evaluation of gas chromatography/mini-IMS to detect VOCs. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2002**, *5(2)*, 98-117.

- [63] <http://www.femtoscan.com/evm.htm>
- [64] Angell, J.B.; Terry, S.C.; Barth, P.W. Silicon micromechanical devices. *Scientific American* **1983**, April, 44-55.
- [65] Crume, Craig Direct, continuous emission monitoring with a field-portable micro GC. *Environmental Testing & Analysis* **2001**, 10(3), 22-24.
- [66] Eckenrode, B.A. The application of an integrated multifunctional field-portable GC/MS system. *Field Analytical Chemistry and Technology* **1998**, 2(1), 3-20.
- [67] <http://www.bdal.com/viking573.html>
- [68] Baykut, G.; Franzen, J. Mobile mass spectrometry; a decade of field applications. *Trends in Analytical Chemistry* **1994**, 13(7), 267-275.
- [69] Baykut, G. Modular sampling and inlet systems for mobile environmental mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry* **1995**, 14(1), 10-23.
- [70] <http://www.bdal.com/mm1.html>
- [71] <http://www.bdal.com/em640.html>
- [72] Syage, J.A.; Nies, B.J.; Evans, M.D.; Hanold, K.A. Field-portable, high-speed GC/TOFMS. *J. Am. Soc. Spectrom.* **2001**, 12, 648-655.
- [73] Makas, A.L.; Troshkov, M.L. Field gas chromatography-mass spectrometry for analysis. *Journal of Chromatography B* **2004**, 800, 55-61.
- [74] U.S. Environmental Protection Agency. Innovations in Site Characterization – Technology Evaluation: Real-time VOC Analysis Using a Field Portable GC/MS. Solid Waste and Emergency Response (5102G). EPA 542-R-01-011, August, **2001**.

- [75] <http://www.hapsite.com/>
- [76] Daughtrey, E. H.; Oliver, K. D.; Adams, J. R.; Kronmiller, K. G.; Lonneman, W. A.; McClenny, W. A. A comparison of sampling and analysis methods for low-ppbC levels of volatile organic compounds in ambient air. *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 166-174.
- [77] Mehta, Uday J.; Paul, Donald G. RTAP: a mobile real time analytical platform for assessment of airborne contaminants. Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, Proceedings of an International Symposium, Las Vegas, USA, Feb. 22-24, **1995**, *2*, 879-882.
- [78] Jia, M.; Koziel, J.; Pawliszyn, J. Fast field sampling/sample preparation and quantification of volatile organic compounds in indoor air by solid-phase microextraction and portable gas chromatography. *Field Analytical Chemistry and Technology* **2000**, *4*(2-3), 73-84.
- [79] Baltussen, Erik; Janssen, Hans-Gerd; Sandra, Pat; Cramers, Carel A. A new method for sorptive enrichment of gaseous samples: application in air analysis and natural gas characterization. *J. High Resol. Chromatogr.* **1997**, *20*, 385-393.
- [80] Baltussen, Erik; David, Frank; Sandra, Pat; Janssen, Hans-Gerd; Cramers, Carel A. Sorption tubes packed with polydimethylsiloxane: a novel and promising technique for the preconcentration of volatiles and semi-volatiles from air and gaseous samples. *J. High Resol. Chromatogr.* **1998**, *21*, 332-340.
- [81] Tienpont, Bart; David, Frank; Sandra, Pat; Vanwalleghem, Freddy Evaluation of sorptive enrichment for the analysis of phtalates in air samples. *J. Microcolumn Separations* **2000**, *12*(4), 194-203.
- [82] Van Wijk, R. The use of poly-para-2, 6-diphenyl-phenylene oxide as a porous polymer in gas chromatography. *Journal of Chromatographic Science* **1970**, *8*, 418-420.

- [83] Sakodynskii, K.; Panina, L.; Klinskaya, N. A study of some properties of Tenax, a porous polymer sorbent. *Chromatographia* **1974**, 7(7), 339-344.
- [84] Gass, J. L.; Cozic, R.; Ponchin G. Device for coupling a micro-chromatograph with a mass spectrometer. PCT Int. Appl. WO 0244710, **2002**.
- [85] Gass, J. L.; Cozic, R. Dispositif de couplage automatisé entre un micro-chromatographe et un spectromètre de masse comprenant un ajustement de température. Brevet français. FR03 00343, **2003**.
- [86] Limero, T.; Brokenshire, J.; Cumming, C.; Overton, E.; Carney, K.; Cross, J.; Eiceman, G.; James, J. A volatile organic analyser for space station: description and evaluation of a gas chromatography/ion mobility spectrometer. *SAE Technical Paper Series* **1992**, 921385, 1-9.
- [87] Holland, Paul M.; Chutjian, Ara; Darrach, Murray R.; Orient, Otto J. Miniaturized GC/MS instrumentation for *in situ* measurements: micro gas chromatography coupled with miniature quadrupole array and Paul ion trap mass spectrometers. First Jet Propulsion Laboratory *In Situ* Instruments Workshop, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering **2003**, 4878, 1-7.
- [88] <http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?products/chrom/gc/microgc/dmd&cid=JNHOKLKFO>
- [89] Huber, J.F.K.; Matisova, E.; Kenndler, E. Effects of column parameters on optimization of gas chromatography / mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1297-1304.
- [90] Lee, G.; Ray, C.; Siemers, R.; Moore, R. Recent advances in high speed gas chromatography. *American Laboratory* **1989**, February, 111-119.
- [91] Bruns, M.W. Silicon micromachining and high speed gas chromatography. *IEEE* **1992**, September 11, 1640-1644.

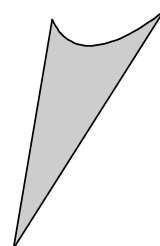
- [92] Bruns, M.W. High speed portable gas chromatography: silicon micromachining. *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie* **1994**, 47 (3), 80-84.
- [93] <http://www.chem.agilent.com/Scripts/PDS.asp?lPage=162>
- [94] Tranchant, J. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 4^e édition, **1995**, Masson, Paris.
- [95] Terry, S.C.; Jerman, J.H.; Angell, J.B. A gas chromatographic air analyser fabricated on a silicon wafer. *IEEE Transactions on Electronic Devices* **1979**, Ed-26 (12), 1880-1886.
- [96] Gaspar, G. High-speed gas chromatography: Theoretical and practical aspects. *Journal of Chromatography* **1991**, 556, 331-351.
- [97] Message, G.M. Practical Aspects of Gas Chromatography / Mass Spectrometry. **1984**, John Wiley & Sons, New York.
- [98] Henneberg, D.; Henrichs, U.; Husmann, H.; Schomburg, G. High-performance gas chromatograph-mass spectrometer interfacing: investigation and optimization of flow and temperature. *Journal of Chromatography* **1978**, 167, 139-147.
- [99] Henneberg, D.; Henrichs, U.; Schomburg, G. Special techniques in the combination of gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography* **1975**, 112, 343-352.
- [100] Van Wazer, J.R.; Lyons, J.W.; Kim, K.Y.; Colwell, R.E. Viscosity and Flow Measurement. **1963**, Interscience Publishers, New York.
- [101] Bianchi, D.; Joly, J.P.; Perrard, A. Gas transfer for quantitative analysis by mass spectrometry. *Tech. Appl.* **1997**, 53, 533-555.

- [102] Brown, G.P.; Dinardo, A.; Cheng, G.K.; Sherwood, T.K. The flow of gases in pipes at low pressures. *J. Appl. Phys.* **1946**, *17*, 802-813.
- [103] Blomberg, J.; Brinkman, Udo A.Th. Pressure-flow relations in gas chromatograph-detector interfaces using vacuum-outlet conditions. *Journal of Chromatography* **1999**, *831*, 257-265.
- [104] Maxwell, J.C. The Scientific Papers of James Clerck Maxwell, Vol. 2. **1890**, University Press, Cambridge, U.K.
- [105] Thomson, S.L.; Owens, W.R. A survey of flow at low pressures. *Vacuum* **1975**, *25*, 151-156.
- [106] Gosse, J. Propriétés de transport des gaz à pression modérée. *Techniques de l'Ingénieur* **1991**, *K425*.
- [107] Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics. **1998-1999**, CRC Press.
- [108] Davoli, E.; Gangai, M.L.; Morselli, L.; Tonelli, D. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* **2003**, *51*, 357-368.
- [109] Bruns, M. W. A portable environmental sample concentrator and micro-GC system for high-speed field analysis of VOCs in air. *American Environmental Laboratory* **1995**, *7*(3), 29-34.
- [110] Tuan, H. T.; Janssen, H.-G.; Cramers, C. A.; Mussche, P.; Lips, J.; Wilson, N.; Handley, A. Novel preconcentration technique for on-line coupling to high-speed narrow-bore capillary gas chromatography: sample enrichment by equilibrium (ab)sorption. II. Coupling to a portable micro gas chromatograph. *Journal of Chromatography A* **1997**, *791*, 187-195.

- [111] Tuan, H. T.; Janssen, H.-G.; Cramers, C. A. Novel preconcentration technique for on-line coupling to high-speed narrow-bore capillary gas chromatography: sample enrichment by equilibrium (ab)sorption. I. Principles and theoretical aspects. *Journal of Chromatography A* **1997**, *791*, 177-185.
- [112] Lovkist, P.; Jonsson, J. A. Capacity of sampling and préconcentration columns with a low number of theoretical plates. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 818-821.
- [113] Gass, J. L.; Cozic, R.; Ponchin, G.; Lasnel, L. Method and device for mixing gases. PCT Int. Appl. WO 03064016, **2003**.
- [114] The Generation of Reference Atmospheres for the Calculation of Diffusive Uptake Rates. *Perkin Elmer Thermal Desorption Application* **1991**, *14*, England.
- [115] Bertoni, G.; Bruner, F.; Liberti, A.; Perrino, C. Some critical parameters in collection, recovery and gas chromatographic analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbents. *Journal of Chromatography* **1981**, *203*, 263-270.
- [116] Di Benedetto, D.; Marchand J. C. Appareil d'étalonnage d'analyseurs de gaz. Brevet français. FR2531220, **1982**.
- [117] Methods of calibration for the ATD 50 Automatic Thermal Desorption system. *Perkin Elmer Thermal Desorption Application* **1990**, *10*, England.
- [118] Cohen, Martin J.; Wernlund, Roger F.; Stimac Robert M. The ion mobility spectrometer for high explosive vapor detection. *Nuclear Materials Management* **1984**, *13*, 220-225.
- [119] Cohen, M. J.; Wernlund, R. F.; Kindel, R. C. An adjustable vapor generator for known standard concentrations in the fractional parts per billion range. Proceedings : new concepts symposium and workshop, Washington, DC **1978**.

- [120] Harper, M. Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. *Am. Occup. Hyg.* **1993**, 37(1), 65-88.
- [121] Bertoni, G.; Bruner, F.; Liberti, A.; Perrino, C. Some critical parameters in collection, recovery and gas chromatographic analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbents. *Journal of Chromatography* **1981**, 203, 263-270.
- [122] Comes, P.; Gonzales-Flesca, N.; Ménard, T.; Grimalt, J. O. Langmuir-derived equations for the prediction of solid adsorbent breakthrough volumes of volatile organic compounds in atmospheric emission effluents. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1048-1053.
- [123] Determining and validating safe sampling volumes. *Markes International Limited Thermal Desorption Technical Support* **2000**, 20, England.
- [124] Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption / désorption thermique / chromatographie en phase gazeuse sur capillaire – Partie 1 : échantillonnage par pompage. *Norme AFNOR NF EN ISO 16017-1* **2001**, France.
- [125] <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>

ANNEXES



Annexe 1 : détection du TBP à l'état d'ultra-traces dans l'air

1. Détection hors site du produit

Trois méthodes de prélèvement différentes ont été testées en laboratoire pour la détection du tributylphosphate :

- L'adsorption sur matériau Tenax TA™
- Le prélèvement à partir d'une membrane d'ester-cellulose
- L'absorption à partir de polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé avec la technique de micro-extraction sur phase solide (MEPS)

Les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (appareil 6890 GC/5973 MSD Agilent). La colonne chromatographique utilisée possède une phase stationnaire apolaire (modèle HP5-MS; longueur = 30 m; diamètre interne = 0,25 mm; épaisseur de phase = 0,25 µm). La limite de détection obtenue pour le TBP avec le spectromètre de masse est de 10^{-12} gramme en mode "full scan", c'est-à-dire avec identification du produit.

Le détecteur NPD (Nitrogen Phosphorus Detector) Agilent, spécifique de l'élément phosphore présent dans la molécule de TBP, a également été utilisé en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse. La limite de détection obtenue est du même ordre de grandeur (10^{-12} g), mais sans identification formelle du composé (uniquement à partir du temps de rétention).

L'échantillonnage sur support Tenax TA™ est effectué par prélèvement dynamique. Le produit est ensuite extrait par thermodésorption puis injecté en totalité dans la colonne chromatographique (thermodésorbeur UNITY™ Markes).

Les essais conduits confirment l'affinité du TBP pour le matériau ainsi que les résultats précédemment obtenus par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) [A-1]. Le volume de perçage du TBP est de 176 litres pour 200 mg de Tenax TA™ à 23°C [A-1], ce qui

permet d'espérer une limite de détection théorique excessivement faible, de 7 pg.m^{-3} pour 150 litres d'air échantillonnés.

La méthode NIOSH [A-2] d'analyse du TBP dans l'air préconise l'utilisation de membranes d'ester-cellulose. Le prélèvement est effectué à l'aide d'une pompe d'échantillonnage, par passage de l'air au travers de la membrane. Le TBP est ensuite récupéré par extraction liquide à partir d'un solvant et la solution est directement injectée dans le chromatographe en phase gazeuse. L'inconvénient de cette méthode est, contrairement à la précédente, qu'elle conduit à une dilution de la quantité totale de produit accumulé, pénalisante dans le cas de la recherche de traces.

Les deux techniques de prélèvement ci-dessus permettent d'estimer la concentration de TBP dans l'air, à condition de connaître précisément le volume échantillonné et de respecter les conditions nécessaires à un rendement d'accumulation de 100 %.

1.1. Technique de micro-extraction sur phase solide (MEPS)

1.1.1. Principe

La technique innovante qui a été privilégiée pour la détection du TBP dans l'air est la micro-extraction sur phase solide, à partir d'un matériau absorbant apolaire, le polydiméthylsiloxane (PDMS).

Le PDMS est présent sur la surface d'une fibre de verre (1) (*cf.* Figure A), d'un centimètre de longueur, qui peut être exposée à l'air ou isolée dans un logement étanche (2) à l'aide d'un piston (3).



Figure A : schéma d'une seringue de micro-extraction sur phase solide

Les fibres utilisées pour cette application (référence 57300U 100% polydiméthylsiloxane Supelco) possèdent une épaisseur de 100 μm de PDMS, offrant ainsi la plus grande capacité d'absorption possible pour cette technique.

L'accumulation du TBP sur la fibre exposée à l'air est directement liée à la probabilité qu'ont les molécules de produit d'entrer en contact avec le PDMS. La fixation du tributylphosphate est donc dépendante de la vitesse et de la direction du vent sur le terrain, ainsi que de la température.

Une fois le prélèvement terminé, la fibre est isolée dans le logement étanche de la seringue jusqu'à l'analyse. Les produits accumulés sont extraits par désorption thermique en insérant la fibre dans l'injecteur chauffé du chromatographe en phase gazeuse.

Contrairement aux deux techniques d'échantillonnage précédemment citées, l'utilisation de la MEPS permet uniquement de mesurer une concentration relative dans l'air, par comparaison de plusieurs sites d'exposition entre eux, pour des durées de prélèvement identiques.

1.1.2. Application à la détection du TBP

1.1.2.1. Prélèvements sur le terrain

Une campagne de détection a été menée autour d'une source avérée d'émission de TBP dans l'atmosphère. Trois sites de prélèvements ont été choisis à des distances de 1; 3 et 6 kilomètres du point de rejet. Chaque exposition est doublée et conduite sur une durée de 24 heures. La figure B ci-après regroupe l'ensemble des résultats moyens obtenus pour les 6 échantillons.

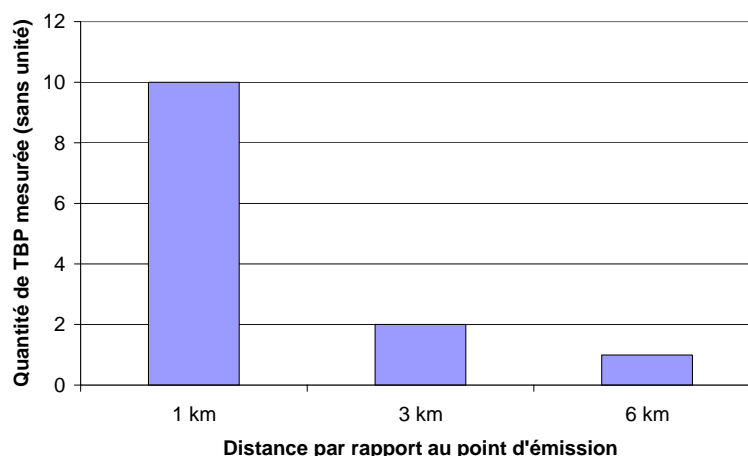


Figure B : détection hors site du tributylphosphate

Les quantités de TBP mesurées par thermodésorption des fibres 100 % PDMS permettent d'établir une corrélation entre la masse de produit fixée et la distance par rapport au point d'émission. Dans le cas étudié, le produit est détecté au terme d'une accumulation pendant 24 heures, jusqu'à une distance de 6 kilomètres de la source.

1.1.2.2. Prélèvements à partir d'un vêtement de travail

Des essais de détection du TBP ont également été conduits à partir d'un vêtement de travail. Les fibres 100 % PDMS sont placées pendant 72 heures au voisinage immédiat du vêtement, en atmosphère confinée. La présence du tributylphosphate a été ainsi mise en évidence, bien que le vêtement soit issu d'une zone faiblement exposée au produit.

2. Analyseur transportable

2.1. Couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse (μ -CG/SM)

Les tentatives d'analyse du composé tributylphosphate à partir du couplage μ -CG/SM n'ont à ce jour donné aucun résultat satisfaisant, mais peuvent, au contraire, entraîner une pollution des deux appareils.

Il a été établi que le TBP peut être analysé en moins de 3 minutes par une technique classique de chromatographie en phase gazeuse, dans des conditions proches de celles du micro-chromatographe (colonne courte; isotherme à 180°C; injecteur à 100°C). Les difficultés persistent néanmoins dans la transposition de cette méthode à la micro-chromatographie. Deux colonnes chromatographiques ont été testées avec le μ -CG, à savoir une colonne apolaire de type HP5-MS (longueur = 10 m; diamètre interne = 0,25 mm; épaisseur de phase = 0,25 μ m) et une colonne apolaire de type OV-1 (longueur = 10 m; diamètre interne = 0,15 mm; épaisseur de phase = 2 μ m), sans résultat.

La différence essentielle entre les deux techniques réside dans leurs systèmes d'injection respectifs. L'hypothèse la plus probable à ce jour est que l'injecteur du micro-chromatographe n'est pas adapté aux propriétés physico-chimiques d'un produit peu volatil comme le TBP.

La possibilité future d'analyser ce composé par micro-chromatographie n'est cependant pas complètement écartée, puisque la nouvelle génération de micro-chromatographe est désormais opérationnelle. Parmi les innovations apportées, il est possible d'ajuster la température de l'injecteur au-delà de 100°C, ce qui pourrait éventuellement résoudre les problèmes rencontrés.

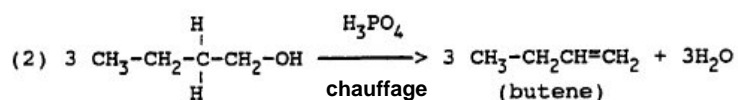
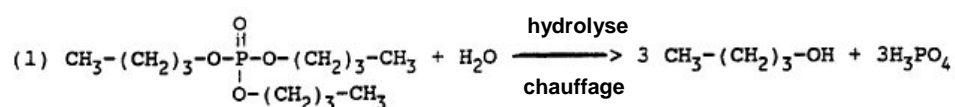
A ce jour, l'analyseur transportable de TBP le plus performant est décrit par *Makas et collaborateurs* [A-3]. Il s'agit d'un couplage CG/SM équipé d'un préconcentrateur, capable de détecter 45 ppt_v du produit en 1 minute. Le résultat annoncé est cependant critiquable puisque pour l'expérience, le TBP seul est injecté directement dans le matériau adsorbant du système d'enrichissement et la détection est conduite sans identification formelle.

2.2. Détection des produits de dégradation

Une autre solution a été étudiée pour la détection du tributylphosphate. Le principe est de détecter non plus le TBP lui-même, mais plutôt les produits de sa décomposition. Cette méthode était mentionnée par *Capuano et collaborateurs* [A-4] dès 1994.

Le brevet décrit une chambre de combustion dans laquelle un échantillon d'air est porté à 250°C dans le but de dégrader le TBP présent. Les résidus sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à photo-ionisation.

Le procédé présente deux avantages. D'une part, la décomposition du TBP entraîne la formation de composés plus volatils et donc plus facilement analysables avec le couplage μ -CG/SM. D'autre part, comme le montrent les réactions (1) et (2) ci-dessous, la décomposition d'une molécule de tributylphosphate génère idéalement trois molécules de butène [A-5; A-6; A-7], ce qui a pour conséquence d'améliorer sensiblement la limite de détection :



La sensibilité annoncée dans le brevet est de l'ordre de 400 ppb_v, sans enrichissement. En ajoutant une étape d'accumulation en amont ou en aval de la thermodégradation, il serait possible d'accroître cette sensibilité de manière significative.

Deux inconvénients persistent néanmoins, la décomposition du TBP entraîne également la formation d'acide phosphorique, corrosif pour la plupart des métaux. La méthode peut donc présenter un risque pour l'injecteur en silicium du μ -CG à plus ou moins long terme, si aucune précaution n'est prise pour éliminer l'acide formé. D'autre part, les produits détectés avec cette méthode ne constituent plus une signature incontestable, son application dans un cadre de contrôle de l'activité nucléaire est de ce fait rendue délicate.

Plusieurs expériences de thermodégradation du TBP ont été conduites dans un réacteur sous des atmosphères de natures différentes, la phase gaz est ensuite analysée avec le couplage μ -CG/SM. Les premiers résultats obtenus confirment le principe de la méthode et laissent entrevoir une solution possible d'utilisation du couplage micro-chromatographe/spectromètre de masse pour la détection du TBP.

2.3. Couplage thermodésorbeur/spectromètre de masse (μ -TD/SM)

La dernière approche considérée dans le cadre du développement d'un analyseur transportable de TBP, consiste à utiliser le couplage dans une configuration supprimant le micro-chromatographe.

Il est en effet possible de coupler le spectromètre de masse au thermodésorbeur, à condition de conserver l'interface permettant d'entretenir un vide suffisant à l'intérieur du détecteur. Il est également nécessaire de remplacer l'air par de l'hélium en ce qui concerne le gaz auxiliaire du μ -TD, afin que le spectromètre de masse soit alimenté par ce même gaz. L'alimentation de la régulation thermique de l'interface est quelque peu modifiée pour permettre une rapide montée en température, de l'ambiante jusqu'à 250°C.

La méthode consiste tout d'abord à conduire une accumulation classique avec le μ -TD. Une fois les produits accumulés désorbés, ceux-ci sont extraits lors de la phase d'injection par l'aspiration continue du spectromètre de masse. Au cours de cette étape, le tube capillaire en silice fondue de l'interface est maintenu à température ambiante, le TBP précédemment accumulé se condense alors sur les parois interne du capillaire. La dernière étape consiste à effectuer une désorption flash du produit, par montée en température rapide de l'interface, pour introduire le TBP dans le spectromètre de masse.

Une expérience est menée pour démontrer la faisabilité de la méthode. Pour cela, une concentration de 10 ppt_v de TBP dans l'air est générée à l'aide de la source d'émission contrôlée. L'accumulation est conduite avec le μ -TD à partir de cette atmosphère, les conditions analytiques sont les suivantes :

Thermodésorbeur μ -TD Airsense Analytics

Durée de l'échantillonnage : 30 minutes

Température d'échantillonnage : 45°C

Débit d'échantillonnage : 300 mL.min⁻¹

Volume échantillonné : 9 L

Température de désorption : 240°C

Température d'injection : 250°C

Durée totale du cycle : **40 minutes**

Interface

Capillaire en silice fondue désactivée (longueur 0,65 m; 0,10 mm D.I.)

Température : ambiante, puis 250°C

Spectromètre de masse 5973 MSD Agilent

Mode "full scan" : de 5 à 300 uma

La figure C ci-dessous présente le résultat obtenu avec le spectromètre de masse, au cours de cette expérience.

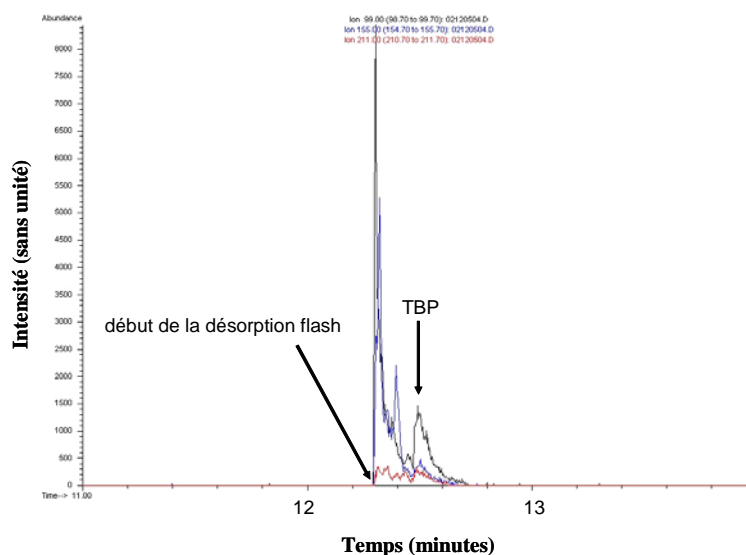


Figure C : chromatogramme reconstruit à partir des courants des ions $m/z = 99; 155; 211$ caractéristiques du TBP

La méthode se révèle encourageante, puisqu'il est possible, en 40 minutes, de détecter et d'identifier le TBP à une concentration de seulement 10 ppt_v.

La technique n'a cependant été testée qu'en laboratoire et dans le cas de matrices environnementales complexes, l'absence de la chromatographie séparative dans cette configuration peut s'avérer pénalisante.

3. Références bibliographiques de l'annexe 1

- [A-1] Rautio, M.; Bjoerk, H.; Haekkinen, V.; Kostianen, O.; Kuitunen, M. L.; Lehtonen, P.; Mesilaakso, M.; Soederstroem, M. Application of CWC analytical procedures for safeguard analysis of phosphorous-containing organic chemical signatures from environmental samples. Final report on Task FIN A844 on the Finish Support Program to IAEA safeguards. [Rapp.] STUK-YTO-TR 77 March **1995**, Finland.
- [A-2] Streicher, R.P. Tributyl Phosphate : method 5034. *NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition* **1994**, (1).
- [A-3] Makas, A.L.; Troshkov, M.L. Field gas chromatography-mass spectrometry for analysis. *Journal of Chromatography B* **2004**, 800, 55-61.
- [A-4] Capuano, Italo A.; Creasy, Kenneth E. Method for detecting a vapor of an alkyl ester of phosphoric acid in ambient air. United States Patent. US 5342786, **1994**.
- [A-5] Higgins, C.E.; Baldwin, W.H. The thermal decomposition of tributyl phosphate. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 846-850.
- [A-6] Bruneau, C.; Soyer, N.; Brault, A.; Kerfanto, M. Thermal degradation of tri-n-butyl phosphate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1981**, 3, 71-81.
- [A-7] De Lijser, H.J.P.; Mulder, P.; Louw, R. Thermal and acid catalysed conversion of organic phosphorous compounds. *Chemosphere* **1993**, 27(5), 773-778.

Annexe 2 : photos des analyseurs

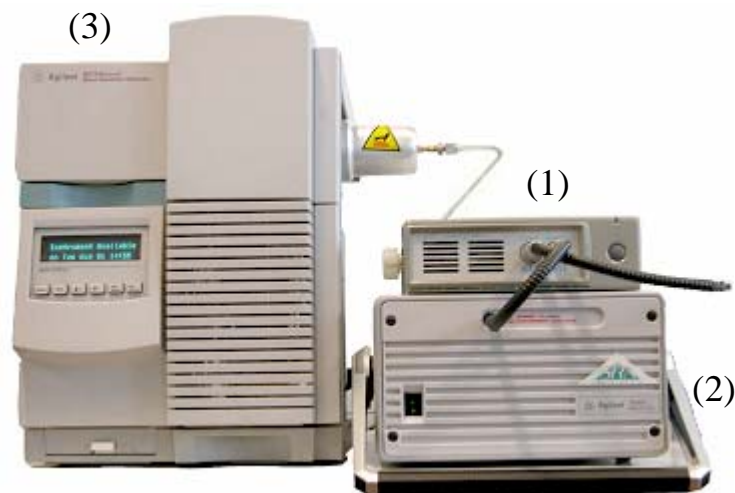


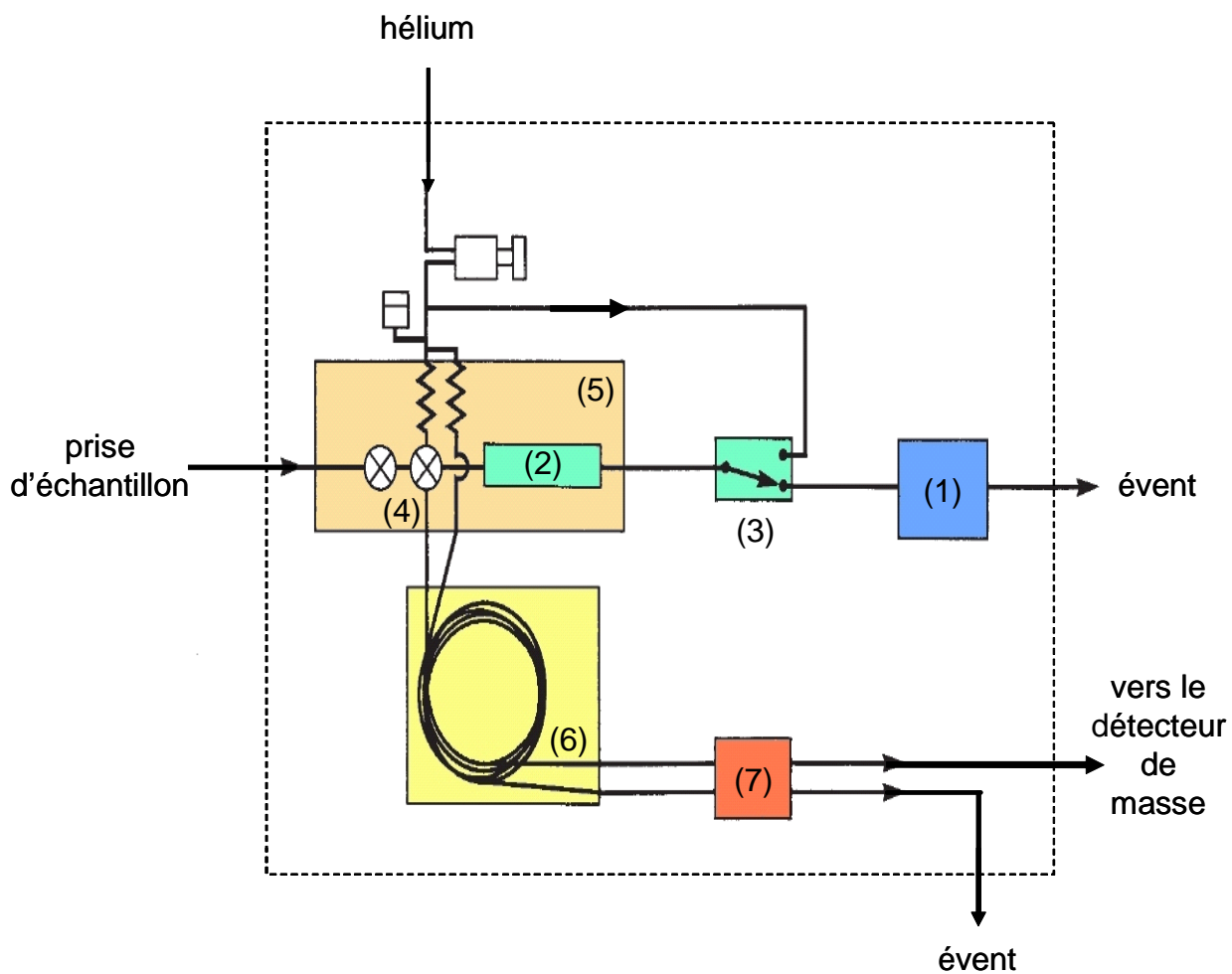
Photo 1 : couplage μ -TD/ μ -CG/SM (1 - μ -TD Airsense Analytics; 2 – micro-chromatographe 3000 Agilent; 3 – spectromètre de masse 5973 Agilent)



Photo 2 : couplage TD/CG/SM (1 – thermodésorbteur équipé d'un passeur automatique de 100 tubes UTRA™-UNITY™ Markes; 2 - couplage chromatographe en phase gazeuse 6890/spectromètre de masse 5973 Agilent)

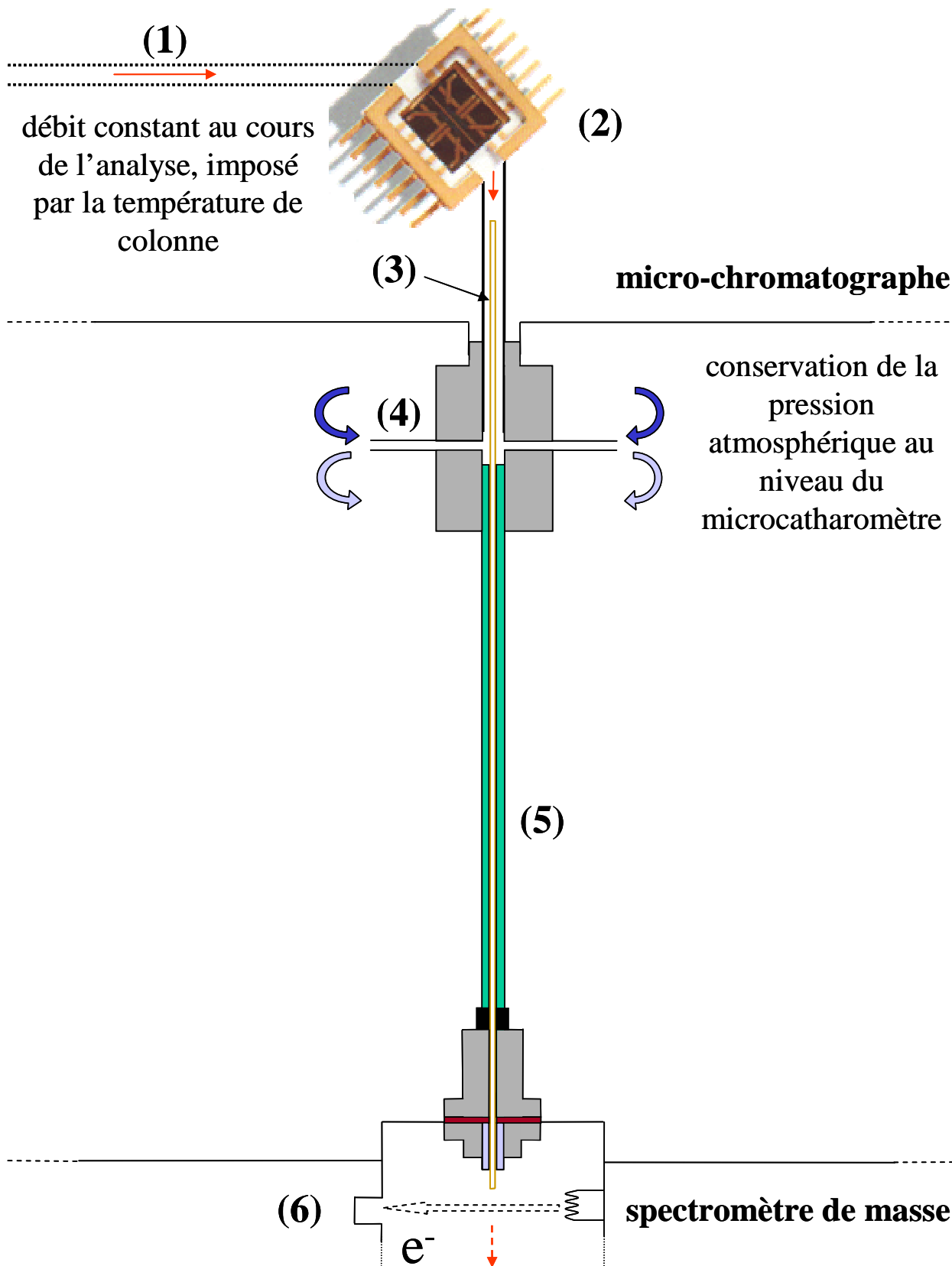
Annexe 3 : schéma de principe du micro-chromatographe

(1) pompe d'échantillonnage; (2) boucle d'échantillonnage; (3) vanne de commutation; (4) micro-vannes; (5) injecteur automatique; (6) colonnes chromatographique et de référence; (7) détecteur micro-catharomètre (DCT)

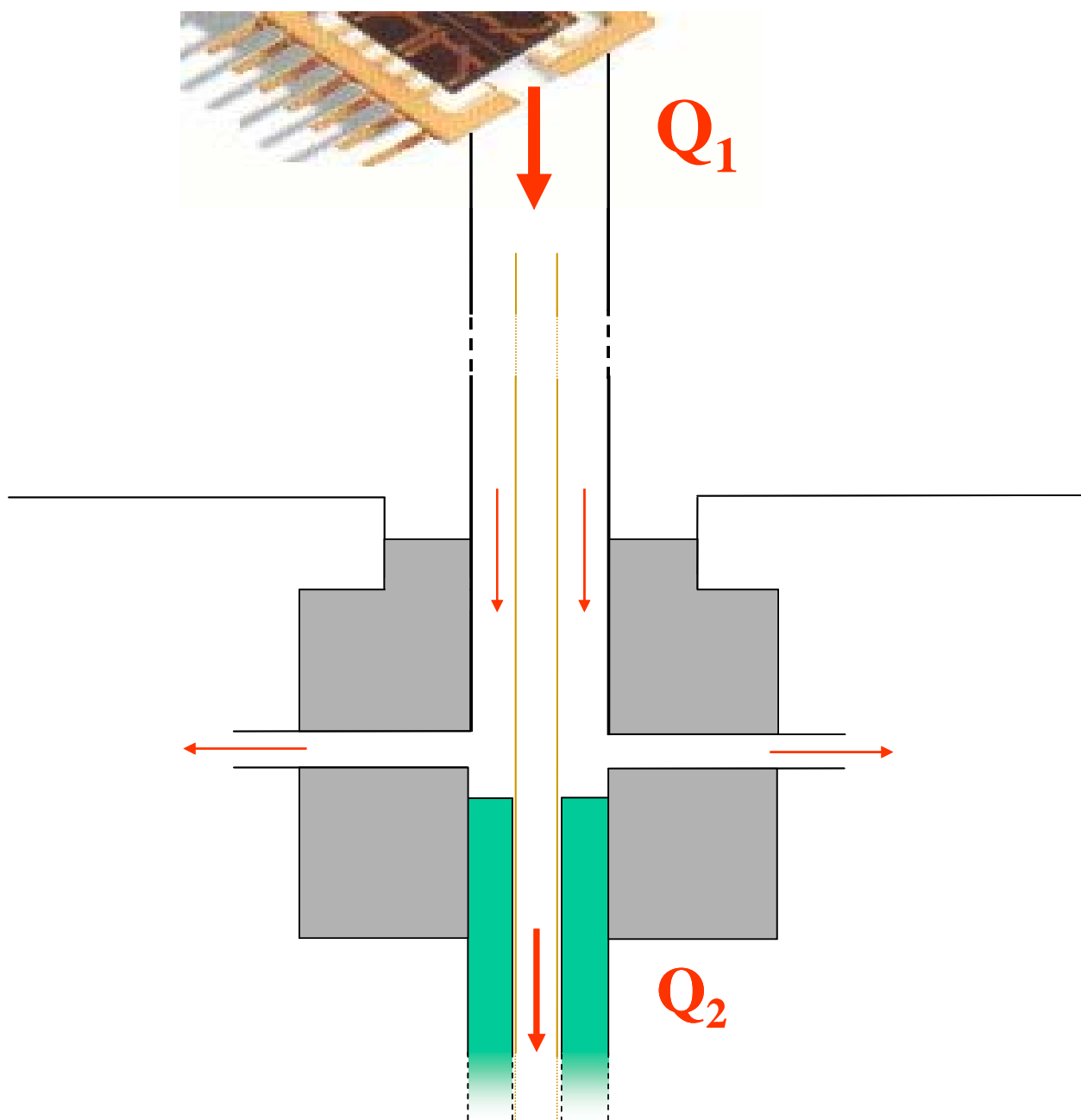


Annexe 4 : schéma de l'interface ouverte

(1) colonne chromatographique; (2) micro-catharomètre (10^5 Pa); (3) tube capillaire en silice fondue désactivée; (4) ouverture de l'interface sur l'atmosphère; (5) interface régulée thermiquement; (6) source du spectromètre de masse (10^{-3} Pa)



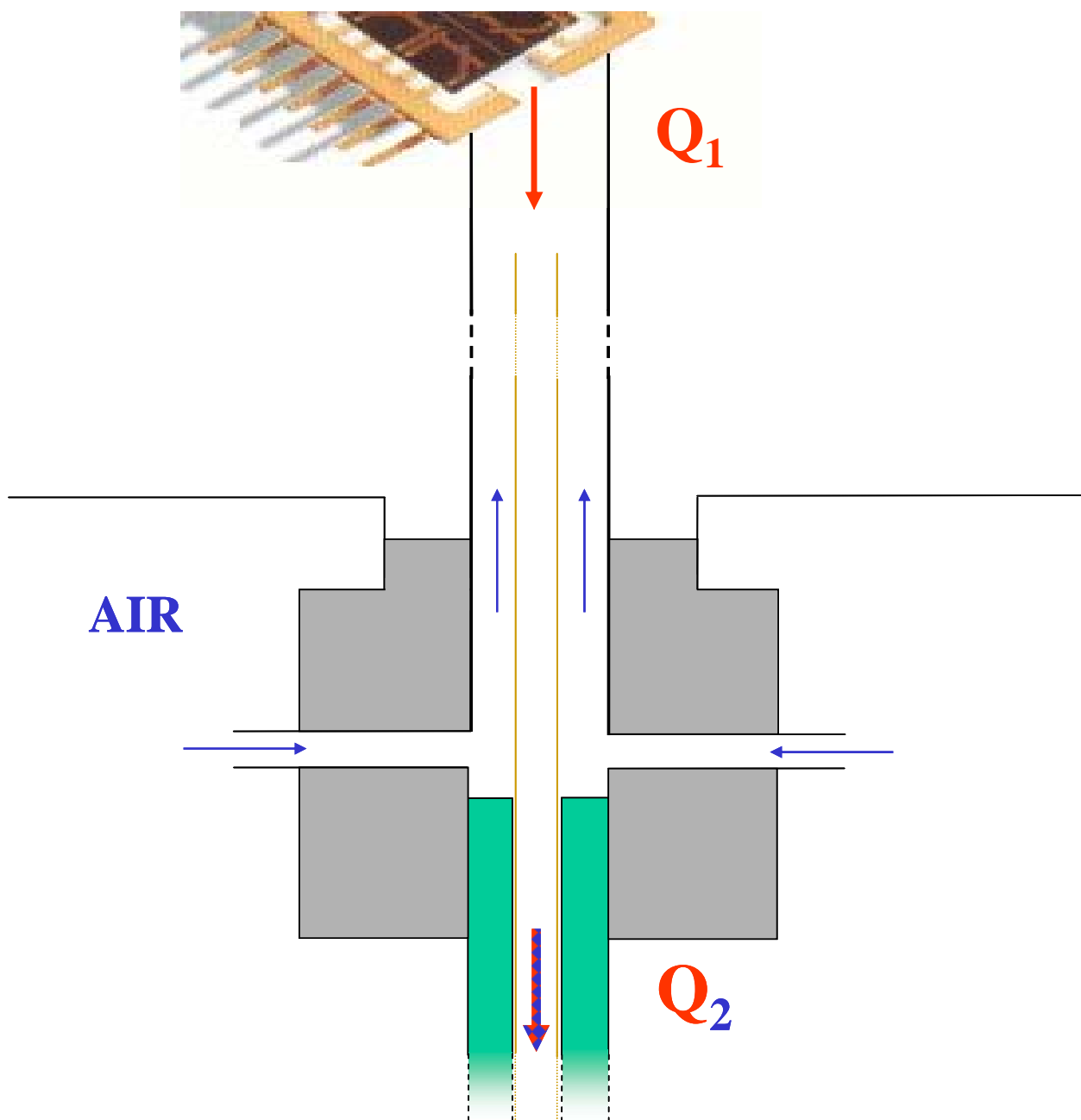
Annexe 5 : interface ouverte, division de l'éluat



Q_1 (débit en sortie de colonne chromatographique)

>

Q_2 (débit prélevé par le spectromètre de masse)

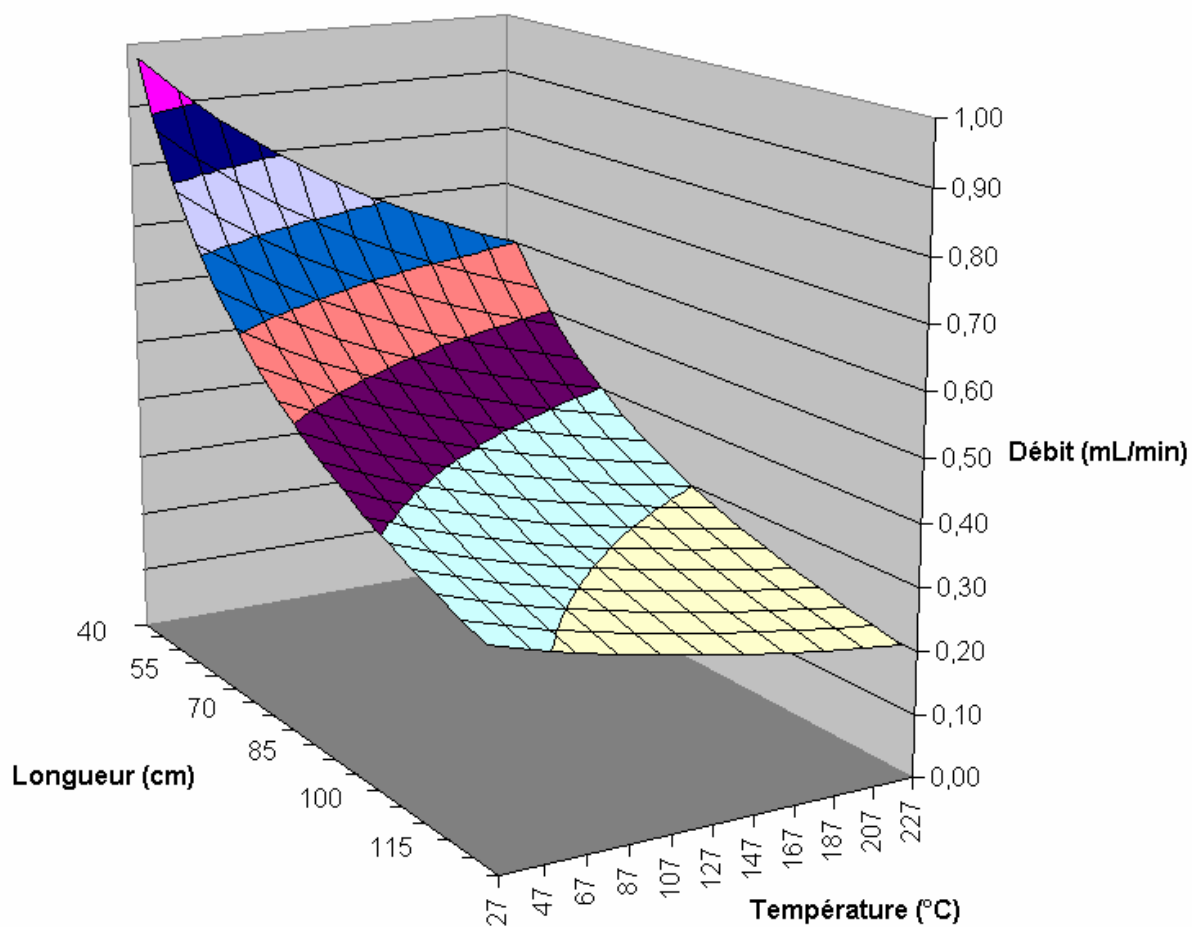
Annexe 6 : interface ouverte, dilution de l'éluat

Q_1 (débit en sortie de colonne chromatographique)

<

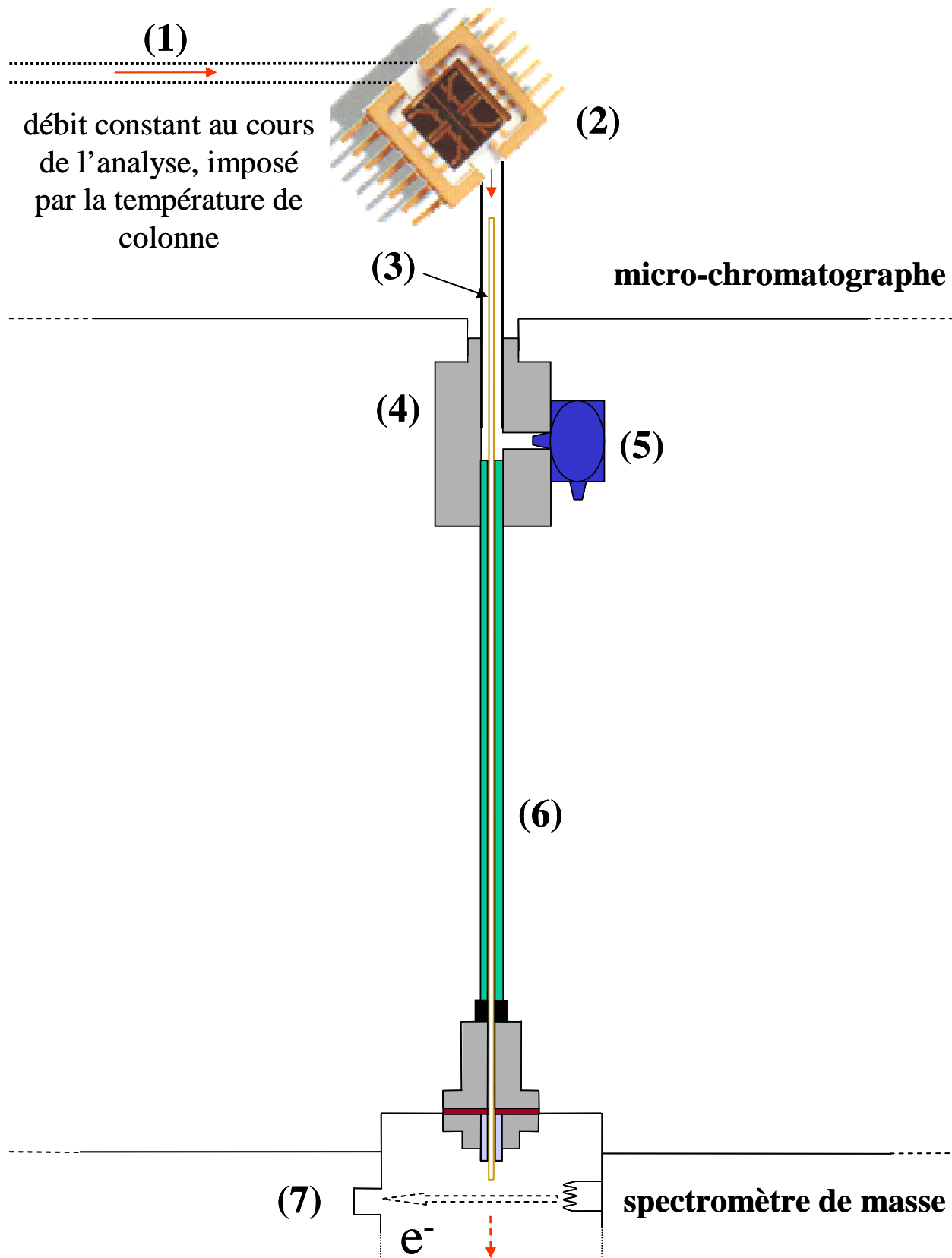
Q_2 (débit prélevé par le spectromètre de masse)

**Annexe 7 : débit théorique prélevé par le spectromètre
en fonction de la température et de la longueur
d'interface (DI = 100 μm)**

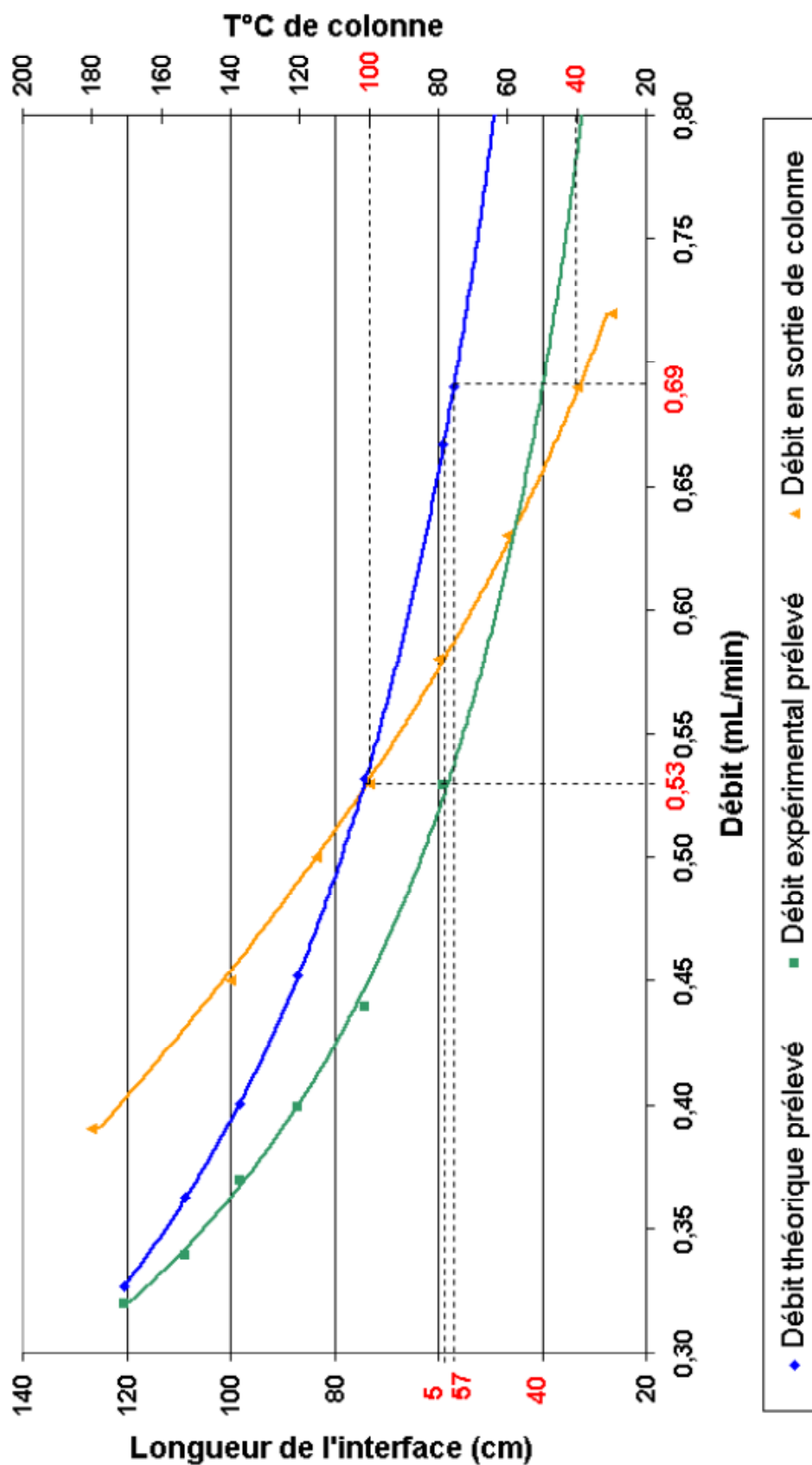


Annexe 8 : schéma de l'interface étanche

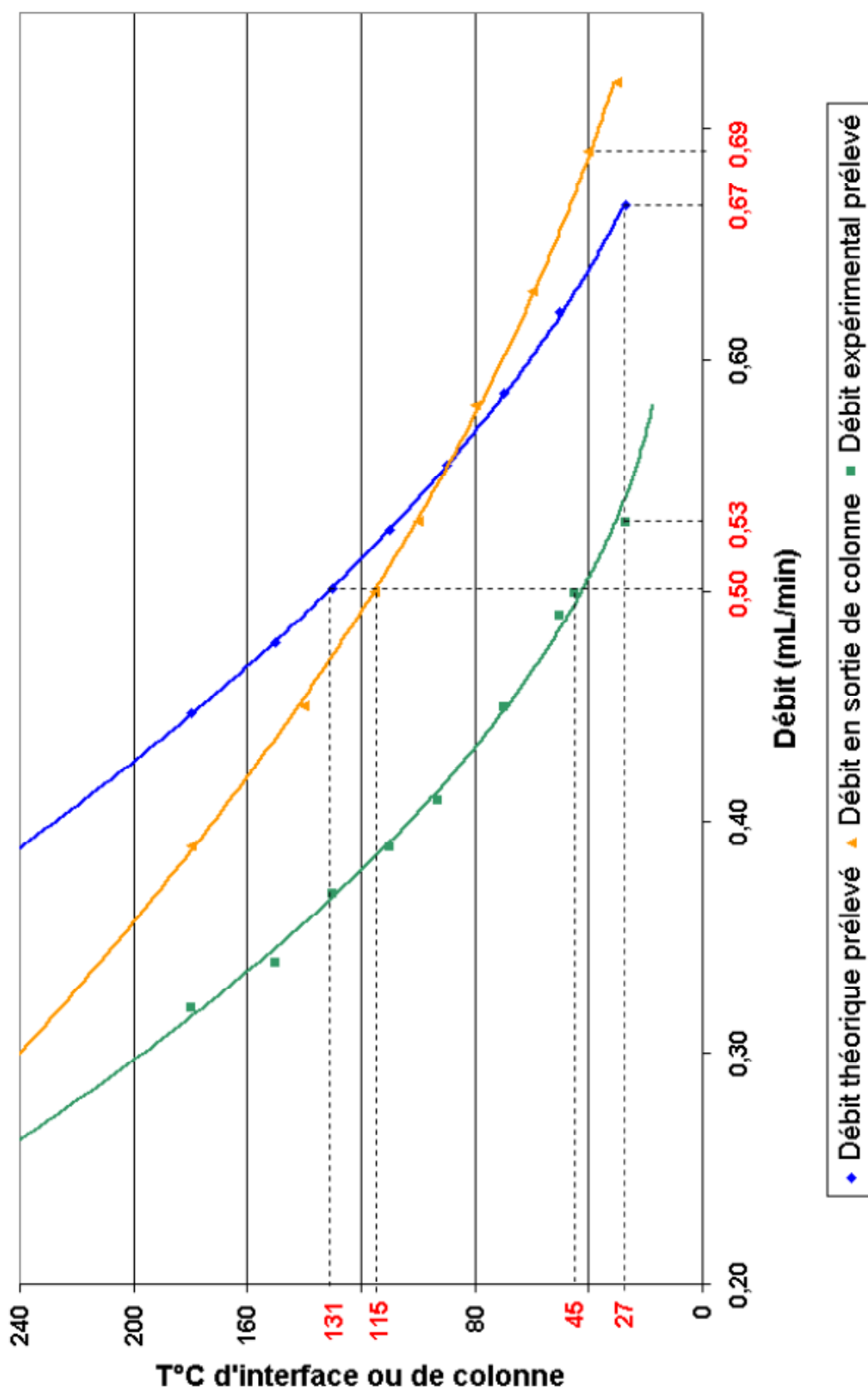
(1) colonne chromatographique; (2) micro-catharomètre (10^5 Pa); (3) tube capillaire en silice fondue désactivée; (4) aucune ouverture de l'interface sur l'atmosphère; (5) capteur de pression; (6) interface régulée thermiquement; (7) source du spectromètre de masse (10^{-3} Pa)



Annexe 9 : influence de la longueur d'interface sur le débit prélevé (DI = 100 μm ; $T^\circ\text{C} = 27$)



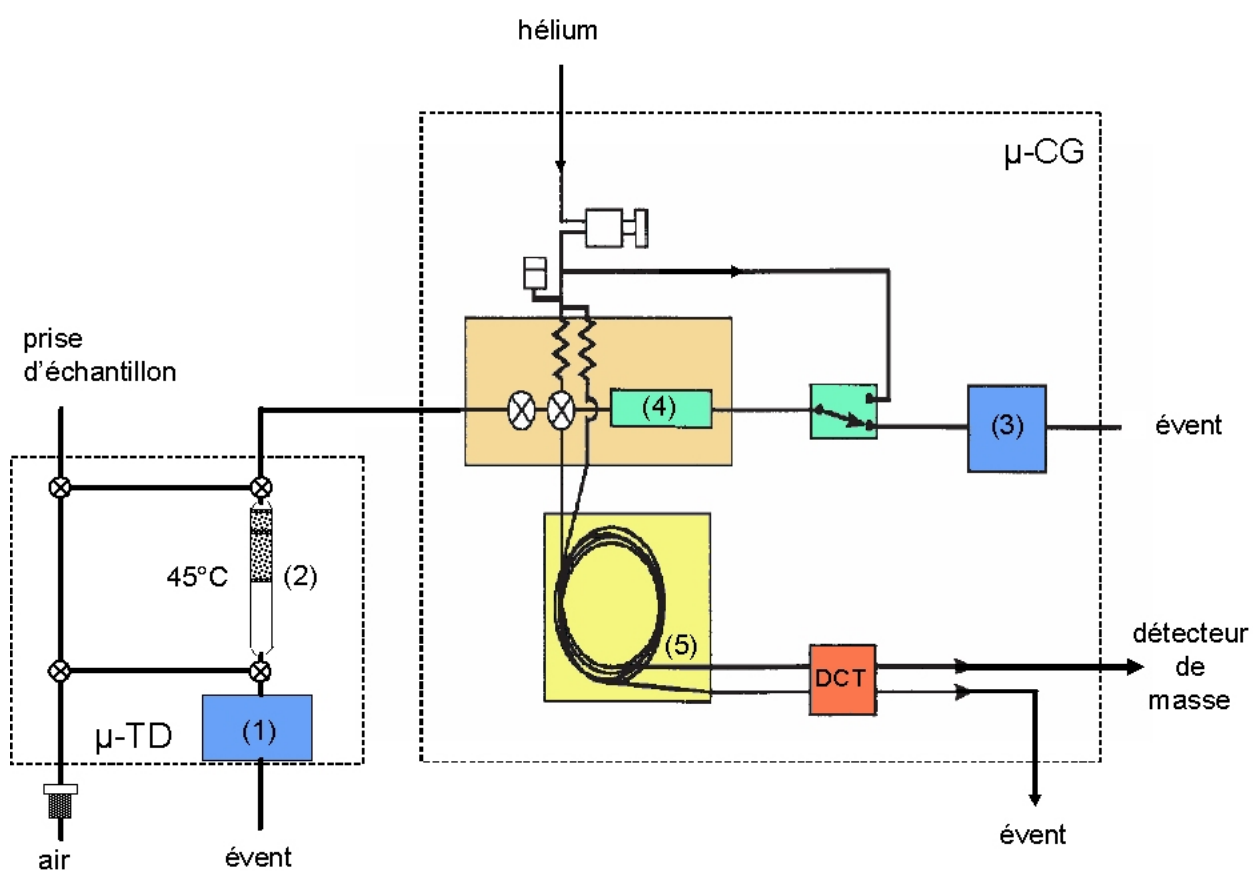
Annexe 10 : influence de la température d'interface sur le débit prélevé (DI = 100 μm ; L = 59 cm)



Annexe 11 : schéma de principe du couplage

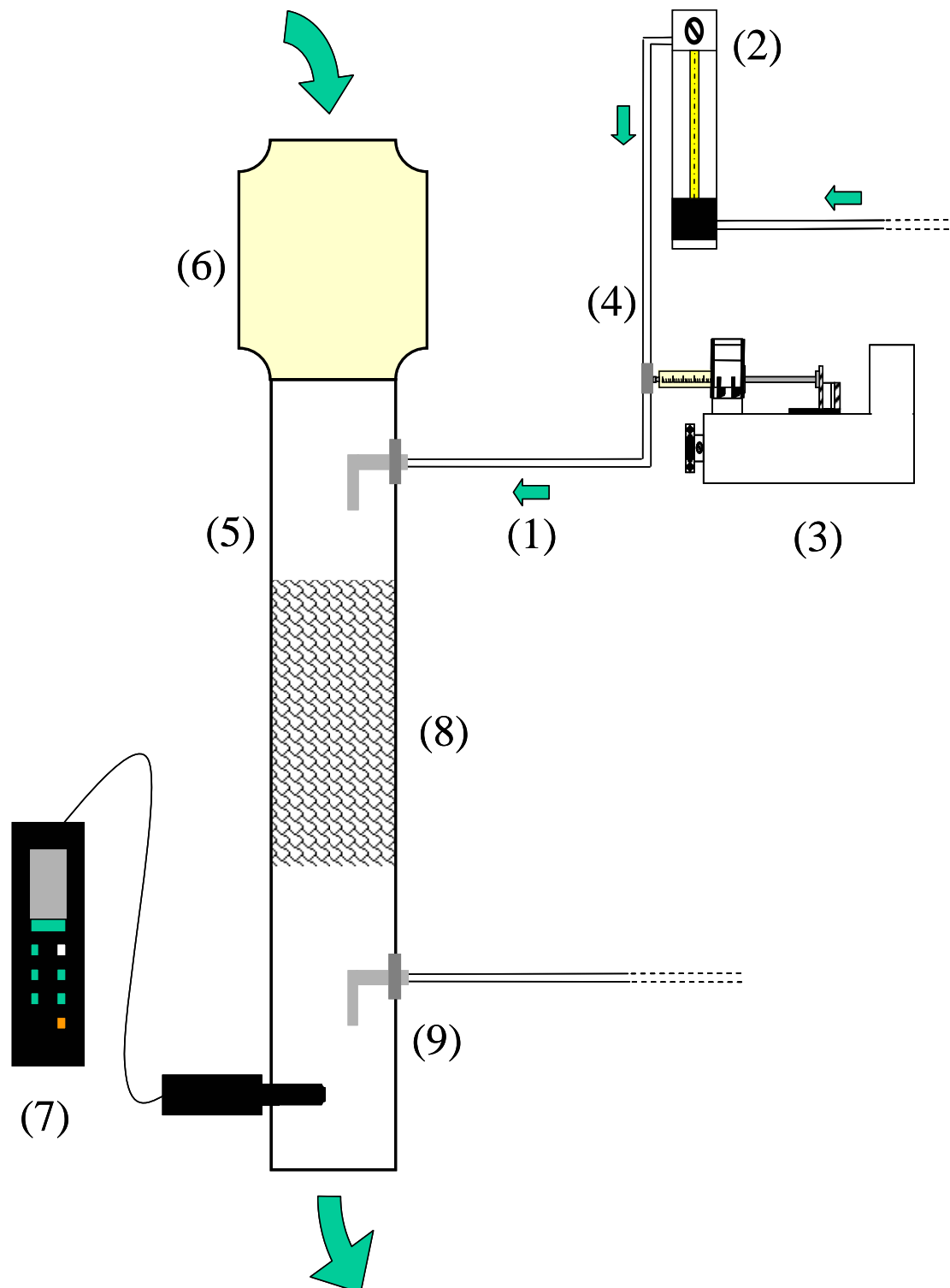
thermodésorbeur/micro-chromatographe (mode veille)

(1) pompe d'échantillonnage du μ -TD; (2) tube de prélèvement; (3) pompe d'échantillonnage du μ -CG; (4) boucle d'échantillonnage; (5) colonnes chromatographique et de référence



Annexe 12 : schéma de la source d'émission contrôlée

(1) débit d'air primaire; (2) débitmètre à bille; (3) pousse-seringue; (4) tube en Teflon®; (5) tube principal en acier inoxydable; (6) ventilateur; (7) anémomètre muni d'une sonde à fil chaud; (8) mélangeurs statiques; (9) point de prélèvement



Annexe 13 : conditions expérimentales du couplage

μ-TD/μ-CG/SM

Thermodésorbeur μ-TD Airsense Analytics

Durée de l'échantillonnage : 5 minutes

Température d'échantillonnage : 45°C

Débit d'échantillonnage : 100 mL.min⁻¹

Volume échantillonné : 500 mL

Température de désorption : 220°C

Température d'injection : 230°C

Température de nettoyage : 250°C

Durée du nettoyage : 90 secondes

Durée totale du cycle : **15 minutes**

μ-CG M200H Agilent

Colonne OV-1, phase stationnaire apolaire (longueur 10 m; 0,15 mm D.I.; 2 μm e.p.)

Gaz vecteur hélium

Pression en tête de colonne : 206,7 kPa (30 psi)

Temps d'injection : 100 millisecondes

Température de colonne : 110°C

Sensibilité du micro-catharomètre : haute

Interface

Capillaire en silice fondue désactivée (longueur 0,65 m; 0,10 mm D.I.)

Non chauffée

Spectromètre de masse 5973 MSD Agilent

Température de la source : 230°C

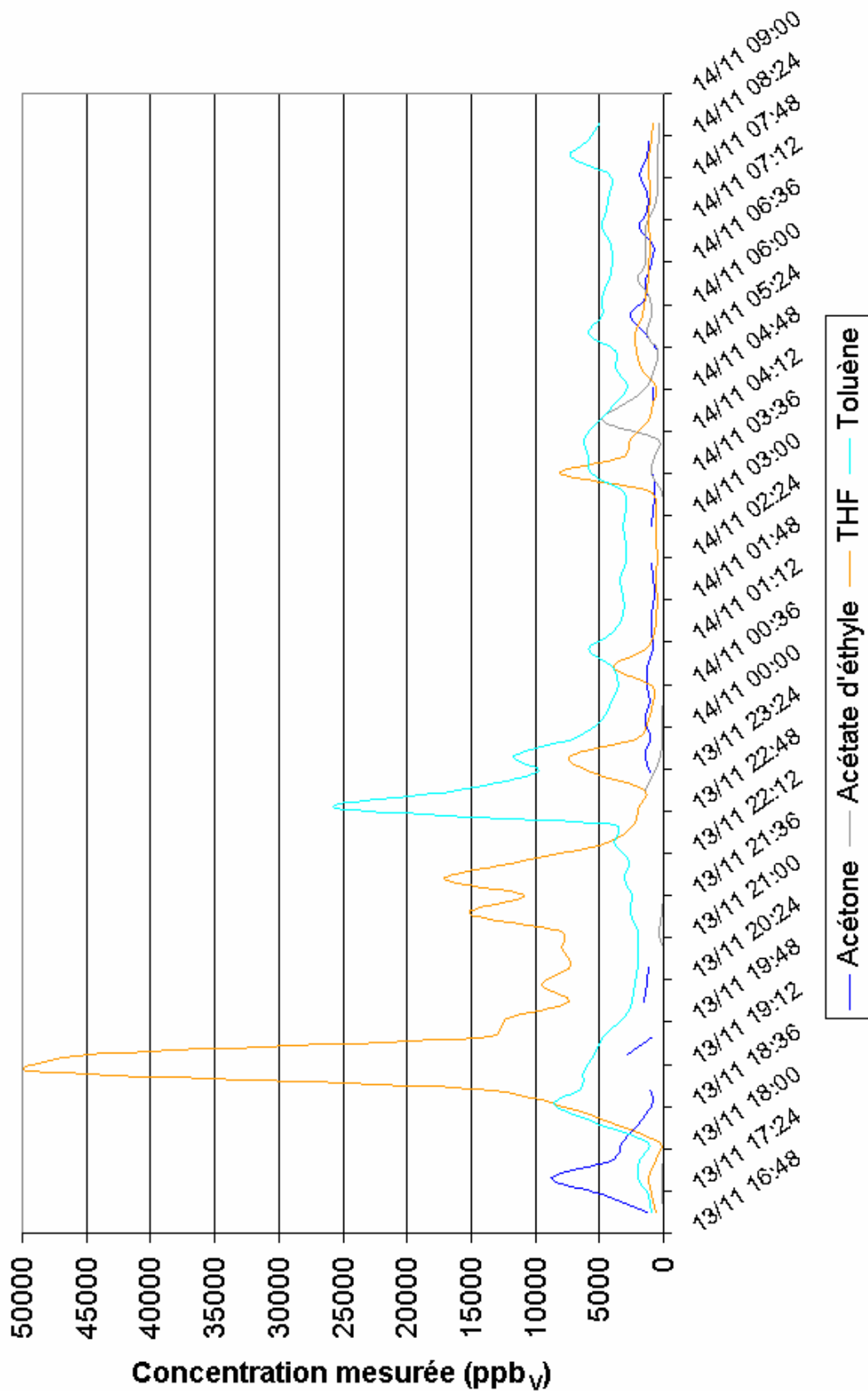
Mode d'ionisation : IE⁺

Energie d'ionisation : 70 eV

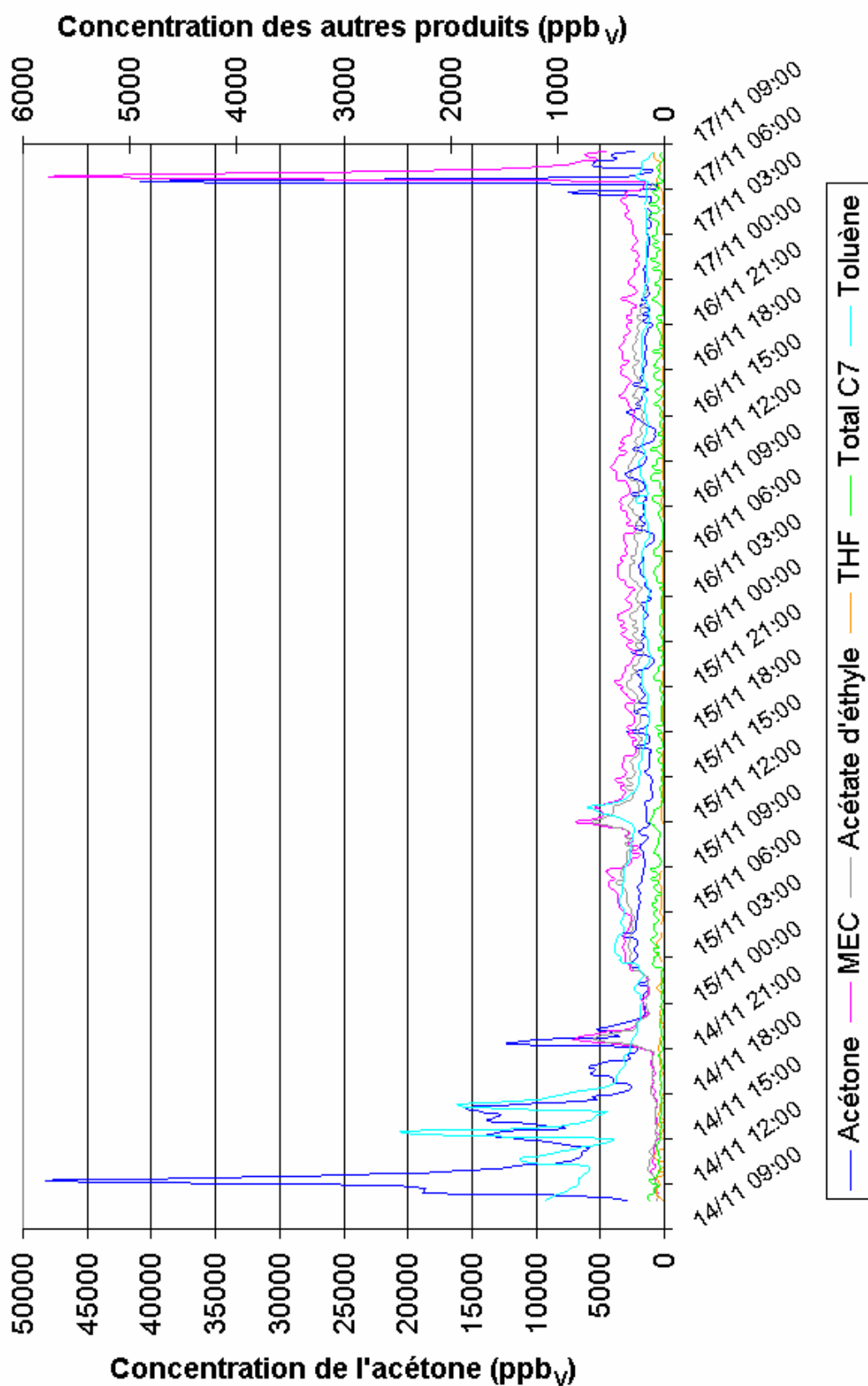
Température de l'analyseur : 150°C

Mode "full scan" : de 5 à 300 uma

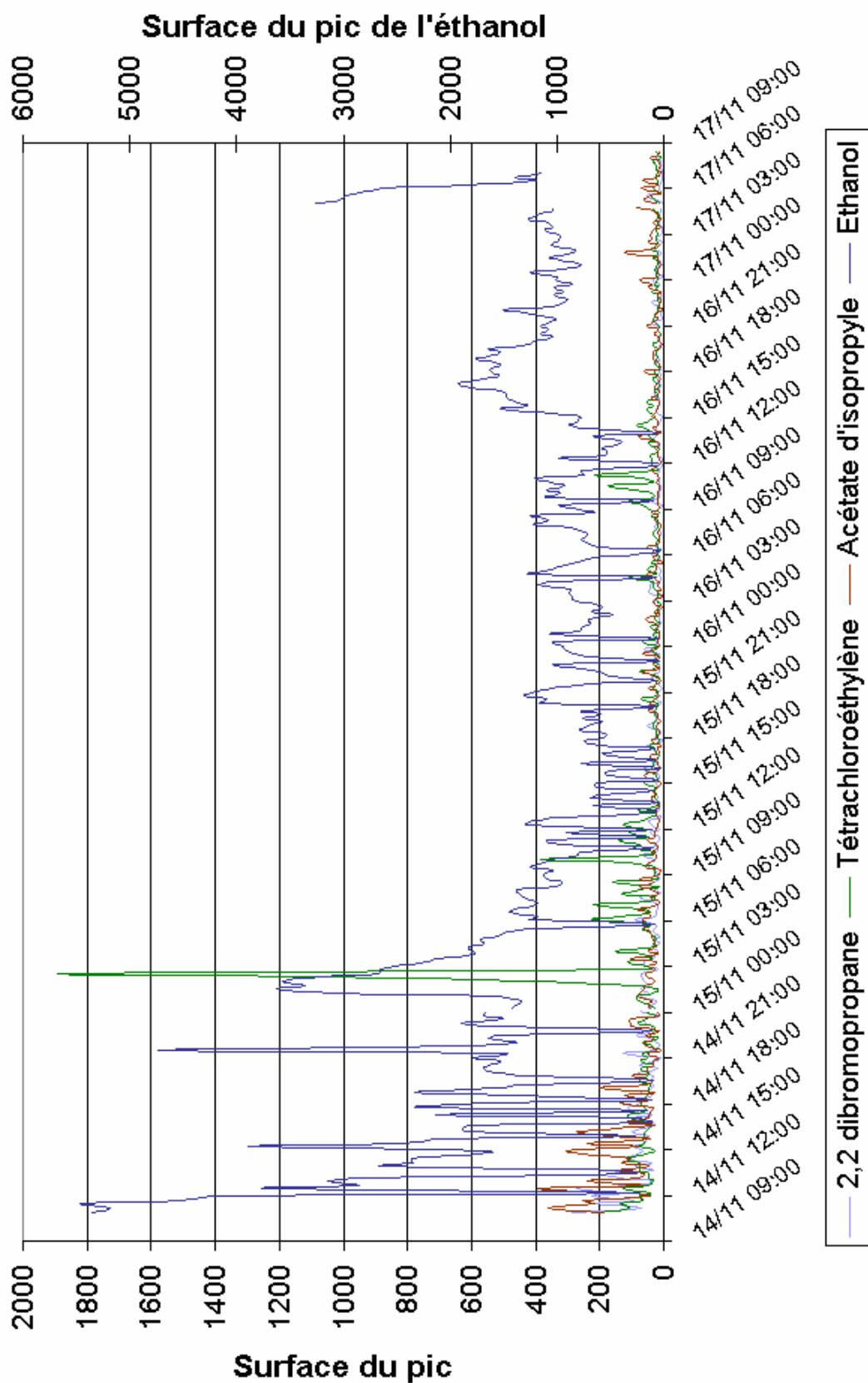
Annexe 14 : distributeur de solvants (produits quantifiés)



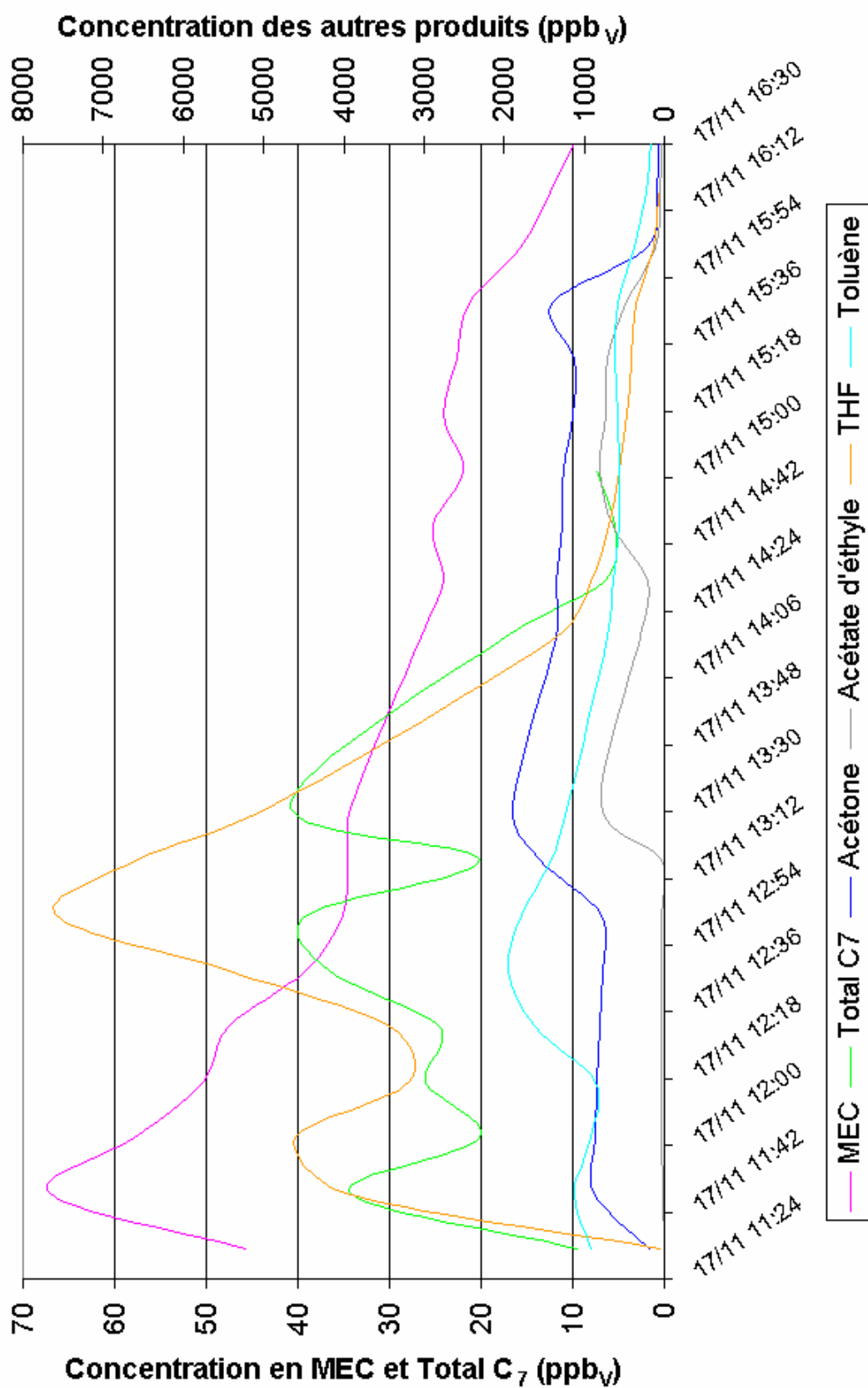
Annexe 15 : réacteur polyvalent (produits quantifiés)



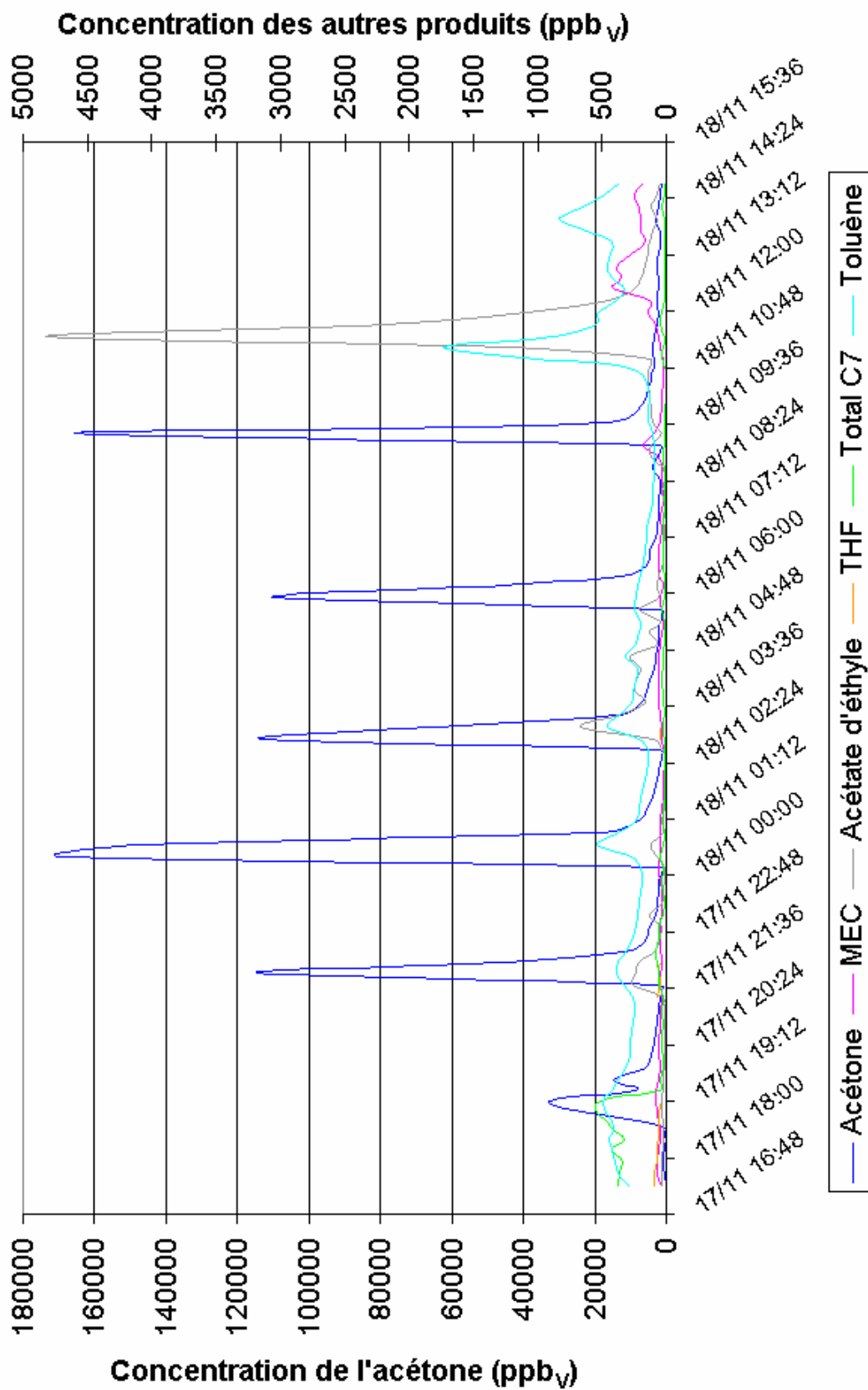
Annexe 16 : réacteur polyvalent (produits non quantifiés)

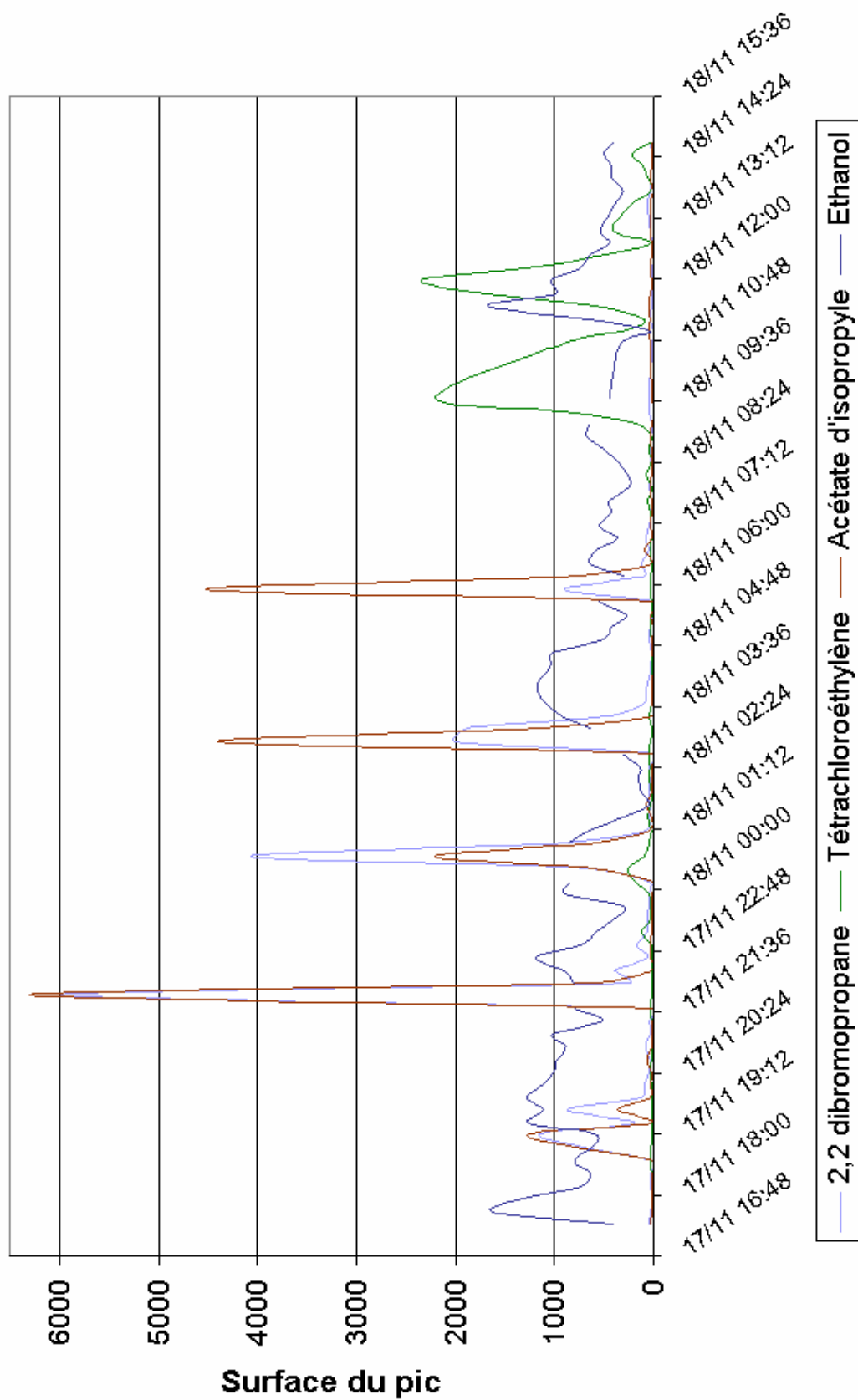


Annexe 17 : réacteur spécial (produits quantifiés)

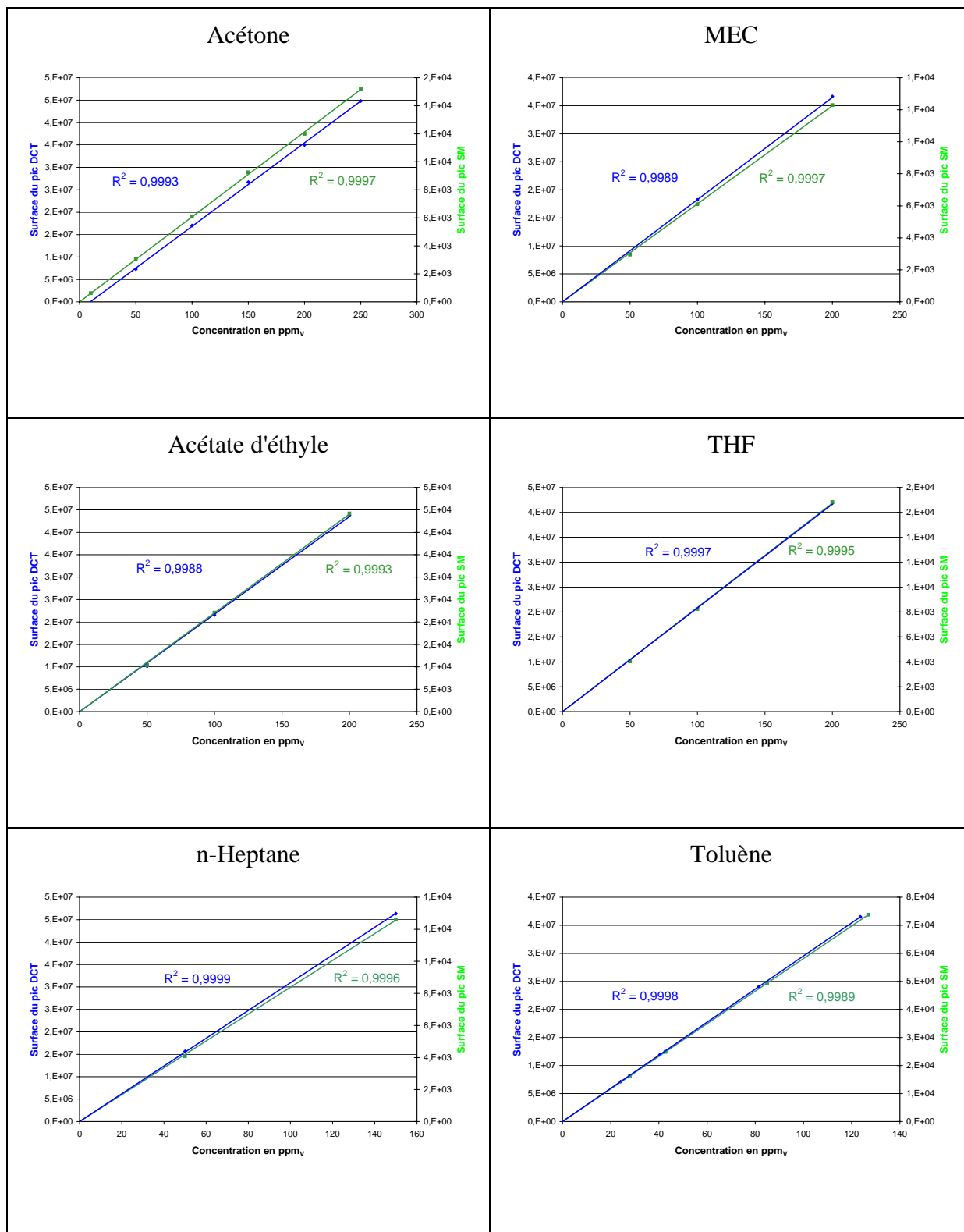


Annexe 18 : esoreuse (produits quantifiés)

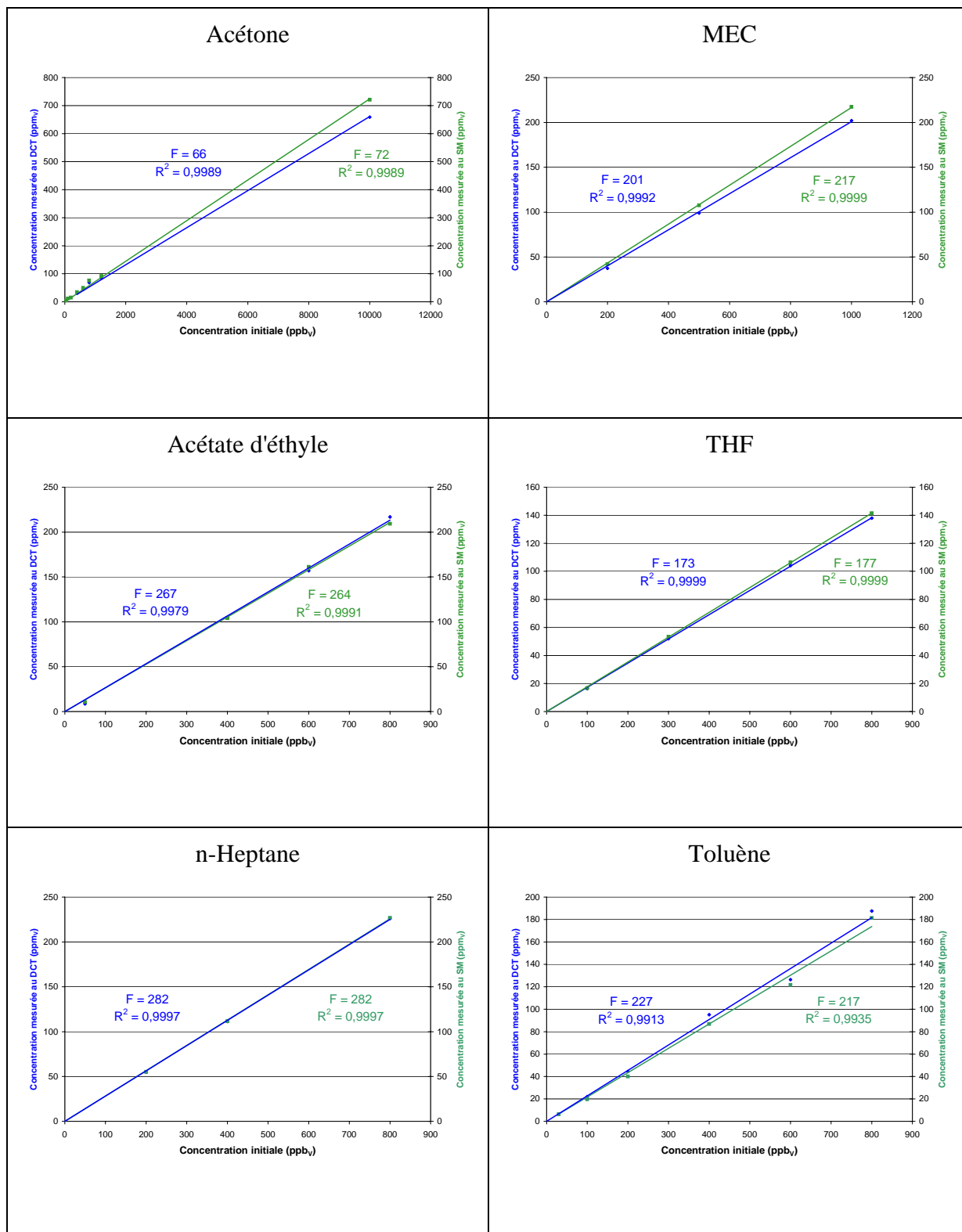


Annexe 19 : essoreuse (produits non quantifiés)

Annexe 20 : calibration des produits sans enrichissement

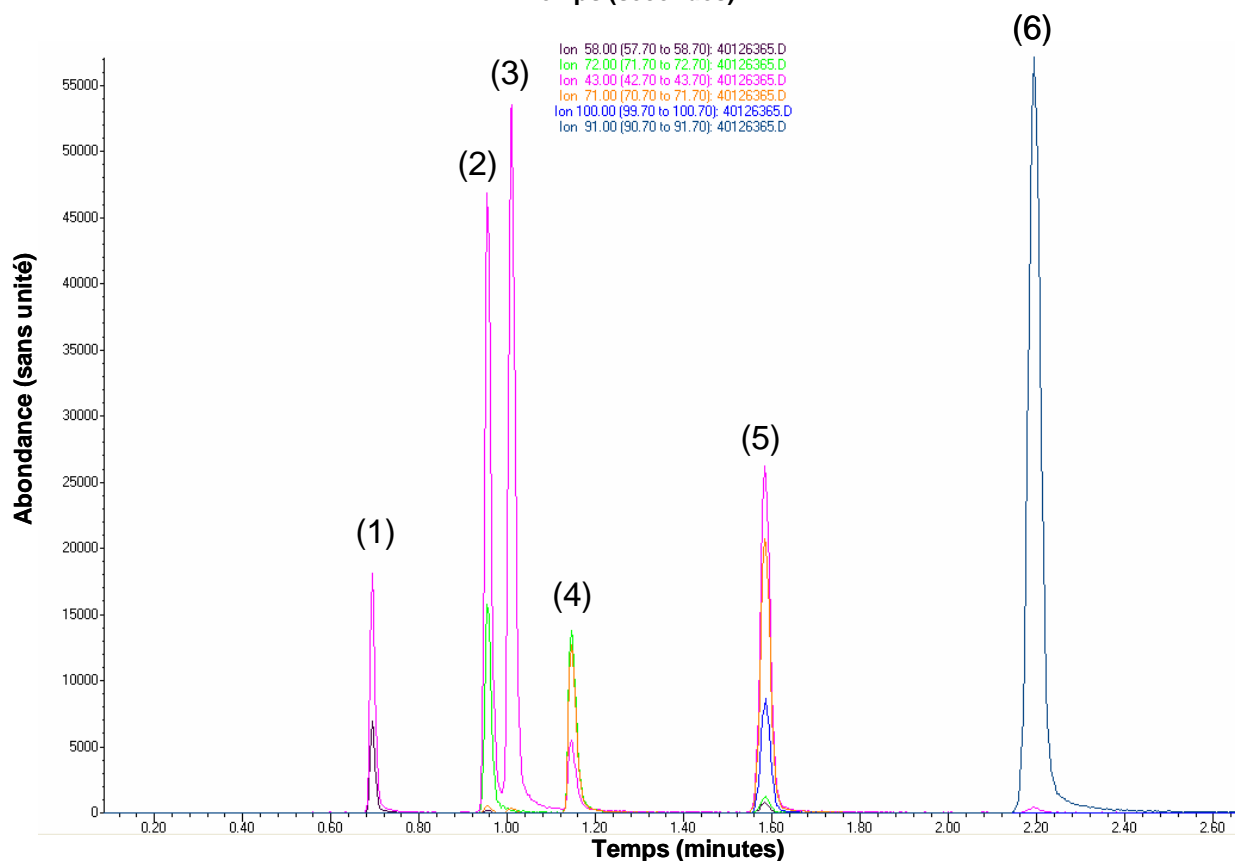
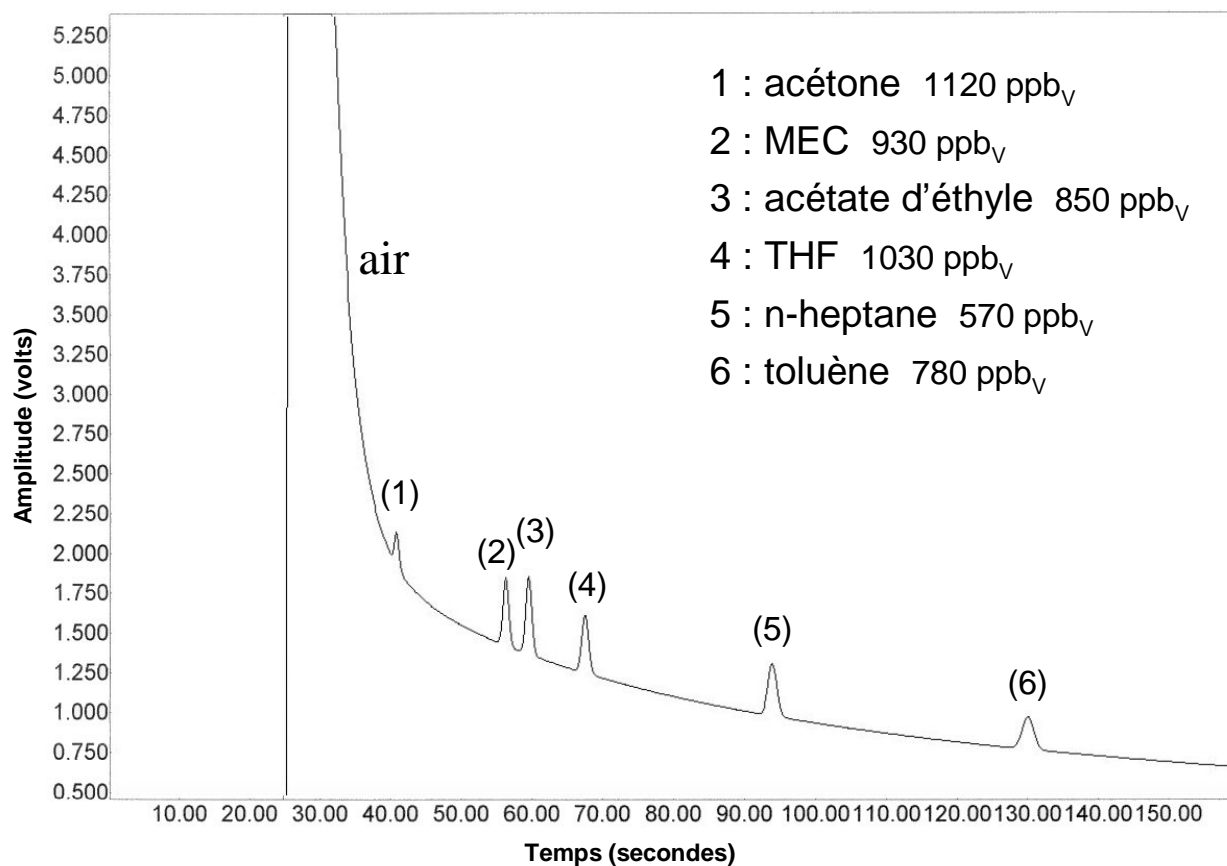


Annexe 21 : détermination des facteurs d'enrichissement



Annexe 22 : résultat type de l'analyseur μ -TD/ μ -CG/SM

Premier chromatogramme (haut) obtenu avec le micro-catharomètre, second chromatogramme (bas) reconstruit à partir des courants d'ions $m/z = 58; 72; 43; 71; 100$ et 91 , obtenu avec le spectromètre de masse



Annexe 23 : conditions expérimentales du couplage

TD/CG/SM

Thermodésorbeur UNITY™ Markes

Mode sans division/sans division

Gaz vecteur hélium

Température de désorption du tube échantillon : 280°C

Durée de désorption : 5 minutes

Débit de désorption : 50 mL.min⁻¹

Nature du piège de refocalisation : mélange Tenax TA™/carbone graphité

Température du piège : 30°C

Température de désorption du piège : 300°C

Vitesse de la montée en température : 300°C/seconde

Durée de désorption : 5 minutes

Chromatographe 6890 GC Agilent

Colonne HP-5MS de nature apolaire (longueur 30 m; diamètre interne 0,25 mm; épaisseur de phase 0,25 µm)

Pression constante en tête de colonne : 76,1 kPa (11,05 psi)

Programmation de température : 30°C pendant 5 minutes; 30-135°C à 6°C/minute; 135-300°C à 15°C/minute

Spectromètre de masse 5973 MSD Agilent

Température de la source : 230°C

Mode d'ionisation : IE⁺

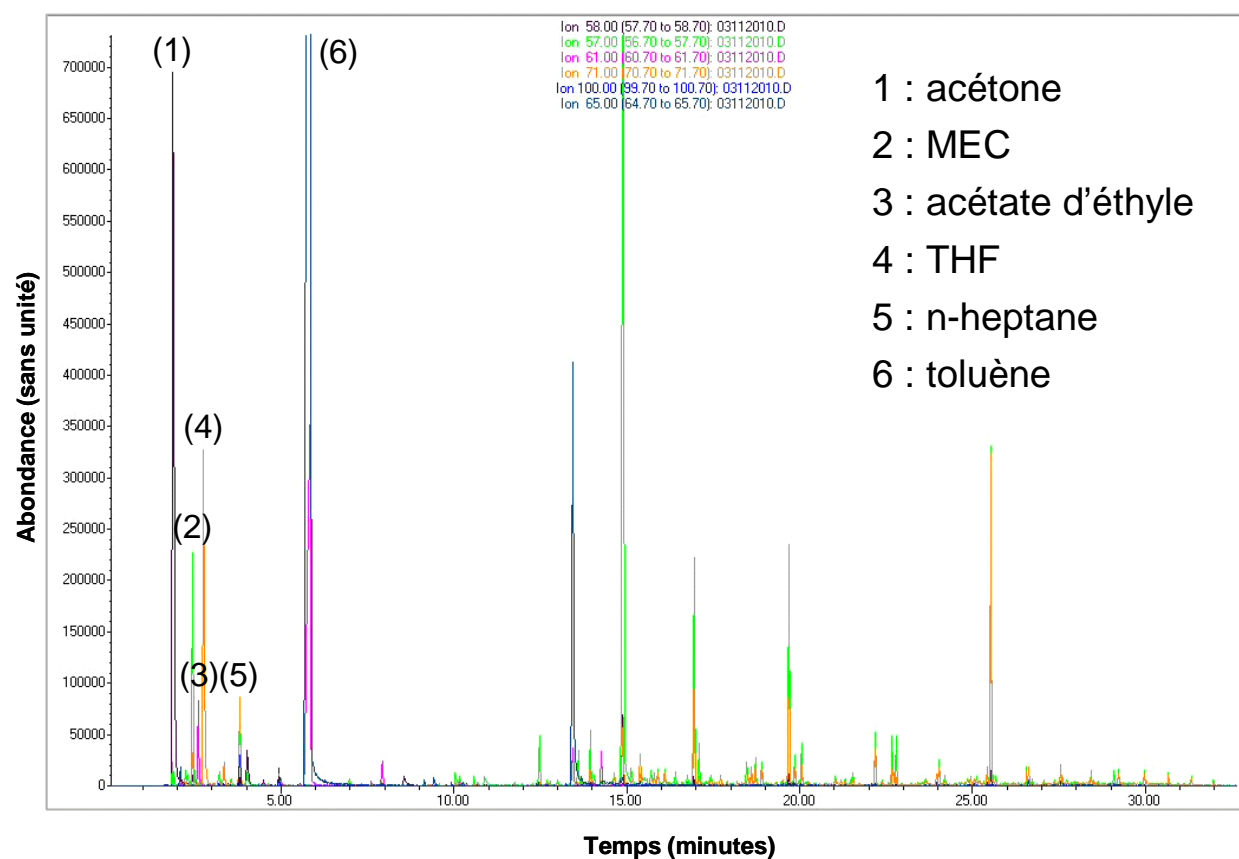
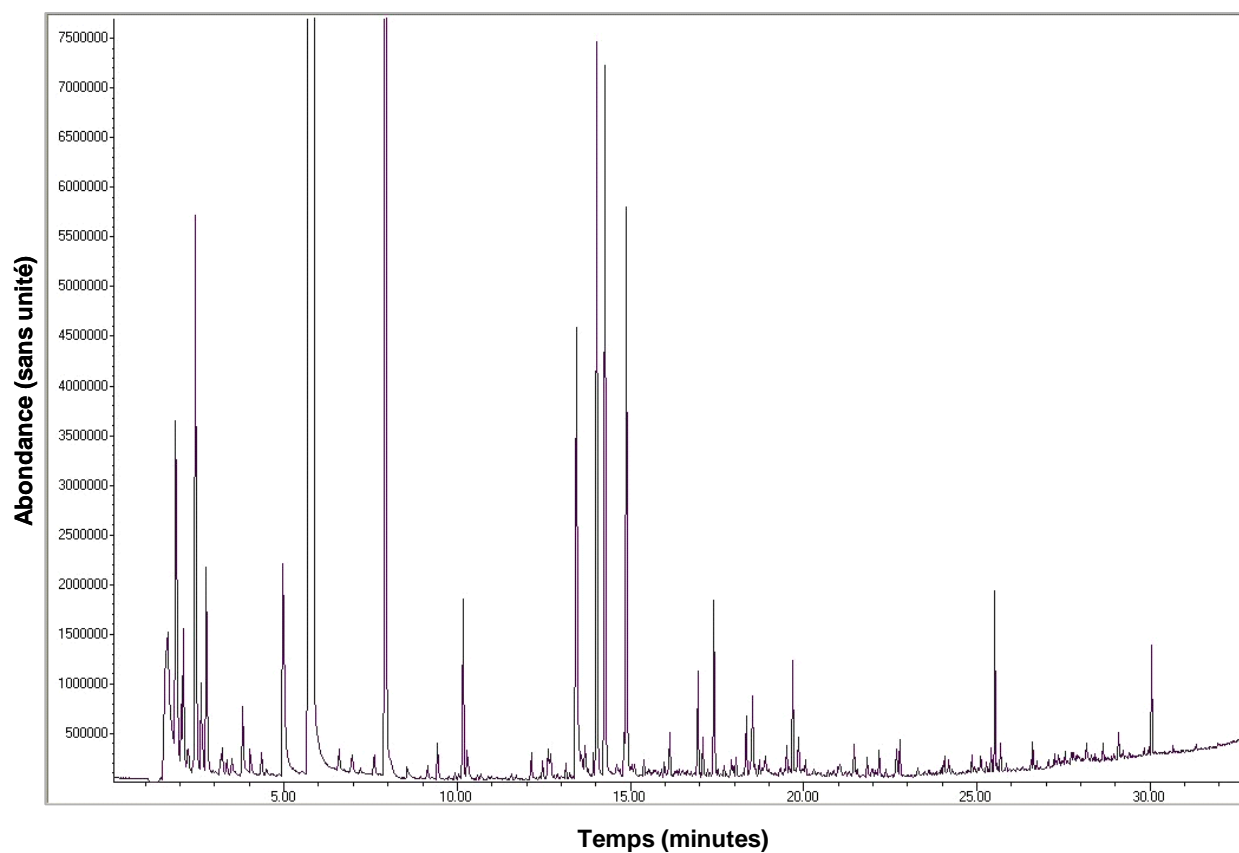
Energie d'ionisation : 70 eV

Température de l'analyseur : 150°C

Mode "full scan" : de 5 à 300 uma

Annexe 24 : résultat type de l'analyseur TD/CG/SM

Courant ionique total en fonction du temps (haut); chromatogramme reconstruit à partir des courants d'ions m/z = 58; 57; 61; 71; 100 et 65 (bas)



RESUMÉ EN FRANCAIS

Les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle central dans la pollution atmosphérique photochimique. Le suivi de ces produits dans l'air est devenu une nécessité, en raison de leur nocivité.

Actuellement, les méthodes classiques d'analyse de l'air présentent certains inconvénients. Les instruments sont trop spécifiques ou bien la technique consiste à piéger les polluants et retourner ensuite l'échantillon au laboratoire pour l'analyse.

La thèse a pour thème la mise au point d'une technique analytique *in situ*, offrant de nouvelles perspectives pour l'analyse de l'air. L'analyseur transportable développé résulte du couplage d'un thermodésorbeur (m-TD), d'un micro-chromatographe (m-CG) et d'un spectromètre de masse (SM).

L'instrument permet, en quelques minutes, de conduire l'analyse qualitative et quantitative d'une très large gamme de COV à l'état de traces.

Un exemple d'application de l'analyseur sur site concerne la caractérisation dans le temps d'atmosphères de travail.

TITRE EN ANGLAIS

Development of a transportable gas analyzer : thermal desorber / micro gas chromatograph / mass spectrometer coupling (m-TD / m-GC / MS) –
Application to on-line analysis of volatile organic compounds at traces level

RESUMÉ EN ANGLAIS

Volatile organic compounds (VOC) play a central part in the photochemical pollution of the atmosphere. Monitoring of these products in air became a need, because of their toxicity.

Currently, traditional analytical methods of air have drawbacks. Instruments are too specific or the technique consists in trapping pollutants and then to turn over the sample to the laboratory for analysis.

The subject of the thesis is the development of an on-site analytical technique, offering new prospects for air analysis. The developed transportable analyzer results from the coupling of a thermal desorber (m-TD), a micro gas chromatograph (m-GC) and a mass spectrometer (MS).

The instrument makes it possible, in a few minutes, to perform qualitative and quantitative analysis of a very broad range of VOC at traces level.

An example of on-site application of the analyzer relates to the monitoring of working atmospheres.

DISCIPLINE

Ecole Doctorale de Chimie spécialité : Chimie

MOTS-CLÉS

micro-chromatographie – spectrométrie de masse – couplage – interface – préconcentration en ligne – analyse de gaz – analyse sur site – contrôle de l'air – COV

INTITULÉ ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE :

Service Central d'Analyse – CNRS USR 059
Chemin du canal – BP 22 – 69390 VERNAISON – FRANCE